

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

65. Jahrgang · Nr. 8 · Seite 201-224 · 21. April 1953

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Wasserlösliche grenzflächenaktive Stoffe

Wasch-, Netz- und Emulgiermittel

Von Dr. WALTER KLING, Henkel & Cie., Düsseldorf

Als wasserlösliche grenzflächenaktive Verbindungen haben in den letzten 25 Jahren neben den altbekannten Seifen die sog. „synthetischen Waschmittel“ große technische Bedeutung erlangt. Nach einer kurzen Abgrenzung des Gebietes werden die wichtigsten Gruppen nach Zusammensetzung und Eigenschaften gekennzeichnet. Schließlich wird an Hand der amerikanischen Produktionszahlen die wirtschaftliche Entwicklung dieses neuen Zweiges der chemischen Industrie aufgezeigt.

Ein neuer Zweig der chemischen Industrie, der trotz seiner großen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung selbst manchen Chemikern fremd ist und noch nicht einmal einen kurzen und treffenden deutschen Namen besitzt, ist gewiß eine Merkwürdigkeit.

Zur Abgrenzung des Gebietes

In der amerikanischen und englischen Literatur findet man immer mehr Veröffentlichungen über „Surface Active Agents“ oder — nicht eben schön abgekürzt — „Surfactants“. Damit wird ein Gebiet bezeichnet, das wir in Deutschland den Gepflogenheiten der Patentliteratur folgend meist nach dem Verwendungszweck als Wasch-, Netz- und Emulgiermittel zusammenfassen. Die alte deutsche Benennung hat den Vorteil, daß sie gleich eine praktische Vorstellung vermittelt. Sie stellt aber Begriffe nebeneinander, die sich zum Teil überschneiden. So kann man sagen, daß alle Waschmittel Netzmittel und Emulgiermittel sind, nicht aber das umgekehrte. Außerdem ist der Verwendungszweck der zugehörigen Produkte mit Waschen, Netzen und Emulgieren keineswegs erschöpfend gekennzeichnet. Erinnert sei zum Beispiel an die zusätzlichen Funktionen des Schäumens, Solubilisierens und Demulgierens. Leider ist aber auch die neuere amerikanische Bezeichnung „Oberflächenaktive Stoffe“ nicht sehr glücklich. Sie ist gleichzeitig zu eng und zu weit. Zu eng ist sie insofern, als die hierher gehörigen Verbindungen nicht nur in Oberflächen, d. h. in Grenzflächen gasförmig/flüssig aktiv sind, sondern in Grenzflächen ganz allgemein. Es ist aus diesem Grunde besser, von grenzflächenaktiven Stoffen statt von oberflächenaktiven Stoffen zu sprechen. Zu weit ist die amerikanische Bezeichnung deshalb, weil sie in der allgemeinen Fassung eigentlich alle unsymmetrisch gebauten polaren Verbindungen, wie Alkohole, Carbonsäuren, Nitrile usw., mit umfaßt. Aus rein praktischen Gründen ist es daher üblich geworden, das Thema auf wasserlösliche Stoffe dieser Art und damit auf die Grenzflächen wäßrige Phase/Gas z. B. Luft, wäßrige Phase/zweite flüssige Phase z. B. Öl und wäßrige Phase/feste Phase z. B. Faser oder Schmutz, zu beschränken.

Entsprechend dieser Abgrenzung sollen im folgenden nur wasserlösliche grenzflächenaktive Substanzen behandelt werden. Hierher gehören neben den altbekannten, rein empirisch gefundenen Seifen viele Stoffe, die in den Jahren von etwa 1928 bis 1943 wegen ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften eigens entwickelt und synthetisch aufgebaut wurden. Diese bezeichnet man sehr oft auch als „synthetische Waschmittel“, „Synthetic Detergents“ oder abgekürzt „Syndets“. Es wurde bereits erwähnt, daß diese Bezeichnung zu eng ist insofern, als sie reine Netzmittel, Schaummittel usw. nicht mit erfaßt. Ein kurzer und doch treffender Sammelname für die wasserlöslichen grenzflächenaktiven Verbindungen bleibt somit noch zu finden.

Definition der Grenzflächenaktivität

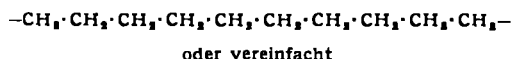
Allgemein ist eine wasserlösliche grenzflächenaktive Verbindung charakterisiert:

- 1) durch eine unsymmetrisch gebaute, polare Molekel, deren langgestreckte, wasserabstoßende oder hydrophobe Kohlenwasserstoff-Kette am einen Ende eine Gruppe trägt, welche den hydrophoben Charakter nicht verändert und am anderen Ende eine oder mehrere wasserlöslichmachende, hydrophile Gruppen.
- 2) durch eine bevorzugte orientierte Adsorption in den Grenzflächen, welche die wäßrige Lösung mit anderen Phasen bildet.
- 3) dadurch, daß sie infolge dieser Adsorption die Eigenschaften der Grenzflächen wesentlich verändert, wobei im allgemeinen die starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung am sinfälligen ist¹⁾.

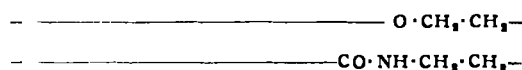
Bau der grenzflächenaktiven Molekel*)

a) Grundkette

Wie erwähnt, besteht die Molekel der wasserlöslichen, grenzflächenaktiven Stoffe zunächst aus einem langgestreckten Grundkörper oder einer Kette. Als solche dient im einfachsten Falle ein aliphatischer, normaler, unverzweigter Kohlenwasserstoff-Rest mit etwa 8 bis 16 Kohlenstoff-Atomen:



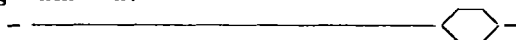
Diese Kette kann durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein:



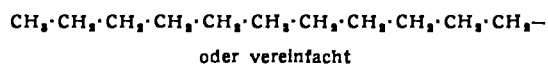
*) Anmerkung der Redaktion: Zur Vereinfachung der teilweise komplizierten Formeln sind die Natriumsalze der Alkylschwefelsäureester in diesem Aufsatz statt mit $-\text{OSO}_3\text{Na}$ mit SO_3Na dargestellt, und in den organischen Ammoniumsalzen wird das Anion durch einfachen Bindestrich an den Oniumstickstoff gebunden.

¹⁾ Bezüglich der physikochemischen Wirkungen von Waschmitteln vgl. W. Kling, diese Ztschr. 62, 303 [1950].

Außerdem kann sie Verzweigungen oder aromatische Ringe enthalten:



Als Abschluß des hydrophoben Endes enthalten alle heute üblichen Produkte die unveränderte CH_3 -Gruppe der Kohlenwasserstoffkette:

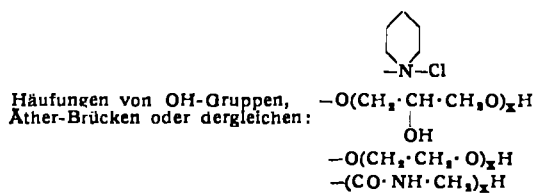


b) Wasserlöslichmachende hydrophile Gruppe

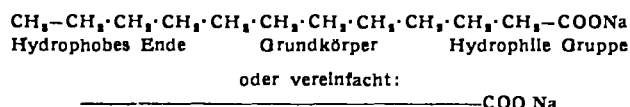
Als wasserlöslichmachende Gruppen sind wichtig geworden:

Saure Gruppen, vorzugsweise
neutralisiert, z. B.: $-\text{COONa}$
 $-\text{SO}_3\text{Na}$
 $-\text{SO}_3\text{Na}$

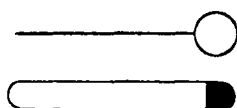
Basische Gruppen, neutralisiert, z. B.: $-\text{NH}_4^+ \cdot \text{HCl}$



Die ganze grenzflächenaktive Molekel sieht dann im einfachsten Falle der normalen Seife wie folgt aus:



Als Symbole dafür findet man auch die folgenden Zeichen, bei denen der Kreis bzw. das schwarze Ende die hydrophile Gruppe bedeutet:



Einteilung der wasserlöslichen grenzflächenaktiven Verbindungen

Das wichtigste Einteilungsprinzip liefert die Ionogenität der Produkte. Je nachdem, ob die wasserlöslichmachende Gruppe sauer, basisch oder keines von beiden ist, wird der eigentliche Waschmittelrest beim Lösen in Wasser zum Anion oder zum Kation oder es findet überhaupt keine Bildung von Ionen statt. Danach unterscheidet man heute ganz allgemein anionaktive, kationaktive und nichtionogene Produkte.

Beispiele:	Waschmittelrest	Gegenion	Ionogenität
Seife	$-\text{COO}$	Na^+	anionaktiv
Alkylpyridiniumchlorid		Cl^-	kationaktiv
Polyäthylenäther	$-\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_x\text{H}$		nichtionogen

Dieses Einteilungsprinzip hat sich heute allgemein durchgesetzt. Es hat seine Berechtigung darin, daß sich anionaktive und kationaktive Produkte — trotzdem sie beide grenzflächenaktiv sind — waschtechnisch entgegengesetzt verhalten, wie erstmalig E. Götte³⁾ gezeigt hat. Wegen

³⁾ E. Götte, Kolloid-Z. 64, 222, 327 und 331 [1933].

ihrer entgegengesetzten Ladung können kationaktive Produkte eine negative Waschwirkung ergeben; sie werden daher manchmal auch als Invertseifen bezeichnet. Nichtionogene Produkte besitzen ein ausgeprägtes positives Waschvermögen. Dieses hat man früher damit zu erklären versucht, daß sich diese Produkte Hydroxylionen vom Wasser ausleihen und dadurch sozusagen anionaktiv werden. Neuere analytische Untersuchungen von B. Wurzschnitt³⁾ sowie elektrophoretische Messungen von W. Kling und H. Lange⁴⁾ haben aber überraschenderweise ergeben, daß den nichtionogenen Polyglykoläthern ein leicht kationaktiver Charakter zukommt. Eine Klärung der Vorgänge beim Waschen mit diesen Produkten steht noch aus.

Außerdem hat man versucht, die grenzflächenaktiven Verbindungen nach der Art der Ketten einzuteilen. Man kann unterscheiden zwischen einer rein aliphatischen und einer aliphatisch/cyclischen Grundkette. Auch brauchbare Verbindungen auf rein aromatischer Basis sind bekannt geworden. Die Kette kann außerdem gerade oder leicht verzweigt sein. Im allgemeinen sind Produkte mit gerader Kette wertvoller. Durch eine stärkere Verzweigung wird das Waschvermögen gedrückt, während das Netzvermögen noch sehr gut sein kann. Eine leichte Verzweigung kann jedoch noch wertvoll sein. So zeigen zum Beispiel die in α -Stellung methylierten Alkohole, welche man aus der Oxosynthese erhält, in Form ihrer Sulfate ein gutes Waschvermögen bei verbesserter Löslichkeit gegenüber den nichtverzweigten Isomeren.

Weiter kann man nach der Zahl der wasserlöslichmachenden Gruppen einteilen. Brauchbare Waschmittel haben allerdings im allgemeinen nur eine wasserlöslichmachende Gruppe; zwei solche Gruppen stören den polaren Charakter der Molekel. Für Spezialgebiete, z. B. in der Appretur, in der Färberei, in der Lederherstellung usw., können jedoch auch Produkte mit zwei wasserlöslichmachenden Gruppen interessant sein, wie die üblichen sulfonierten Öle. Auch die Stellung der hydrophilen Gruppe ist wichtig. Der polare Charakter der Molekel kommt naturgemäß bei Endständigkeit am stärksten zum Ausdruck. Produkte mit mittelständiger hydrophiler Gruppe können noch gute Netzmittel sein. Das Waschvermögen ist bei einem derartigen Aufbau aber weniger ausgeprägt. Weiter kann man unterscheiden je nachdem, ob die hydrophile Gruppe in der eigentlichen Kette oder in der über Heteroatome angehängten Kettenverlängerung sitzt; man spricht dann von einer internen oder von einer externen Stellung. Endlich spielt auch die Art der wasserlöslichmachenden Gruppe selbst eine Rolle — abgesehen von ihrem sauren oder basischen Charakter —, ebenso auch die Art der Neutralisation. Bei den Beispielen sind der Einfachheit halber stets die Na-Salze angeführt. In der Praxis können K-Salze, NH_4 -Salze oder auch Salze von organischen Basen vorliegen und graduelle Vorteile besitzen.

Übersicht über die wasserlöslichen grenzflächenaktiven Stoffe

Bei den geschilderten Variationsmöglichkeiten im Aufbau ist eine Unzahl von wasserlöslichen grenzflächenaktiven Stoffen denkbar. Tatsächlich sind auch schon sehr viele derartige Verbindungen hergestellt und für diesen oder jenen Verwendungszweck vorgeschlagen worden; beinahe ebenso viele sind umgehend wieder verschwunden. Bezüglich Einzelheiten kann hier nur auf die vorhandenen umfangreicheren Darstellungen des Gebietes verwiesen

³⁾ B. Wurzschnitt, Z. analyt. Chem. 130, 105 [1950].

⁴⁾ W. Kling u. H. Lange, Kolloid-Z. 127, 19 [1952].

werden⁵⁾). Sonstige Literatur wird hier nur soweit berücksichtigt, als sie dem Leser hilft, sich über eine bestimmte Frage oder eine bestimmte Gruppe von Produkten schnell näher zu orientieren.

Um trotzdem einen gewissen Überblick über das Gesamtgebiet zu geben, wird in Tabelle 1 (siehe S. 204) versucht, diejenigen Gruppen von wasserlöslichen grenzflächenaktiven Verbindungen nach den geschilderten Einteilungsprinzipien geordnet zusammenzustellen, welche wenigstens eine gewisse praktische oder aber eine grundsätzliche theoretische Bedeutung erlangt haben. Diese Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten hat den Nachteil, daß die historische Entwicklung nicht zum Ausdruck kommt. Deshalb bringt Tabelle 2 (siehe S. 205) eine Zusammenstellung der technisch wichtigsten Gruppen chronologisch geordnet. Sie nennt außerdem zu jeder Gruppe den ältesten, dafür charakteristisch gewordenen Markennamen. Eine darüber hinausgehende Aufzählung wird absichtlich vermieden, da derartige Listen schneller veralten, als sie zusammengestellt und gedruckt werden können⁶⁾.

Endlich werden im folgenden Abschnitt die wichtigeren Gruppen noch etwas näher gekennzeichnet. Die Gruppen sind entsprechend der Systematik von Tabelle 1 numeriert. Dies soll das Zurechtfinden erleichtern, um so mehr als die Nomenklatur in vielen Fällen noch unklar ist und oft Bezeichnungen verwendet werden, die chemisch nicht korrekt sind, während umgekehrt die chemisch korrekten Bezeichnungen sich heute noch nicht durchgesetzt haben⁷⁾.

Die wichtigsten Gruppen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Verbindungen

(1) Anionaktive Verbindungen

Seifen (1111)

Es wird angenommen, daß schon die Ägypter und Phönizier die Seifenherstellung gekannt haben. *Plinius* der Ältere berichtet, daß die Gallier aus Talg und Holzasche eine Haarpomade und Salbe zubereiteten. Eine Verwendung als Waschmittel setzte erst wesentlich später ein; sehr anschaulich schildert diese Entwicklung *G. Schaefer*⁸⁾. Die normalen Seifen bilden auch heute noch die wichtigste Gruppe von wasserlöslichen grenzflächenaktiven Verbindungen. Hauptvorteile sind die einfache und daher billige Herstellung sowie das hohe Wasch- und Schmutztrage-

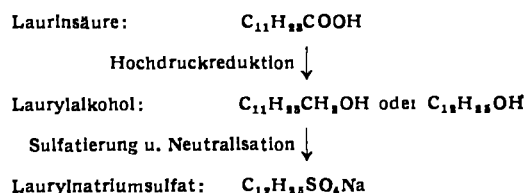
vermögen, Nachteile die Alkalität sowie die Säure- und Härteempfindlichkeit der Lösungen.

Die technischen Seifen sind Gemische der Natriumsalze — seltener der Kaliumsalze — von Fettsäuren. Als wichtigste wären zu erwähnen:

Laurinsaures Natrium:	$C_{11}H_{23}COONa$
Myristinsaures Natrium:	$C_{13}H_{27}COONa$
Palmitinsaures Natrium:	$C_{15}H_{31}COONa$
Stearinsaures Natrium:	$C_{17}H_{35}COONa$
Ölsaures Natrium:	$C_{17}H_{33}COONa$

Alkylsulfate, primäre (1112)

Mit den früher meist „Fettalkoholsulfonate“ genannten primären Alkylsulfaten schließt an die Seifen eine weitere wichtige Gruppe von Waschmitteln an. Sie werden durch Sulfatierung von Fettalkoholen erhalten. Diese werden entweder durch Spaltung von bestimmten Wachsen oder aber durch Hochdruckhydrierung von natürlichen oder synthetischen Fettsäuren bzw. deren Estern hergestellt:



Die technischen Produkte stellen wieder Gemische von verschiedenen Homologen dar. Als wichtigste wären zu nennen:

Laurylnatriumsulfat:	$C_{11}H_{23}SO_4Na$
Myristylnatriumsulfat:	$C_{13}H_{27}SO_4Na$
Cetylnatriumsulfat:	$C_{15}H_{31}SO_4Na$
Stearylnatriumsulfat:	$C_{17}H_{35}SO_4Na$
Oleylnatriumsulfat:	$C_{17}H_{33}SO_4Na$

Die praktische Bedeutung der primären Alkylsulfate wurde von *H. Bertsch* und seinen Mitarbeitern erkannt, vgl. DRPP. 640997 und 659277, beide vom 31. 3. 1928, der Böhme Fettchemie. Als erste Produkte einer bewußten Synthese, welche ausgesprochenen Waschmittelcharakter zeigten, erregten die primären Alkylsulfate, als sie 1928 erstmalig im Handel erschienen, erhebliches Aufsehen. Ihre Haupteigenschaften sind neben dem guten Waschvermögen neutrale Reaktion sowie ausreichende Härte- und Säurebeständigkeit. Als Handelsprodukte für die Textilveredlung sollen die „Gardinole“ (Warenzeichen, W. Z.) und als Feinwaschmittel „Fewa“ (W. Z.) der Böhme Fettchemie genannt werden. Um die großtechnische Herstellung der als Ausgangsmaterial benötigten Fettalkohole haben sich die Deutschen Hydrierwerke unter der Führung von *W. Schrauth* große Verdienste erworben.

Primäre Alkylsulfonate (1113)

Primäre Alkylsulfonate, welche nach Tabelle 1 anschließen, haben keine größere Verbreitung gefunden. Sie sind wider Erwarten schlechter löslich und härteempfindlicher als die entsprechenden Sulfate, außerdem umständlicher herzustellen.

Sekundäre Alkylsulfate (1114)

Sekundäre Alkylsulfate haben wegen ihres hohen Netzvermögens eine gewisse praktische Bedeutung als Textilhilfsmittel erlangt. Sie können auf verschiedenen Wegen gewonnen werden.

⁵⁾ Als einschlägige Bücher sind in erster Linie zu nennen: *A. Chwala*: Textilhilfsmittel, Wien 1939; *A. M. Schwartz u. J. W. Perry*: Surface Active Agents, New York 1949; *J. L. Moilliet u. Collie*: Surface Activity, London 1951, ferner *C. B. F. Young u. K. W. Coons*: Surface Active Agents, Brooklyn 1945. Aus Zeitschriften wären u. a. folgende Veröffentlichungen neueren Datums, die das Gesamtgebiet behandeln, zu erwähnen: *A. Chwala*, Textil-Rundschau 2, Heft 5 [1947]; *W. Kling*, Melland-Textilber. 29, 275 [1948]; *G. Schwen*, ebenda 30, 351 [1949]; *C. Schöller*, Textil-Rundschau 5, Heft 3 [1950]; *W. Hagg*, Fette u. Seifen 52, 165 [1950]; *P. Baumann u. J. Amende*, ebenda 52, 517 [1950]; *H. Stüpel*, Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 182, 233 u. 256 [1951], sowie *K. Götz*, Melland-Textilber. 33, 51 u. 142 [1952].

⁶⁾ Einen gewissen Überblick über die Handelsprodukte der Vorkriegszeit gab *J. Hetzer*: Textilhilfsmittel-Tabellen, 2. Aufl., Berlin 1938. Einen Versuch, die Nachkriegsprodukte in ähnlicher Weise zu behandeln, stellt *H. Jansen*: Textilhilfsmittel, 2. Aufl., Krefeld 1952, dar. Ein Katalog der Wasch- und Netzmittel wird demnächst vom Gesamtverband der deutschen Textilveredlungsindustrie gemeinsam mit dem Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel- und Gerbstoffindustrie herausgegeben werden.

Für USA veröffentlicht die American Association of Textile Chemists & Colourists in ihrem Jahrbuch einflermaßen brauchbare und laufend ergänzte Listen der einschlägigen Handelsprodukte. Ähnliche Zusammenstellungen enthalten: *H. R. Mauersberger*: Textile Chemical Specialty Guide New York 1946, ferner *J. W. McCutcheon*: Synthetic Detergents, New York 1950. Vorzugsweise englische Produkte werden besprochen in *A. J. Hall*: Modern Textile Auxiliaries, London 1952. Eine Übersicht über französische Handelsprodukte vermittelt *J. P. Sisley*: Index des Huiles Sulfonées & Detergents Modernes, Paris 1949.

⁷⁾ Vgl. dazu *A. Hintermaier*, diese Ztschr. 60, 158 [1948].

⁸⁾ *G. Schaefer*, Ciba-Rundschau 60, 2186 [1943].

Zunächst ist es möglich, durch Ketonisieren von kurzkettigen Fettsäuren und anschließende Reduktion höhere sekundäre Alkohole herzustellen, welche dann sulfatiert werden können. Hierher gehören das DRP. 580139 vom 15. 11. 1931 der Böhme Fettchemie, Erfinder H. Prückner, und das EP. 477499 vom 1. 3. 1937 der I.G.-Farbenindustrie, welche letzteres auch die Verwendung von Säuren aus der Paraffinoxydation beschreibt. Ein einschlägiges Handelsprodukt war „Arosin SK“ (W. Z.) der

Böhme Fettchemie. Die Reaktion verläuft etwa wie folgt:

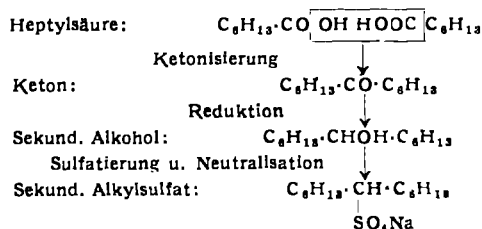
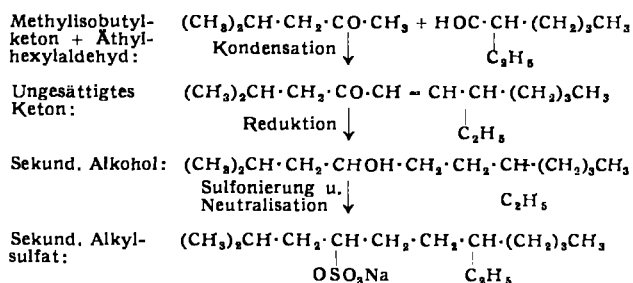


Tabelle 1. Wasserlösliche grenzflächenaktive Verbindungen — Übersicht

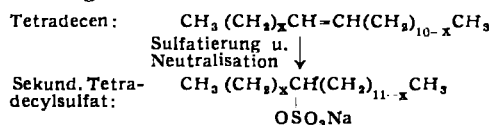
(Es bedeutet — eine längere, — eine kürzere aliphatische Kette)

(1) anionaktive Produkte			
(11) rein aliphatische	(12) aliphatisch-cyclische	(13) rein cyclische	
<p>(111) reine C-Ketten</p> <p>eine hydrophile Gruppe endständig:</p> <p>(1111) —COONa Seifen</p> <p>(1112) —SO₃Na primäre Alkylsulfate</p> <p>(1113) —SO₃Na primäre Alkylsulfonate</p> <p>eine hydrophile Gruppe mittelständig:</p> <p>(1114) —SO₃Na sekundäre Alkylsulfate</p> <p>(1115) —SO₃Na sekundäre Alkylsulfonate</p> <p>mehrere hydrophile Gruppen:</p> <p>(1116) —COONa Sulfatierte Fettsäuren</p> <p>(1117) —SO₃Na Alkyldisulfonate</p>	<p>(112) Ketten mit Heteroatomen</p> <p>eine hydrophile Gruppe endständig:</p> <p>(1121) —CO NH—COONa abgewandelte Seifen</p> <p>(1122) —CO(NH CH CO)₂ONa Eiweiß-kondensationsprodukte</p> <p>(1123) —O—SO₃Na Äther- und Polyäthersulfate</p> <p>(1124) —COO CH₂CH CH₂SO₃Na Monoglyceridsulfate</p> <p>(1125) —CO NH—SO₃Na Oxyalkylamidsulfate</p> <p>(1126) —COO—SO₃Na } Fettsäure-kondensationsprodukte</p> <p>(1127) —COOR sulfatierte Neutralöle und Esteröle</p> <p>(1128) —CO N^{R₁}_{R₂} Amidöle</p> <p>(1129) —OOC CH₂CH₂ COO— Sulfobornsteinsäureester</p> <p>eine hydrophile Gruppe mittelständig:</p>	<p>(121) —H—SO₃Na Alkylbenzolsulfate</p> <p>(122) —SO₃Na Alkylbenzolsulfonate</p> <p>(123) —SO₃Na Alkyl-naphthalinsulfonate</p> <p>(124) —SO₃Na Alkylbenzimidazolsulfonate</p>	<p>(131) —CH₂SO₃Na</p>
(2) nichtionogene Produkte			
(21) rein aliphatische	(22) aliphatisch-cyclische	(3) kationaktive Produkte	
<p>(211) —COO (CH₂CH CH₂O)_xH Polyglycerinester</p> <p>(212) —O(CH₂CH₂O)_xH Polyäthylenäther von:</p> <p>(213) —S (CH₂CH₂O)_xH Fettalkoholen</p> <p>(214) —COO(CH₂CH₂O)_xH Mercaptanen</p> <p>(215) —NH(CH₂CH₂O)_xH Fettsäuren</p> <p>(216) —NH (CH₂CH₂NH)_xH Aminen usw.</p>	<p>(221) —O(CH₂CH₂O)_xH Alkylphenolen</p>	<p>(31) rein aliphatische</p> <p>(311) —NH₂·HCl primären</p> <p>(312) —NH^{R₁}·HCl sekundären</p> <p>(313) —N^{R₁}_{R₂}·HCl tertiären</p> <p>(314) —N^{R₁}_{R₂}_{R₃}·Cl quaternäre Ammoniumsalze</p>	<p>(32) aliphatisch-cyclische</p> <p>(321) —N⁺·Cl Pyridiniumsalze</p>
(4) ampholytische Produkte			
z. B.: —CH COO ⁻ Betaine			
(5) Elektroneutralverbindungen aus (1) und (3)			
z. B. —SO ₃ ⁻ N ⁺ —			

Verwandt sind Produkte, welche die Carbide & Carbon unter der Gruppenbezeichnung „Tergitol“ (W.Z.) als Netzmittel vertreibt. Die Herstellung ist beschrieben in den APP. 2077005 vom 14. 2. 1934, 2088014 vom 5. 1. 1934 und 2088017 bis 20 vom 18. 12., 20. 12. und 29. 12. 1934 bzw. vom 10. 1. 1935. Sie verläuft etwa nach folgendem Schema:



Weiter besteht die Möglichkeit, an Olefine, welche z. B. aus der Erdölcrackung zur Verfügung stehen, direkt Schwefelsäure anzulagern:



Dieses Verfahren ist von der Bataafschen Petroleum Mij. bzw. von der Shell sehr eingehend durchgearbeitet worden — vergleiche z.B. die APP. 2078516, 2139393 und 2152292, alle drei mit holl. Priorität vom 3. 7. 1934 und das AP. 2155027 mit holl. Priorität vom 24. 12. 1936. Als Handelsprodukt ist insbesondere „Teepol“ (W.Z.) der letztgenannten Firma bekannt geworden. Wie bei der Sulfochlorierung gelingt es auch bei diesem Verfahren noch nicht, die Reaktion so zu lenken, daß vorzugsweise Produkte mit endstän-

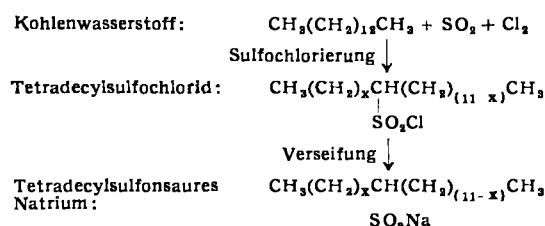
Tabelle 2
Historische Entwicklung der wasserlöslichen grenzflächenaktiven Verbindungen. Die Bezeichnungen in Klammern sind Warenzeichen

Gruppe (Charakteristische Handelsprodukte)	Firma	Basispatente	Erfinder	Priorität
Seife	—	—	Gallier	Altertum
Sulfatierte Öle, Türkischrotöl	—	—	Runge, Mercer	etwa 1830
Sulfatierte Öle, Weiterentwicklung (Monopolseife)	Chem. Fabrik Stockhausen	DRP. 113433	J. Stockhausen	18. 1. 1896
Alkyl-naphthalinsulfonate (Nekal)	I.G.-Farbenindustrie J. D. Riedel	DRP. 336558 DRP. 438061	F. Günther —	23. 10. 1917 31. 5. 1923
Hochsulfatierte Öle (Avirol KM extra)	Böhme Fettchemie	DRP. 553503	—	12. 11. 1925
(Intrasol C)	I.G.-Farbenindustrie	DRP. 591196	F. Münz	30. 12. 1925
—	Böhme Fettchemie	AP. 1816071	H. Bertsch	27. 1. 1927
(Prästabitol V)	Chem. Fabrik Stockhausen	DRP. 614702	F. Höchtlen u. K. Cremer	27. 3. 1927
Aminsalze (Sapamin)	Ciba	Schwz. P. 130881	—	26. 7. 1927
Primäre Alkylsulfate (Gardinol, Fewa) ...	Böhme Fettchemie	DRP. 659277	H. Bertsch	31. 3. 1928
Esteröle (Avirol AH extra)	Böhme Fettchemie	DRP. 659528	H. Bertsch	10. 6. 1928
Amidöle	Böhme Fettchemie	DRP. 595173	—	6. 9. 1928
(Humectol CX)	I.G.-Farbenindustrie	DRP. 671085	—	11. 4. 1929
Fettsäure-Kondensationsprodukte (Igepon A)	I.G.-Farbenindustrie	DRP. 652410	K. Daimler u. K. Platz	1. 11. 1929
(Igepon T)	I.G.-Farbenindustrie	DRP. 655999	—	2. 2. 1930
Polyäthylenäther von Alkoholen: (Peregal, Leonil)	I.G.-Farbenindustrie	DRP. 605973	C. Schöller u. M. Wittwer	30. 11. 1930
von Säuren: (Soromin, Emulphor) ...	I.G.-Farbenindustrie	DRP. 694178	C. Schöller u. M. Wittwer	30. 11. 1930
von Alkylphenolen: (Igepal C)	I.G.-Farbenindustrie	EP. 470181	—	31. 12. 1935
Pyridinium-Verbindungen (Repellat)	Böhme Fettchemie	DRP. 745221	H. Hunsdiecker u. E. Vogt	1. 7. 1931
Sekundäre Alkylsulfate aus Carbonsäuren . (Arosin SK)	Böhme Fettchemie	DRP. 580139	H. Prückner	15. 11. 1931
Eiweißkondensationsprodukte (Lamepon) ..	Chem. Fabrik Grünau	AP. 2015912	F. Sommer	16. 2. 1932
Alkyl-benzimidazol-sulfonate (Ultravon) ...	Ciba	Schwz. P. 163005	—	27. 4. 1932
Monoglycerid-sulfate	Deutsche Hydrierwerke	DRP. 635903	W. Schrauth	13. 6. 1929
(Vel)	Colgate	AP. 2023387	B. R. Harris	31. 10. 1932
Sulfobernsteinsäure-ester (Aerosol)	American Cyanamid	AP. 2028091	A. O. Jaeger	28. 7. 1933
Sekundäre Alkylsulfate aus synth. Alkoholen (Tergitol)	Carbide & Carbon	AP. 2088014	J. N. Wickert u. B. T. Freure	5. 1. 1934
Olefinsulfate (Teepol)	Bataafsche, Shell	AP. 2078516	A. J. Tulleners	3. 7. 1934
Alkylbenzolsulfonate (Igepal NA)	I.G.-Farbenindustrie	DRP. 647988	—	15. 1. 1933
(Nacconol NR)	National Aniline	verschiedene APP.	L. H. Flett	etwa 1936
Sekundäre Alkylsulfonate	Ch. L. Horn	AP. 2046090	C. F. Reed	29. 12. 1933
durch Sulfochlorierung (Mersolat)	I.G.-Farbenindustrie	—	—	etwa 1941

diger hydrophiler Gruppe erhalten werden. Die Endprodukte besitzen dementsprechend neben gutem Netzvermögen nur ein mäßiges Waschvermögen, so daß sie bisher — außer in England — noch keine größere Bedeutung erlangt haben⁹⁾.

Sekundäre Alkylsulfonate (1115)

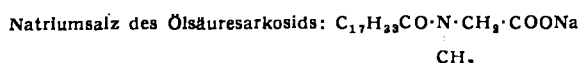
Im Gegensatz zu den primären haben die sekundären Alkylsulfonate größere Bedeutung als synthetische Waschmittel gewonnen, doch fragt sich, ob diese Bedeutung nur eine vorübergehende ist oder nicht. C. F. Reed hat in den APP. 2046090 vom 29. 12. 1933, 2174110 vom 12. 2. 1934 und 2263312 vom 30. 6. 1938 dargelegt, daß es gelingt, Kohlenwasserstoffe, insbes. geeignete Petroleumfraktionen, direkt in brauchbare Waschmittel umzuwandeln, wenn man sie mit Schwefeldioxyd und Chlor unter geeigneten Bedingungen behandelt und die erhaltenen Sulfochloride anschließend verseift:



Diese Reaktion ist von der I.G.-Farbenindustrie sehr eingehend studiert und bis zur großtechnischen Reife ausgearbeitet worden¹⁰⁾. Es ist bekannt, daß Leuna aus Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffen von 1943 bis 1944 etwa 60000 t Sulfochlorid jährlich unter der Bezeichnung „Mersol“ (W.Z.) hergestellt hat, das dann nach Verseifung als „Mersolat“ zur Herstellung von Grob- und Feinwaschmitteln verwendet wurde. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, die Reaktion so zu steuern, daß der Eintritt der SO_2Cl -Gruppe bevorzugt endständig stattfindet. Die Sulfochlorierung erfolgt vielmehr ebenso wie die verwandte mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff arbeitende Sulfoxydation¹¹⁾ statistisch über die ganze Kette verteilt. Infolgedessen werden im allgemeinen Produkte erhalten, welche gegenüber den primär substituierten in der Waschwirkung unterlegen sind. Aus diesem Grunde haben die Mersolate mit dem Aufhören der Mangellage auf dem Waschmittelgebiet stark an Bedeutung verloren. Eine Schwierigkeit bei der Sulfochlorierung liegt auch darin, daß die Bildung von Di- und Polysubstitutionsprodukten nicht ganz vermieden und nur durch besondere, komplizierende Maßnahmen auf ein erträgliches Maß zurückgedrängt werden kann. Die Alkyldisulfonate (1117) sind aber entsprechend ihrer Konstitution noch schlechtere Waschmittel als die sekundären Monosulfonate.

Modifizierte Seifen (1121)

Als erste Gruppe mit Heteroatomen in der Kette wären die modifizierten Seifen zu erwähnen. Unter diese Gruppe fällt das z. B. in DRP. 635522 vom 16. 5. 1930, Erfinder: W. Hentrich, H. Keppler und K. Hintzmann, beschriebene „Medialan“ (W.Z.) der I.G.-Farbenindustrie, das eine gewisse praktische Bedeutung in der Walke erlangt hat und der folgenden Formel entspricht:



⁹⁾ Vgl. dazu H. Stüpel, Erdöl u. Kohle 4, 687 [1951].

¹⁰⁾ C. H. Möllering u. C. Lüttgen: Sulfohalogenierung und Sulfohalogenide, Stuttgart 1942.

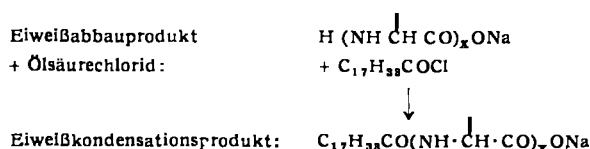
¹¹⁾ L. Orthner, diese Ztschr. 62, 302 [1950].

Außerdem wurden von Henkel nach dem DRP. 706122 vom 8. 12. 1932 der Deutschen Hydrierwerke, Erfinder E. Elbel und A. Kirstahler, Salze von Äthercarbonsäuren hergestellt, die wegen ihrer rostverhütenden Eigenschaften Verwendung in der Metallreinigung und zur Herstellung von Bohrölen fanden:



Eiweißkondensationsprodukte (1122)

Sehr interessant sind die von der Chemischen Fabrik Grünau erstmalig herausgebrachten Eiweißkondensationsprodukte — vgl. z. B. das Schwz. P. 172359 und das AP. 2015912, Erfinder: F. Sommer, beide mit deutscher Priorität vom 16. 2. 1932. Nach dem dort beschriebenen Verfahren werden Eiweißabbauprodukte bei Gegenwart von Alkali mit Fettsäurechloriden umgesetzt. Die Reaktion läßt sich etwa durch folgendes Schema darstellen:



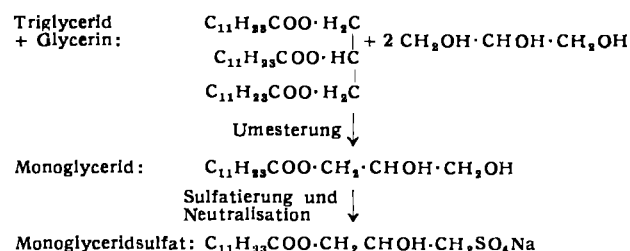
Wegen ihrer Häufung von wasserlöslichmachenden CO-NH-Gruppen stellen die Eiweißkondensationsprodukte bereits einen Übergang zu den nichtionogenen Produkten dar. Das Handelsprodukt „Lamepon“ (W.Z.) der genannten Firma besitzt mittlere Waschwirkung; es ist in der Textilveredlung und wegen seiner Hautverwandtschaft und -verträglichkeit auch in der kosmetischen Industrie bekannt geworden.

Äthersulfate (1123)

Sulfate von Monoäthern von Fettalkoholen sind zum Beispiel als „Gardinol GY“ (W.Z.) der Böhme Fettchemie im Handel angetroffen worden. Sulfate von Polyäthern sollen im Anschluß an die Besprechung der einschlägigen nichtionogenen Produkte kurz behandelt werden.

Monoglycerid-sulfate (1124)

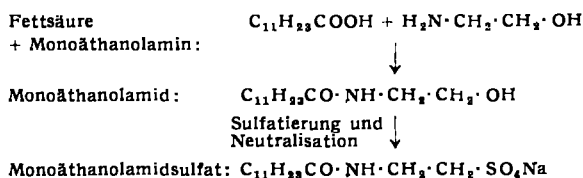
Größere Bedeutung haben Sulfate von Monoglyceriden als synthetische Waschmittel erlangt. Sie gehen ebenso wie die Äthersulfate zurück auf das DRP. 635903 vom 13. 6. 1929 der Deutschen Hydrierwerke, Erfinder W. Schrauth. Einschlägige Produkte vertreibt die Colgate Palmolive für die Textilveredlung unter der Bezeichnung „Arctic Syntex“ (W.Z.) und für den Haushalt unter dem Namen „Vel“ (W.Z.), u. a. nach dem AP. 2023387 vom 31. 10. 1932 von B. R. Harris. Die Herstellung erfolgt durch Umwandlung von Triglycerid in Monoglycerid und anschließende vorsichtige Sulfatierung:



Die entstehenden Endprodukte sind als Ester ziemlich alkaliempfindlich; ihre Verwendung ist daher auf neutrale bzw. schwachsaure Bäder beschränkt.

Oxyalkylamid-sulfate (1125)

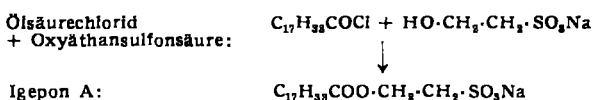
Neuerdings sind auch Oxyalkylamid-sulfate in den Handel gekommen, die durch Umsetzung von Fettsäuren mit Oxyalkylaminen und nachträgliche Sulfatierung erhalten werden:



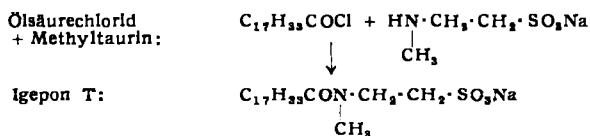
Diese Produkte sind speziell beschrieben in dem AP. 1981792 vom 17. 6. 1933 von *J. W. Orelup*. Sie fallen, jedoch bereits unter die Ansprüche der älteren APP. 1918373 der *H. Th. Böhme* und 1932180 der I.G.-Farbenindustrie mit deutschen Prioritäten vom 5. 9. 1928 bzw. 12. 4. 1929. Als Beispiele für einschlägige Handelsprodukte sind die „Alframine“ (W.Z.) der Alrose Chemical zu nennen. Größere Bedeutung als Waschmittel haben die Produkte dieser Gruppe bis jetzt nicht erlangt, obgleich sie in reinem Zustande gute Eigenschaften besitzen.

Fettsäure-Kondensationsprodukte (1126)

Dagegen enthält die Gruppe der Fettsäurekondensationsprodukte¹²⁾ wieder wichtige synthetische Waschmittel. Man versteht darunter Produkte, welche durch Kondensation von Fettsäurechloriden mit Oxy- oder Amino-alkansulfonsäuren entstehen. So erhält man das erste hierher gehörige Produkt, das „Igepon A“ (W.Z.) der I.G.-Farbenindustrie, nach folgendem Schema:



Die Produkte vom „Igepon A“-Typ sind erstmalig beschrieben in dem DRP. 652410 vom 1. 11. 1929, Erfinder: *K. Daimler* u. *K. Platz*, der I.G.-Farbenindustrie. Ähnlich wie die Monoglycerid-sulfate besitzen sie jedoch als Ester keine ausreichende Alkalibeständigkeit, so daß z. B. eine Verwendung in der Weißwäsche nicht zweckmäßig ist. Besser verhalten sich hier die Produkte vom „Igepon T“-Typ:



Als einschlägiges Basis-Patent sei das DRP. 655999 der I.G.-Farbenindustrie vom 2. 2. 1930 genannt. Die Produkte dieses Typs sind stabil und haben sich als ausgezeichnete synthetische Waschmittel, insbesondere auf dem Textilgebiete, bewährt.

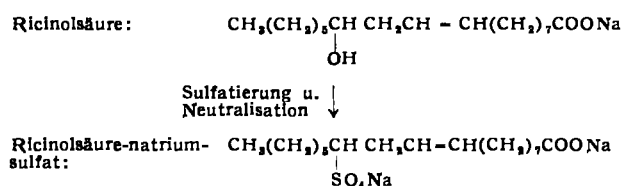
Sulfatierte Neutralöle (1127)

Die sulfatierten oder — wie sie heute üblicherweise immer noch heißen — sulfonierten Neutralöle bilden die nach den Seifen älteste Gruppe. Schon bei den ersten Sulfatierungen, die von *Runge*, *Mercer* und anderen vor über 100 Jahren durchgeführt wurden¹³⁾, diente als Ausgangs-

material ein Neutralöl, nämlich Olivenöl und später Ricinusöl. Bei den damaligen milden Sulfonierungsbedingungen ist ohne weiteres anzunehmen, daß ein Großteil des Triglycerids nicht gespalten wurde und das Endprodukt wesentliche Mengen von Schwefelsäureestern des Neutralöles enthielt. In neuerer Zeit ist diese Art der Sulfatierung von der Chemischen Fabrik Stockhausen besonders gepflegt worden. Die einschlägigen Produkte, von denen als Beispiel „Monopolavivage SO 100“ (W.Z.) der letzt erwähnten Firma genannt sei, weisen ein besonders hohes Weichmachungsvermögen für Textilfasern auf und werden daher insbesondere für die Avivage von Kunstseide sowohl in der Herstellung als auch in der Veredlung verwendet.

Sulfatierte Fettsäuren (1116)

Geht man bei der Sulfatierung energischer vor oder verwendet man gleich als Ausgangsmaterial freie Fettsäuren an Stelle der Triglyceride, so erhält man Sulfate der Fettsäuren etwa nach folgendem Schema:



Die hierher gehörigen Produkte werden heute meist noch schlechtweg als sulfonierte Öle bezeichnet. Als ältestes Handelsprodukt wäre das einfache „Türkischrotöl“ zu nennen, ein Präparat, bei dem nur etwa 25% der verwendeten Ricinolsäure wirklich in Schwefelsäureester umgewandelt sind. Türkischrotöl fand und findet Verwendung als billiges Färbe- und Appreturöl mit guten weichmachenden Eigenschaften, aber geringen Beständigkeiten. Einen ersten Ansatz zur Verbesserung des Türkischrotöls stellte das DRP. 113433 vom 18. 1. 1896 von *J. Stockhausen* dar, nach welchem die bekannte „Monopolseife“ (W.Z.) der Chemischen Fabrik Stockhausen hergestellt wird. Etwa 1925 setzten dann systematische Arbeiten ein, um den Sulfatierungsgrad und nach Bedarf auch den Grad der inneren Veresterung oder Estolidbildung höher zu treiben. Zu erwähnen wären hier die DRPP. 553503 vom 12. 11. 1925 und 564489 vom 17. 12. 1925 der Böhme Fettchemie, nach welchen bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln sulfatiert wird. Ein mit Essigsäureanhydrid hergestelltes Handelsprodukt ist das „Avirol KM extra“ (W.Z.) der genannten Firma. Weiter offenbarte die I.G.-Farbenindustrie im DRP. 591196 vom 30. 12. 1925, Erfinder: *F. Münz*, daß man zu wertvollen Produkten kommt, wenn man mit rauchender Schwefelsäure im Überschuß statt mit den früher üblichen Mengen gewöhnlicher Schwefelsäure arbeitet. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Produkt war das „Intrasol C“ der Patentinhaberin. Ein Arbeiten mit überschüssiger Schwefelsäure bei Temperaturen unter 0 °C — das heute wohl Allgemeingut der Technik geworden ist — wurde von der Böhme Fettchemie im AP. 1816071, mit deutscher Priorität vom 27. 1. 1927 beschrieben. Endlich wurde von der Chemischen Fabrik Stockhausen gezeigt, daß man Produkte mit hohem Sulfatierungsgrad erhält, wenn man die nichtsulfatierten Anteile vor der Neutralisation mit Lösungsmitteln, wie z. B. Trichloräthylen, extrahiert, vgl. DRP. 614702 vom 27. 3. 1927. Als nach diesem Verfahren hergestelltes Präparat ist „Prästabitol V“ (W.Z.) bekannt geworden. Wie die

¹²⁾ Vgl. *M. L. Kastens* u. *J. J. Ayo*, Ind. Engng. Chem. 42, 42 [1950].
¹³⁾ Zur Geschichte der Sulfatierung bzw. Sulfonierung vgl. *A. Grün* in „Handbuch der Öle und Fette“ von *Ubbelohde/Goldschmidt*, Band 3, Leipzig 1910, S. 337; außerdem *W. Herbig*: „Die Öle und Fette in der Textilindustrie“, 2. Aufl., Stuttgart 1929, S. 249.

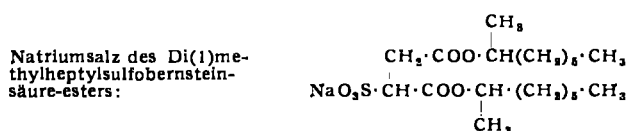
niedrigsulfatierten Öle werden auch die beständigeren hochsulfatierten Öle als egalisierende und weichmachende Zusätze beim Färben, in der Appretur und in der Herstellung von Chemiefasern verwendet. Ein ausgeprägtes Netz- oder Waschvermögen besitzen sie nicht.

Esteröle (1127) und Amidöle (1128)

Als wertvolle Netzmittel für die Textil- und Lederindustrie haben sich dagegen die sog. Esteröle erwiesen, bei denen die Carboxyl-Gruppe der sulfatierten Fettsäuren, wie z. B. beim „Avirol AH extra“ (W.Z.), durch einen Butyl-Rest blockiert ist. Sie gehen zurück auf Entwicklungsarbeiten der Böhme Fettchemie¹⁴⁾. Als Basispatent ist deren DRP. 659528 vom 10. 6. 1928, Erfinder: *H. Bertsch* zu nennen, dem zahlreiche ergänzende Schutzrechte folgen. Analog kann die Carboxyl-Gruppe durch Amidierung blockiert werden. Variationen ergeben sich bei Substitution der Amido-Gruppe durch ein oder zwei Alkyl-Reste. Hierher gehören das DRP. 595173 vom 6. 9. 1928 der Böhme Fettchemie und das DRP. 671085 der I.G.-Farbenindustrie vom 11. 4. 1929, in letzterem wird die Verwendung entsprechender Anilide beschrieben. Als einschlägiges Handelsprodukt wäre das frühere „Humectol CX“ (W.Z.) der I.G.-Farbenindustrie zu nennen.

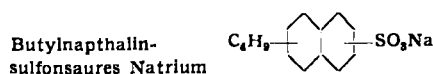
Sulfobernsteinsäure-ester (1129)

Mit den Esterölen verwandt sind die „Aerosole“ (W.Z.), welche die American Cyanamid nach AP. 2028091 vom 28. 7. 1933, Erfinder *A. O. Jaeger*, einige Jahre später herausgebracht hat. Es handelt sich dabei um Diester der Sulfobernsteinsäure mit normalen oder verzweigten Alkoholen der Kettenlänge C_8 bis C_9 . Die beiden Alkylreste können auch verschieden sein¹⁵⁾. Die Spitzenprodukte aus dieser Klasse, welche ungewöhnliche Variationsmöglichkeiten bietet, gehören zu den besten bisher bekannt gewordenen Netzmitteln. Sie besitzen jedoch — wie zu erwarten — kein nennenswertes Waschvermögen. In ihrem Aufbau entsprechen die „Aerosole“ folgendem Beispiel:



Alkylnaphthalin-sulfonate (123)

Die Alkylnaphthalin-sulfonate bilden die erste aliphatisch-cyclische Gruppe. Die Verknappung an Seife im ersten Weltkrieg gab den Anlaß, damals schon nach fettfreien Austauschstoffen zu suchen. Ein erstes Ergebnis war das auf Arbeiten von *F. Günther* beruhende DRP. 336558 der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik vom 23. 10. 1917, das die Verwendung von Sulfonaten von im Kern propylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbes. Naphthalin, „als Ersatz für Seife oder seifenähnliche Stoffe“ beschreibt. Ergänzend wurde bald erkannt, daß außer dem Propyl-Rest auch höhere Alkyl-Reste, insbes. Butyl-Reste brauchbar sind — vgl. das DRP. 438061 von *Riedel* vom 31. 5. 1923, welches von der I.G.-Farbenindustrie erworben wurde. Produkte dieser Gruppe, entsprechend etwa der Formel:

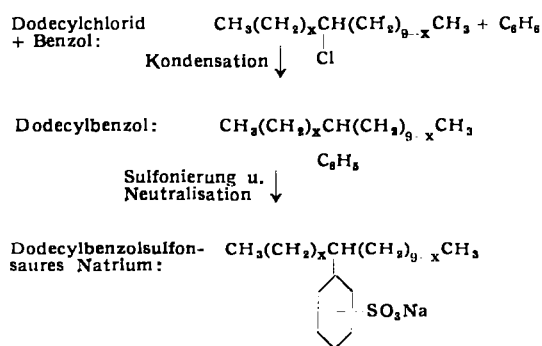


haben unter dem Handelsnamen „Nekal“ (W.Z.) der I.G.-Farbenindustrie in der Textilindustrie und in anderen Industrien sowohl wegen ihres hohen Netzvermögens als auch wegen ihres Emulgiervermögens große technische Bedeutung erlangt. Das Waschvermögen ist bei diesen kurzkettig substituierten, aromatischen Sulfonsäuren jedoch nur wenig ausgeprägt.

Alkylbenzol-sulfonate (122)

Von Henkel wurden etwa 1937 versuchsweise alkylierte und hydrierte Phenolsulfate herausgebracht. Ihre technische Herstellung geschieht durch Kondensation von Olefinen mit Kresol, nachträgliche Hydrierung und Sulfatierung — vgl. AP. 2283438 mit deutscher Priorität vom 13. 2. 1935, Erfinder: *W. Hentrich, C. A. Lainau* und *W. J. Kaiser*. Bei gutem Waschvermögen zeigten die Produkte jedoch verschiedene Nachteile, unter anderem schlechte Pulvereigenschaften.

Große Bedeutung haben dagegen die nichthydrierten Alkylbenzolsulfonate erlangt. Diese fallen bereits unter die der I.G.-Farbenindustrie gehörenden Nekal-Patente, insbes. unter das bereits erwähnte DRP. 438061 von *Riedel*. Das Verdienst der Einführung im großen gebührt jedoch der National Aniline, welche schätzungsweise 1936 mit ihrem auf Vorarbeiten von *L. H. Flett* zurückgehenden „Nacconol NR“ (W.Z.) herauskam. Alkylbenzolsulfonate werden heute hergestellt, indem entweder chlorierte Kohlenwasserstoffe — DRP. 647988 der I.G.-Farbenindustrie vom 15. 1. 1933 sowie zahlreiche APP. der National Aniline — oder Olefine verschiedener Provenienz bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid oder Fluor-Verbindungen, mit Benzol kondensiert und die erhaltenen Alkylbenzole dann in bekannter Weise sulfoniert und neutralisiert werden, etwa nach folgendem Schema:



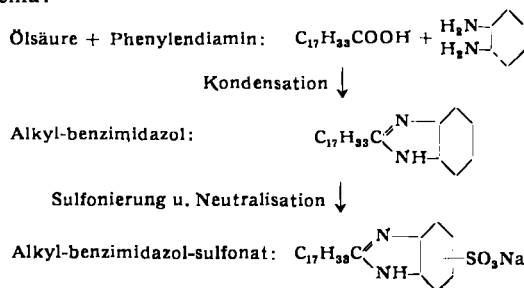
Alkylbenzolsulfonate werden heute von verschiedenen in- und ausländischen Firmen hergestellt und bilden mengenmäßig die wichtigste Gruppe von synthetischen Waschmitteln überhaupt. Sie zeigen ein bestechendes Anschäumen schon bei niedrigen Temperaturen und ein gutes Wasch- und Entfettungsvermögen. Weniger gut ist ihre Hautverträglichkeit, welche je nach dem Anwendungsgebiet von Fall zu Fall zu prüfen bleibt.

Alkyl-benzimidazol-sulfonate (124)

Eine neue Gruppe von grenzflächenaktiven Verbindungen mit Heteroatomen im Ringsystem wurde von der Ciba mit ihrem Schwz. P. 163005 vom 27. 4. 1932, zu dem zahlreiche Zusatzpatente existieren, erschlossen. In dem angeführten Stammpatent wird die Herstellung von Heptadecyl-benzimidazol-sulfonsäure durch Behandeln des Imidazols mit sulfonierenden Mitteln beschrieben. Die

¹⁴⁾ *H. Bertsch*, *Melliand-Textilber.* 11, 779 [1930].
¹⁵⁾ *C. R. Caryl*, *Ind. Engng. Chem.* 33, 731 [1941].

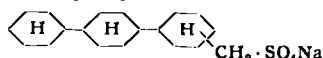
Herstellung im ganzen verläuft etwa nach folgendem Schema:



Die von der Ciba unter dem Handelsnamen „Ultravon“ vertriebenen Produkte besitzen ein sehr gutes Waschvermögen. Dies ist einigermaßen überraschend insofern, als sie in ihrem chemischen Aufbau einer idealen Waschmittelmolekel noch weniger entsprechen als die Alkylbenzolsulfonate. Ihrer Einführung auf breiterer Basis steht wohl die etwas komplizierte Herstellung und der dadurch bedingte höhere Preis im Wege.

Rein cyclische Sulfonate (13)

Theoretisch interessant ist, daß von Henkel nach dem DRP. 816855 vom 2. 10. 1948, Erfinder *W. Hentrich* und *A. Kirstahler*, rein cyclische Sulfonate mit linear angeordneten Ringen synthetisiert worden sind, welche auch nach modernen Ansprüchen als hochwertige Waschmittel anzusprechen sind. Sehr gut hat bei der Prüfung zum Beispiel folgende Verbindung abgeschnitten:

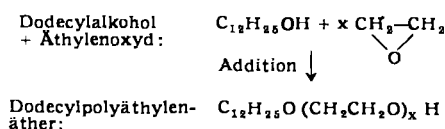


Handelsprodukte auf dieser Basis sind bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

(2) Nichtionogene Produkte

Polyäthylenäther (212 bis 215 und 221)

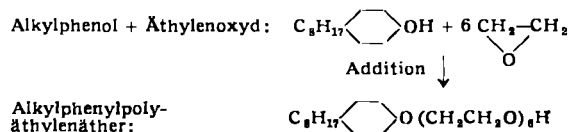
Eine ganz neue und wichtige Reaktion zur Herstellung von grenzflächenaktiven Verbindungen wurde von *C. Schöller* und *M. Wittwer* mit den DRPP. 605973, 694178 und 667744 der I.G.-Farbenindustrie, alle drei vom 30. 11. 1930, erschlossen¹⁶⁾. Sie besteht darin, daß man an OH-, SH-, COOH- oder NH₂-Gruppen enthaltende Verbindungen eine größere Anzahl von Äthylenoxyd-Molekeln anlagert etwa nach folgendem Schema:



Bei einem bestimmten Verhältnis von x zur Anzahl der Kohlenstoffatome im Ausgangsmaterial, erhält man dabei wasserlösliche, stark grenzflächenaktive Verbindungen, welche in wäßriger Lösung nach der derzeit noch gängigen Ansicht keine Ionen bilden und daher allgemein als nicht-ionogen bezeichnet werden¹⁷⁾.

Die hohe Variationsfähigkeit der geschilderten Synthese soll an Hand einiger Handelsprodukte der I.G.-Farbenindustrie näher erläutert werden: Durch Oxäthylierung von Fettalkoholen erhält man u. a. wertvolle Wasch- und Färbereihilfsmittel wie „Peregal O“ (W.Z.) und „Leonil O“ (W.Z.). An Stelle von Fettalkoholen werden in den USA neuerdings auch Mercaptane, die einfach und billig herzu-

stellen sind, mit Äthylenoxyd umgesetzt. Diese Möglichkeit ist bereits in dem DRP. 665371 vom 11. 11. 1933 der I.G.-Farbenindustrie, Erfinder: *H. Schütte*, *C. Schöller* und *M. Wittwer*, beschrieben. Die Endprodukte sollen etwa dieselben Eigenschaften aufweisen wie die aus Fettalkoholen erhaltenen. Bei der Oxäthylierung von Fettsäuren resultieren wieder ausgesprochene Avivagemittel oder Emulgatoren. Hierher gehören wichtige „Soromin“- und „Emulphor“-Marken (W.Z.). Endlich müssen hier im Zusammenhang noch die Produkte genannt werden, welche etwa entsprechend dem EP. 470181 vom 3. 8. 1937 (verschiedene deutsche Prioritäten) der I.G.-Farbenindustrie durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Alkylphenole erhalten werden. Diese haben große technische Bedeutung als Waschmittel erlangt. Als einschlägiges Handelsprodukt sei beispielsweise „Igepal C“ (W.Z.) genannt:



Nicht unerwähnt soll die Möglichkeit bleiben, solche oxäthylerte Produkte nachträglich zur Verbesserung gewisser Eigenschaften, vor allem der Heißlöslichkeit und der Salzempfindlichkeit sowie des Schaumvermögens, noch zu sulfatieren. Von dieser Möglichkeit wird auch technisch Gebrauch gemacht. Selbstverständlich erhält man dabei Produkte, welche nicht mehr nichtionogen, sondern anionaktiv sind und eigentlich zur Gruppe (1123) gehören.

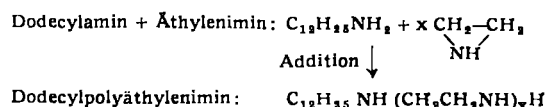
Die normalen Äthylenoxyd-Anlagerungsprodukte sind neutral und völlig beständig gegen Härtebildner und Schwermetalle. Je nach ihrem Aufbau besitzen sie gutes Netzvermögen und hohes Waschvermögen sowie eine ausgezeichnete Emulgier- und Dispergierwirkung. Das Schaumvermögen ist bei den nichtsulfatierten Produkten im allgemeinen wenig ausgeprägt, was für bestimmte Verwendungszwecke erwünscht sein kann. Die Produkte haben in der Industrie und als Spülmittel große technische Bedeutung erlangt. Die Herstellung von pulverförmigen Präparaten auf dieser Basis gelingt jedoch nur durch besondere Kunstgriffe, da die Polyäthylenäther in Substanz flüssig bis pastös sind.

Polyglycerinester (211)

Ein anderer Weg, um zu nichtionogenen Produkten zu kommen, besteht darin, daß man z. B. eine ausreichende Anzahl von Glycerin-Molekeln zu Polyglycerin kondensiert und dieses dann mit Fettsäure verestert — vgl. *B. R. Harris*, AP. 2023388 vom 21. 11. 1934. An Stelle von Glycerin können auch andere Polyoxyverbindungen, z. B. Zuckeralkohole oder auch Dialkylamine verwendet werden. Wie bei den Äthylenoxyd-Produkten wird auch in diesem Falle die Wasserlöslichkeit durch eine Häufung von hydrophilen Brücken bzw. Gruppen erreicht. Größere technische Bedeutung haben die Polyglycerinester bisher nicht erlangt — jedenfalls nicht ohne gleichzeitige Anwendung anderer wasserlöslichmachender Prinzipien.

Polyimine (216)

Zur Abrundung muß hier noch erwähnt werden, daß die Möglichkeit besteht, analoge Produkte wie mit Äthylenoxyd auch mit Äthylenimin aufzubauen, etwa wie folgt:



¹⁶⁾ Vgl. *C. Schöller*, Textil-Rundschau 5, Heft 3 [1950].

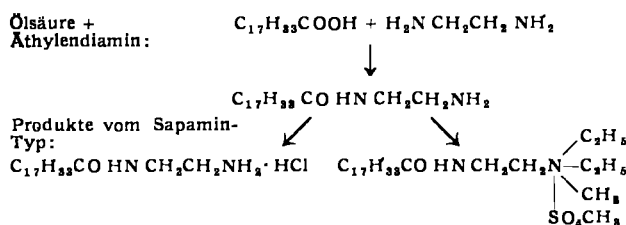
¹⁷⁾ Zur Ionogenität der Polyäthylenäther vgl. außer der Arbeit von *Schöller*¹⁶⁾: *B. Wurzhmitt*, Z. analyt. Chem. 130, 105 [1950] sowie *W. Kling* u. *H. Lange*, Kolloid-Z. 127, 19 [1952].

Näheres über diese auch theoretisch interessante Gruppe von grenzflächenaktiven Verbindungen ist bisher nicht bekannt geworden.

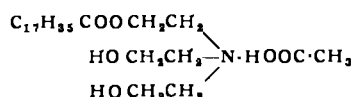
(3) Kationaktive Produkte

Aminsalze (311–314)

Die erste technisch wichtig gewordene Gruppe von kationaktiven Produkten stellen die „Sapamine“ (W.Z.) der Ciba dar¹⁸⁾. Nach der Basisreaktion – Schwz. P. 130881 vom 26. 7. 1927 und Zusatzpatente – werden Diamine, insbesondere Äthylendiamin, mit einer Fettsäure einseitig acyliert. Die erhaltenen Acylamine können entweder direkt in Form ihrer wasserlöslichen Salze, z. B. als Acetate oder Hydrochloride, oder aber nach weiterer Alkylierung und Umwandlung in quaternäre Ammoniumverbindungen verwendet werden:



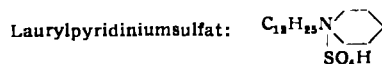
Ähnliche Wege hat die I.G.-Farbenindustrie später mit ihren „Soromin“-Produkten beschritten. Ein einfaches Beispiel ist „Soromin A-Base“ (W.Z.), das nach DRP. 546406 vom 18. 2. 1928, Erfinder: H. Ulrich und J. Nüsslein, durch Kondensation von 1 Mol Stearinsäure mit 1 Mol Triäthanolamin hergestellt und als Acetat oder Formiat verwendet wird:



Sowohl bei den „Sapaminen“ als auch bei den „Sorominen“ bestehen große Variationsmöglichkeiten, die auch technisch ausgenutzt werden. Die Produkte haben erhebliche technische Bedeutung als Weichmacher oder Avivagemittel in der Textilveredlung und in der Fertigstellung von Rayon und Zellwolle erlangt.

Pyridiniumsalze (321)

Die Verwendung von höheren Alkylpyridinium-Verbindungen als Schutzkolloide und Dispergierungsmittel wird in dem DRP. 745221 vom 1. 7. 1931, H. Hunsdiecker und E. Vogt, beschrieben. Als erstes einschlägiges Handelsprodukt brachte die Böhme Fettchemie etwa 1932 „Repellat“ (W.Z.), ein technisches Laurylpyridiniumsulfat, heraus¹⁹⁾.



Praktische Bedeutung haben derartige Produkte nur für Spezialzwecke gewonnen, so z. B. in der Herstellung von Chemiefasern, zur Herstellung substantiver Dispersionen²⁰⁾, zur Zerstörung von Emulsionen und zur Herstellung von Elektroneutralverbindungen – siehe 5. Als „Invertseifen“ haben sie jedoch wesentlich zur Klärung unserer theoretischen Vorstellungen vom Ablauf des Waschprozesses beigetragen²¹⁾.

¹⁸⁾ M. Hartmann u. H. Kägi, diese Ztschr. 41, 127 [1928].

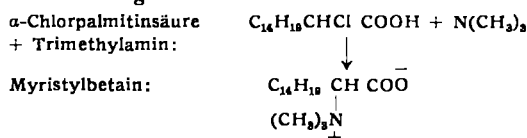
¹⁹⁾ H. Bertsch, diese Ztschr. 47, 424 [1934]; 48, 52 [1935].

²⁰⁾ E. Götte, Melland-Textilber. 17, 236 [1936].

²¹⁾ Vgl. E. Götte, Kolloid-Z. 64, 332 [1933] sowie W. Kling, diese Ztschr. 62, 305 [1950].

(4) Ampholytische Produkte

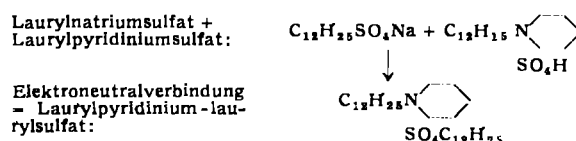
Ein Beispiel für ampholytische Produkte sind die „Betaine“ (W.Z.), welche Dupont eine Zeitlang versuchsweise im großen hergestellt hat. Nach dem AP. 2199397 vom 22. 9. 1937, Erfinder: M. Engelmann, der genannten Firma werden z. B. Alphachlorfettsäuren mit tertiären Aminen umgesetzt:



Die Produkte haben sich in der Praxis trotz ihrer theoretisch interessanten Eigenschaften nicht durchgesetzt.

(5) Elektroneutralverbindungen aus (1) und (3)

Zu einer Zeit, da man über die physikochemischen Vorgänge beim Waschprozeß noch weniger im klaren war als heute, wo insbesondere auch die Rolle der elektrischen Aufladung von Fasern und Schmutz noch nicht erkannt war, konnte man daran denken, durch Vereinigung eines grenzflächenaktiven Anions mit einem grenzflächenaktiven Kation eine Art Superwaschmittel aufzubauen, etwa wie folgt:



Wir wissen jedoch heute, daß auf diese Weise nur schwer bis unlösliche Produkte von wachsartigem Charakter erhalten werden, deren Komponenten sich auch in der Waschaktivität neutralisieren. Dagegen sind derartige Elektroneutralverbindungen verwendet worden zur Avivage von Faserstoffen sowie zur Herstellung von beständigen Emulsionen und von Mattierungsmitteln – vgl. DRPP. 671899 vom 16. 5. 1933, 668889 vom 17. 3. 1934²²⁾ und 739137 vom 6. 7. 1933 der Böhme Fettchemie, Erfinder: E. Götte bzw. E. Götte und W. Kling.

Historische Entwicklung des Gebietes

Die historische Entwicklung konnte bei der Behandlung der einzelnen Gruppen von grenzflächenaktiven Verbindungen nur gestreift werden. Eine bessere Übersicht gibt die erwähnte Tabelle 2, in der die wichtigsten Gruppen mit den Firmen, welche an der Entwicklung beteiligt waren, mit den Basispatenten und mit den Erfindern chronologisch geordnet sind. Eine Betrachtung dieser Tabelle zeigt deutlich, daß dieses neue Gebiet im wesentlichen auf Entwicklungsarbeiten der deutschen chemischen Industrie zurückgeht, wenn dieser Umstand auch in manchen neueren Veröffentlichungen nicht oder nicht genügend zum Ausdruck kommt. Die Tabelle 2 zeigt gleichzeitig, daß in den letzten 10 Jahren grundsätzliche Neuentwicklungen nicht mehr bekannt geworden sind. Die heute laufenden Arbeiten beschränken sich, soweit dies nach der Literatur beurteilt werden kann, auf Variationen und auf graduelle Verbesserungen, insbesondere in der Herstellung und in der Konfektionierung der bekannten Gruppen. Die erste Stufe der chemischen Entwicklung der synthetischen Waschmittel, die mit der Auffindung der primären Alkylsulfate 1928 einsetzte und etwa 15 Jahre dauerte, scheint also einigermaßen abgeschlossen zu sein. Sicher noch nicht abgeschlossen ist aber die wirtschaftliche Entwicklung des Gebietes.

²²⁾ In dieser Patentschrift wird wohl auch erstmalig die heute allgemein üblich gewordene Bezeichnung „kationaktiv“ verwendet.

Wirtschaftliche Entwicklung der synthetischen Waschmittel

Wenn man die wirtschaftliche Entwicklung der synthetischen Waschmittel betrachten will, darf man nicht die deutschen Verhältnisse mit den völlig abnormalen Jahren von 1939 bis mindestens 1949 zugrunde legen. Man würde dabei ein gänzlich verworrenes Bild gewinnen, zumal auch keine zuverlässigen, auf eine einheitliche Basis reduzierbaren Zahlen für die deutsche Produktion in dieser Zeit existieren. Interessant ist es aber, einen Blick auf die Entwicklung in den USA zu werfen, wo sich die Störungen durch den Krieg naturgemäß viel weniger ausgewirkt haben. In Bild 1 sind die Produktionszahlen für Seife und für synthetische Waschmittel aus verschiedenen Quellen zusammengetragen²⁴⁾. Die Produktion an Seifen ist nach den mitveröffentlichten Zahlen für den Fettverbrauch auf 100% aktive Substanz reduziert. Man sieht, daß sie in den Jahren von 1920–1929 deutlich angestiegen und dann, abgesehen von starken Schwankungen in den Kriegsjahren,

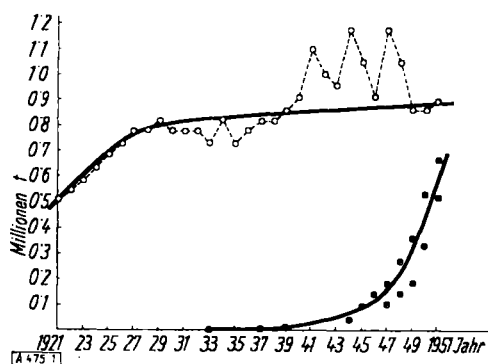


Bild 1
Gesamtproduktion in den USA

○ Seife 100proz. ● Synthetische Waschmittel handelsüblich

ungefähr konstant geblieben ist. Die Kurve für die synthetischen Waschmittel beginnt erst 1933 deutlich, dann aber immer steiler anzusteigen. Leider ist eine einwandfreie Reduktion auf aktive Substanz bei den synthetischen Waschmitteln nicht möglich. Nach persönlichen Informationen sollen sich die Angaben jedoch auf handelsübliche Produkte mit im Durchschnitt vielleicht 33% aktiver Substanz beziehen. Dabei bleibt jedoch zu berücksichtigen, daß man weder dem Preis noch dem Wirkungsgrad nach aktive Substanz einfach gleich aktiver Substanz setzen kann.

In den USA hat die Seife also ganz offensichtlich ihre überragende Stellung als Körperreinigungsmittel und als Weißwaschmittel behauptet, während sich die synthetischen Waschmittel zusätzliche neue Anwendungsgebiete erobert haben. Als solche wären zu erwähnen die Herstellung von Feinwaschmitteln und Geschirrspülmitteln, ferner die Verwendung in der Textilindustrie, in der Lederherstellung, in der Grobreinigung, in der Flotation, in der Schädlingsbekämpfung und auf zahlreichen anderen Gebieten. Die von vielen Seiten aufgeworfene und lebhaft diskutierte Frage: „Seife oder synthetische Waschmittel“ ist also für die USA heute bereits eindeutig beantwortet, und zwar mit „sowohl als auch“.

Die synthetischen Waschmittel bilden somit in den USA heute schon einen recht bedeutenden Zweig der chemischen Industrie. Es ist ganz aufschlußreich, die Produktion auf diesem Gebiete etwa mit der Produktion an Kunststoffen

und an Chemiefasern zu vergleichen — so wie dies *Flett* getan hat — Bild 2. Die Gegenüberstellung zeigt, daß die

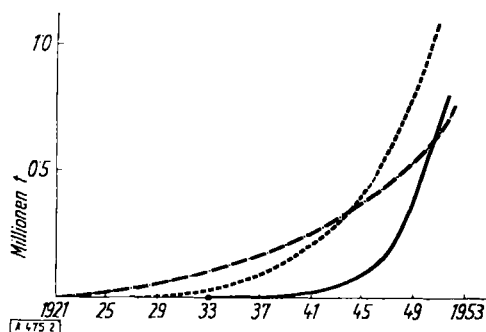


Bild 2
Produktion in den USA (nach *Flett*)
— Synthetische Waschmittel
- - - Chemiefasern
- · - Kunststoffe

Herstellung an synthetischen Waschmitteln heute die Produktion an Chemiefasern mengenmäßig bereits übersteigt und auf dem Wege ist, die Größenordnung der Kunststoffproduktion zu erreichen. In diesem Zusammenhang soll noch erwähnt werden, daß die Erzeugung an synthetischen Waschmitteln in den USA 1951 einen Wert von rund 400 Millionen \$ erreichte, was einem Durchschnittspreis von etwa \$ 0,65 pro kg entspricht. *Flett* gibt außerdem an, daß die Investitionen für die Produktionsanlagen, in denen rund 5000 Menschen beschäftigt sind, auf 150 Millionen \$ geschätzt werden können. Er erwähnt ferner, daß heute in den USA rund 450 Chemiker dauernd auf dem Gebiete der synthetischen Waschmittel arbeiten.

Interessant ist außerdem die Aufteilung der amerikanischen Produktion auf die verschiedenen Gruppen von synthetischen Waschmitteln. Für 1949 — neuere Unterlagen sind noch nicht bekannt geworden — werden folgende Zahlen genannt:

Anionaktive Produkte:	Alkylbenzolsulfonate	48 %
	primäre Alkylsulfate	27 %
	alle ander. Typen zusammen	14 %
		89 %
Nichtionogene Produkte		11 %
		100 %

In den letzten Jahren dürfte eine weitere leichte Verschiebung zugunsten der beiden Hauptklassen, insbes. auch der primären Alkylsulfate, eingetreten sein. Der Anteil der kationaktiven Produkte kann praktisch vernachlässigt werden. Angaben über eine größere Verwendung dieser Produkte im Haushalt treffen nicht zu.

Einigermassen verlässliche Zahlen für Deutschland stehen, wie bereits eingangs erwähnt, nicht zur Verfügung. Bei einer mit erheblichen Unsicherheiten behafteten schätzungsweisen Umrechnung der vorhandenen Unterlagen für 1951 auf jeweils 100% aktive Substanz ergibt sich eine Produktion an Seife von 125000 t und an synthetischen Waschmitteln von 11000 t und damit die Gegenüberstellung der Tabelle 3.

1951	Seife	synth. Waschmittel	insgesamt	Anteil d. synth. Waschmittel
Westdeutschland	125000	11000	136000	8 %
USA	900000	200000	1100000	18 %

Tabelle 3

Waschmittelproduktion in t für Westdeutschland und für USA, alle Angaben bezogen auf jeweils 100% aktive Substanz

²⁴⁾ —, Soap & San. Chem. 27, Nr. 8, 43 [1951]; ferner L. *Flett*, Soap & San. Chem. 28, Nr. 3, 36 [1952] sowie Zahlen der U.S. Tariff Commission nach einem Vortrag von A. M. Schwartz.

Die Gegenüberstellung zeigt zweierlei: erstens, daß die Produktion an Waschmitteln insgesamt in den USA bei einer dreimal so großen Einwohnerzahl rund achtmal so hoch ist als bei uns. Sie zeigt zweitens, daß in Deutschland gerade die Produktion an synthetischen Waschmitteln, die in den Kriegsjahren 1943/44 mit rund 60000 jato Mersolat und 16000 jato primären Alkylsulfaten — beide Zahlen bezogen auf 100% aktive Substanz — ihren bisher höchsten Stand erreichte, stark zurückgegangen ist. Dies ist zu einem geringen Teil darauf zurückzuführen, daß nach dem Kriege eine gewisse Reaktion gegen diese Produkte als „Ersatz“ zu bemerken war. Im wesentlichen beruht der Rückgang aber darauf, daß die Hauptmenge der amerikanischen Produktion für Zwecke verwendet wird, die bei dem niedrigeren Lebensstandard in Deutschland überhaupt noch nicht erschlossen sind. Gerade hier sind aber noch weitere Entwicklungsmöglichkeiten für die deutsche Erzeugung gegeben.

Zusammenfassung

Neben den altbekannten Seifen haben in den letzten 25 Jahren wasserlösliche, grenzflächenaktive Verbindungen, welche im wesentlichen von der deutschen Industrie entwickelt wurden, einen großen Aufschwung genommen. Nach ihrem wichtigsten Verwendungszweck pflegt man diese Verbindungen auch als „Synthetische Waschmittel“ zu bezeichnen. Nach einer kurzen Abgrenzung des Gebietes wird die Bedeutung des Begriffes Grenzflächenaktivität erläutert. Auf eine Schilderung der Bauprinzipien für grenzflächenaktive Verbindungen folgt eine systematische Übersicht über das Gesamtgebiet. Endlich werden die wichtigsten Gruppen kurz an Hand ihrer wesentlichen Eigenschaften besprochen. Zum Schluß wird auf Grund der Entwicklung in den USA die große wirtschaftliche Bedeutung dieses neuen Zweiges der chemischen Industrie aufgezeigt.

Eingeg. am 25. August 1952 [A 475]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Ruhr, Haus der Technik

Essen, 10. März 1958

U. WANNAGAT, Aachen: *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Peroxyde.*

In den letzten Jahren gelang es Kleinberg und Mitarbeitern in USA, Verbindungen wie NaO_2 vom Typus der Superoxyde, K_2BaO_2 vom Typus der „Sesquioxyde“ und schließlich die Ozonide NaO_3 , KO_3 und CsO_3 als farbgebende Bestandteile der sog. „Ozonate“ darzustellen oder zumindest ihre Existenz glaubwürdig zu machen. Arbeiten im Anorg. Chem. Inst. der TH. Aachen führten bei der Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen auf ein SO_2 - O_2 -Gemisch zur Gewinnung eines polymeren Monoperoxydischwefel(VI)-oxydes (S_2O_7)_x, dessen Darstellungsbedingungen, Konstitution, Eigenschaften und chem. Reaktionen eingehend studiert wurden¹⁾. Versuche, ein polymeres Monoperoxymonoschwefel(VI)-oxyd (SO_4)_x durch Reaktion von SO_2Cl_2 mit 100% H_2O_2 darzustellen, blieben bisher erfolglos, ebenso wie die Bemühungen, aus SO_2Cl_2 mit H_2SO_4 oder $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu weiteren polymeren Peroxyden des Schwefels zu gelangen, oder die Wiederholung der Darstellung eines monomeren SO_4 . Aus SO_2 und Stickstoff-haltigem O_2 bildet sich in Glimmentladungen nur (NO_2)₂ S_2O_7 ²⁾. Bei der Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen auf ein SO_2 - O_2 -Gemisch entsteht bei -50 °C eine farblose Flüssigkeit, deren niedriger Dampfdruck die Anwesenheit aller bekannten Verbindungen zwischen S und O, S und F, F und O oder S, F und O ausschließt (ausgenommen $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ und $\text{S}_3\text{O}_6\text{F}_2$). Es handelt sich dabei nicht um eine einheitliche Substanz (Fp -80° bis -70 °C). Die Isolierung der Gemischanteile mittels fraktionierter Destillation ist sehr erschwert durch die Temperaturempfindlichkeit (O_2 -Abspaltung) wie auch die Aggressivität der Dämpfe gegen Hahnfett oder Quecksilber. In einer Fraktion scheint mit ziemlicher Sicherheit das Fluorid der Peroxydischwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ vorzuliegen. W. [VB 458]

Kolloquium der Chemischen Institute der Universität Tübingen

am 9. Januar 1958

F. CRAMER, Heidelberg: *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Einschlußverbindungen.*

Vortr. berichtet zusammenfassend über seine Arbeiten auf dem Gebiet der Einschlußverbindungen. Bei allen bisher untersuchten blauen Jod-Addukten liegen Einschlußverbindungen mit resonanzfähigen Jod-Ketten vor, die in kanalartige Hohlräume ein-

geschlossen sind. Hohe Elektronendichte der Wirtsmolekel fördert die Bildung von Einschlußverbindungen.

Enolisierbare Gastmolekeln liegen in der Einschlußverbindung in der Enolform vor und reagieren dann aus dieser Enolform heraus. Auf diese Weise können Einschlußverbindungen reaktionsbeschleunigend wirken³⁾. In diesem Zusammenhang ergab sich, daß α -Pyridoin von vornherein in der reinen Endiol-Form vorliegt. Die Endiol-Form wird hier durch die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoff-Brücken von den OH-Gruppen des Endiols zu den N-Atomen der Pyridin-Kerne stabilisiert. Es werden daher zwei H-Brücken-Sechsringe zwischen den jeweils entfernten OH-Gruppen und N-Atomen gebildet. Die Wasserstoff-Brücken sind sehr stabil und ändern das reaktive Verhalten dieser Verbindung entscheidend: Pyridoin reagiert nicht mit Methyljodid, Diazomethan bleibt ohne Einwirkung, mit Zn in saurer Lösung wird nicht das Desoxyypyridoin, sondern das Glykol erhalten. Das von Dr. Lüttke untersuchte spektroskopische Verhalten ist mit diesen Tatsachen in völligem Einklang. Mit Alkoholat kann man unter Luftausschluß das tiefrote Endiolat erhalten, das sich mit Alkyl- und Acylhalogeniden zu Enoläthern bzw. -estern umsetzt. C. [VB 457]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 28. Januar 1958

K. HULTZSCH, Wiesbaden-Biebrich: *Bildung und Aufbau von Phenol-Formaldehyd-Harzen⁴⁾.*

Die völlige Unlöslichkeit der Phenolharz-Resite ließ bisher keine unmittelbare Konstitutionsaufklärung zu. Somit erscheint eine vertiefte Kenntnis der Phenolharzchemie als sicherste Grundlage für die Strukturforschung der Phenolharze. Dabei darf nicht übersehen werden, daß es eine ganze Reihe verschiedener Phenolharz-Arten gibt, die man auseinanderhalten muß.

Die Chemie der Phenolharze bzw. die verschiedenen Bildungs- und Umwandlungsarten sind äußerst vielseitig. Auf Grund der Bildungsweise ergibt sich der als wahrscheinlich zu erachtende chemische Aufbau. Abgesehen davon, daß es in Form der Novolake und Resole auch niedermolekulare Phenolharze gibt, zählen die Resite zweifellos zu den makromolekularen Stoffen. Möglicherweise entstehen in Einzelfällen sogar Riesenmolekeln. Starke Wasserstoffbindungen sind wohl ebenfalls in erheblichem Maße mitbestimmend für die hohe mechanische Festigkeit der Resite.

Nachdem die chemischen Grundlagen für die Erforschung der Phenolharz-Struktur heute gegeben sind, sollten auch physikalische Methoden in stärkerem Maße herangezogen werden. Einige Ansätze auf dem Gebiet der Infrarotspektroskopie und der Elektronenmikroskopie sind bereits zu erkennen. H. [VB 454]

¹⁾ Z. anorg. Chem. 268, 69 [1952]

²⁾ Z. anorg. Chem. 269, 232 [1952].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 626 [1952].

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 168 [1951]; 61, 93 [1949].