

## Neuerungen auf dem Gebiete der Industrie der Fette, Öle, Seifen und synthetischen Wasch-, Netz- und Dispergiermittel

Von CH. SCHWEIZER, Gersau, und E. JAAG, Biel

Die technischen Neuerungen auf dem Gebiete der Fettindustrie sind in neu erschienenen Büchern<sup>1</sup> eingehend besprochen worden. Wir wollen hier nur versuchen, die wichtigsten davon für den Nichtspezialisten herauszugreifen.

### Natürliche Fette und fette Öle

Von den Ölfrüchten hat heute die Sojabohne ganz besondere Bedeutung erlangt. Die sprunghafte Entwicklung ihres Anbaues in verschiedenen Ländern, ganz besonders in den USA, kennzeichnet am besten ihre Rolle als Fett- und Eiweißquelle<sup>2</sup>. Die Gewinnung und Verarbeitung von Sojaöl hat die Ausarbeitung einer ganzen Anzahl der noch zu besprechenden Verfahren ergeben, welche dann teilweise auch auf andere Ölsaaten übertragen wurden. Wir werden sehen, daß dabei nicht nur die Gewinnung eines einwandfreien Speiseöls, sondern auch die Verwendung des Sojaöls für technische Zwecke, wie Anstrichmittel, Alkydharze usw., begleitend waren<sup>3</sup>.

Für technische Zwecke ist das Fettsäuregemisch von Bedeutung geworden, welches unter dem Namen Tallöl (Fichtenöl) bekannt ist und bei der Herstellung des Sulfit- und Sulfatzellstoffes in Form einer schwarzbraunen Natronseife anfällt und auf den Ablaugen obenauf schwimmt<sup>4</sup>.

Für die Gewinnung des Sojaöls hat die Extraktion mit Lösungsmitteln das Pressen weitgehend verdrängt<sup>5</sup>. Als Lösungsmittel kommen vorwiegend Benzin, Schwefelkohlenstoff und das nicht entflammare Trichloräthylen in Betracht<sup>6</sup>. Der Vorteil der Extraktion beruht auf einer Ölausbeute von 95–98 % gegenüber einer solchen von nur 75–80 % beim Pressen. Die Erzielung einer maximalen Ölausbeute ist wichtig, da das Öl etwa den fünffachen Preis des ausgepressten Rückstandes erzielt<sup>7</sup>. Die Hauptschwierigkeit, das Extraktionsverfahren kontinuierlich zu gestalten, bestand darin, trotz den unvermeidlichen und oft zahlreichen beweglichen Teilen der Apparatur einen zur Verhinderung von Lösungsmittelverlusten hermetischen Abschluß zu finden. Die Lösung

dieses Problems ist erst in jüngster Zeit in technisch befriedigender Weise gelungen<sup>7</sup>.

Eines der neuesten, in den USA ausgearbeiteten Verfahren besteht darin, daß man das getrocknete Ölsamenmehl mit dem Lösungsmittel im Gegenstrom in einer Reihe von Superzentrifugen behandelt. In diesen wird ein Öl-Lösungsmittel-Gemisch in kontinuierlicher Weise vom extrahierten Rückstand getrennt und dann das Lösungsmittel vom Öl durch Destillation befreit<sup>8</sup>.

Praktisch ohne Destillation arbeitet ein anderes Verfahren, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Öle in Alkohol in der Wärme und in der Kälte beruht. Das in der Wärme gelöste Öl wird in der Kälte vom Alkohol abgeschieden, den man in den Betrieb zurückleitet. Nur ein geringer, im Öl verbleibender Anteil von Alkohol (etwa 7 %) muß dann noch durch Destillation mit direktem Wasserdampf abgeschieden werden. Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg auf Sojamehl angewendet. Im Alkohol reichern sich nach und nach alle Nichtölbestandteile an, so daß ein reineres Öl erhalten wird als mit anderen Lösungsmitteln. Gleichzeitig wird auch eine größere Reinheit des aus dem Rückstand extrahierbaren Eiweißes und eine Entbitterung des Sojamehles erzielt. Der größte Vorteil ist aber der bedeutend geringere Dampfverbrauch<sup>9</sup>.

Im Gegensatz zu Sojaöl ist es bei der Gewinnung von Ölen aus Ölsamen mit mehr als 50 % Ölgehalt, wie Leinsamen, Baumwollsaamen usw., nicht möglich, eine quantitative Extraktion zu erzielen; es bleiben etwa 2–3 % Öl zurück. In diesen Fällen gewinnt man den Hauptanteil an Öl durch Vorpressen und unterwirft dann erst den verbleibenden Rest der Extraktion. Dieses Verfahren erwies sich auch als wirtschaftlich vorteilhaft<sup>10</sup>.

Die pflanzlichen Rohöle bedürfen meistens einer Reinigung, bei welcher man die mechanische Läuterung und die eigentliche Raffination unterscheidet<sup>11</sup>.

Die Läuterung umfaßt die Entfernung von Wasser und groben Verunreinigungen. Gegenüber der bisher üblichen Sedimentation und Filtration erhöht die neuzeitliche Zentrifugierung die Leistungsfähigkeit eines Betriebes und kann heute zur Grob- wie auch zur Feinreinigung der Öle herangezogen

<sup>1</sup> BAILEY, *Industrial Oil and Fat Products*, New York 1945; MARTINENGI, *Chimica e Tecnologia degli Oli, Grassi e Derivati*, Milano 1948.

<sup>2</sup> LÜDE, *Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen*, S. 94, Dresden und Leipzig 1948.

<sup>3</sup> GOSS, *Chem. Eng. Ind.* 40, 2247 (1948).

<sup>4</sup> RUMPEL, *Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Ost.* 3, 47 (1949); vgl. *Chimica* 3, 250 (1949). LAST, *Seifen — Öle — Fette ... Wachse* 76, 177 (1950).

<sup>5</sup> GOSS, *l. c.* 2247.

<sup>6</sup> MARTINENGI, *l. c.* 86.

<sup>7</sup> *Ibid.* 137.

<sup>8</sup> RIGAMONTI, *Chim. e Ind.* 32, 53 (1950).

<sup>9</sup> BECKEL et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 25, 7 (1948); nach RIGAMONTI, *l. c.* 54.

<sup>10</sup> GOSS, *l. c.* 2247.

<sup>11</sup> MARTINENGI, *l. c.* 172.

werden. Allerdings haben auch die Filter Verbesserungen erfahren<sup>12</sup>.

Als Raffination bezeichnet man die Gesamtheit der Behandlungen, welchen die geläuterten Öle unterworfen werden können. Hierher gehören Entschleimung, Entsäuerung, Entfärbung und Geruchslosmachung<sup>13</sup>.

Sehr verbreitet ist heute die kontinuierliche Entsäuerung, welche z. B. so vorgenommen werden kann, daß man das Öl in besonderen Reaktionsgefäßen mit der nötigen Menge Natronlauge mischt und dann die so entstandene Seife in einer Ultrazentrifuge abtrennt. Das entsäuerte Öl wird noch ein- oder zweimal mit warmem Wasser gewaschen und von diesem wieder durch Zentrifugieren getrennt. Außer dem Vorteil einer geringeren Raumbeanspruchung durch die Apparatur besteht auch noch der eines geringeren Ölverlustes im Seifenstock, weil die Zentrifuge eine bessere Trennung ermöglicht. Der Ölverlust soll wenigstens um 30 % geringer sein als beim diskontinuierlichen Verfahren<sup>14</sup>.

An Stelle der Natronlauge wird jetzt auch die viel billigere Soda verwendet. Die Raffinationsverluste scheinen dabei geringer zu sein, da mit Soda die Tendenz zur Verseifung der Glyceride weniger groß ist. Um die letzten Spuren von Säuren und stark gefärbten Substanzen zu entfernen, muß aber noch eine Nachbehandlung mit Natronlauge angeschlossen werden<sup>15</sup>.

Außer durch Neutralisation oder Wasserdampfdestillation kann die Entfernung der freien Fettsäuren von den neutralen Triglyceriden auch durch Extraktion mit Lösungsmitteln vorgenommen werden. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Methoden ist dieses Verfahren auch auf stark saure Fette anwendbar<sup>16</sup>. Da diese Behandlungsweise auch die Abscheidung anderer Bestandteile ermöglicht, werden wir bei der Besprechung der Fraktionierung der Öle näher darauf eingehen.

Neuerdings wurde die kontinuierliche Arbeitsweise auch beim Entfärben (Bleichen) der Öle eingeführt. Dabei wird das Gemisch von Öl und Adsorptionsmittel bei 54 °C im Vakuum versprüht, um Wasser und gelösten Sauerstoff zu entfernen. Nach dem Aufheizen auf 105—115 ° erfolgt ein zweites Versprühen im Vakuum. Schließlich passiert das Gemisch zwei hintereinandergeschaltete Filterpressen und wird auf 54 ° abgekühlt. Die Vorteile dieses Verfahrens sollen größere Bleichwirkung, höhere Stabilität des Öles gegen Oxydation, Verringerung des Seifengehaltes im Öle und dadurch geringere

Katalysatorvergiftung beim Härten, Einsparung an Adsorbierungsmitteln, bessere Geschmackserhaltung des desodorisierten und gehärteten Öles und geringerer Zeitaufwand sein<sup>17</sup>.

In vielen Fällen kann die Entsäuerung und Geruchslosmachung gleichzeitig vorgenommen werden. Hierfür eignet sich das «WECKER»-Verfahren, nach welchem übersättigter Wasserdampf, der fein verteilte Tröpfchen enthält, unter hohem Vakuum eingeleitet wird<sup>18</sup>.

Eines der ersten Verfahren der Fraktionierung fetter Öle beruhte auf der fraktionierten Destillation der abgespaltenen Fettsäuren. Aus dem mit Sojaöl erhaltenen Fettsäuregemisch konnte auf diese Weise die Palmitinsäure (C<sub>16</sub>) entfernt werden unter Hinterlassung eines Rückstandes, der etwas ungesättigter ist als das ursprüngliche Gemisch. Im Falle von Fischöl wurden die C<sub>18</sub>-Säuren unter Hinterlassung der stark ungesättigten C<sub>22</sub>-Säuren abdestilliert. Die erhaltenen Fraktionen können wieder zu Glyceriden aufgebaut oder auch zur Herstellung verschiedener Produkte, wie Alkydharze, Amine, Emulgierungsmittel und anderer Derivate, dienen<sup>19</sup>.

Ein neues Verfahren zur Fraktionierung sowohl von Ölen als auch von Fettsäuren ist das sogenannte Emersol-Verfahren für kontinuierliche Kristallisation. Dabei werden die höher schmelzenden Komponenten unter genau einzuhaltenden Bedingungen in polaren Lösungsmitteln unter Abkühlen auskristallisieren gelassen und dann in einem kontinuierlichen Vakuumfilter entfernt. Eine charakteristische Anwendung dieses Verfahrens ist die Trennung von Ölsäure und Stearinsäure<sup>20</sup>. Nach diesem Prinzip erzielt man bei Olivenöl einen weniger «fettigen» Geschmack und eine leichtere Verdaulichkeit («Entmargarinisieren»)<sup>21</sup>.

Die Fraktionierung vegetabilischer Öle kann aber auch mit selektiven Lösungsmitteln erfolgen, wie dies schon seit langem in der Mineralölindustrie geschieht<sup>22</sup>. Außer der bereits bei der Raffination erwähnten Entsäuerung kann auf diese Weise eine Trennung der gesättigten und ungesättigten Komponenten (Fettsäuren oder Glyceride) vorgenommen werden, so daß man aus einem halbtrocknenden Öl neben einem normalen Speiseöl ein trocknendes für die Anstrichtechnik erhält. Durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln können aber auch wertvolle Begleitsubstanzen der natür-

<sup>17</sup> KING und WHARTON, J. Amer. Oil Chem. Soc. 27, 389 (1949); nach HEISS, Chem. Ing. Techn. 22, 123 (1950).

<sup>18</sup> MARTINENGI, l. c. 173.

<sup>19</sup> GOSS, l. c. 2248.

<sup>20</sup> KISTLER et al., Oil & Soap 23, 146 (1946); nach GOSS, l. c. 2248.

<sup>21</sup> MARTINENGI, l. c. 173.

<sup>22</sup> MARTINENGI, l. c. 440.

<sup>12</sup> LÜDE, l. c. 80.

<sup>13</sup> MARTINENGI, l. c. 176.

<sup>14</sup> RIGAMONTI, l. c. 55.

<sup>15</sup> GOSS, l. c. 2249.

<sup>16</sup> RIGAMONTI, l. c. 60.

lichen Öle gewonnen werden. Auf diese Weise werden also nicht nur, wie früher, minderwertige Bestandteile entfernt, sondern in gewissen Fällen können aus einem einzigen Ausgangsprodukt zwei oder mehr wichtige Endprodukte erhalten werden. Als Lösungsmittel für die selektive Extraktion («*liquid-liquid-extraction*») werden Propan und Furfurol vorgeschlagen.

Furfurol ist bei Raumtemperatur mit den meisten Pflanzenölen nur teilweise mischbar, und die Glyceride ungesättigter Fettsäuren sind löslicher als die der gesättigten. Auf diese Weise konnte Sojaöl in trocknende Öle für die Anstrichtechnik und in nicht-trocknende für Speisezwecke getrennt werden. Das gleiche Verfahren dient auch zur Gewinnung wertvoller, aber in geringer Menge vorhandener Anteile und zur Entfernung unerwünschter Bestandteile<sup>23</sup>.

Die besten Resultate scheint man bisher mit dem Soloxol-Verfahren erzielt zu haben, nach welchem man mit unter Druck flüssig gehaltenem Propan arbeitet. Die bei gewöhnlicher Temperatur gelösten Bestandteile werden in abgestufter Weise ausgeschieden, je mehr man sich der kritischen Temperatur des Propanes von 97 °C nähert. Auf diese Weise läßt sich nicht nur eine vollständige Raffination pflanzlicher Öle, sondern auch die Aufteilung neutraler Öle in mehr oder weniger gesättigte Anteile vornehmen. Bei Fischtranen konnte auch das Vitamin A auf eine kleine Fraktion konzentriert werden. Da das Verfahren gestattet, reine Fraktionen von Fetten von freien Fettsäuren, Farbstoffen, Sterolen und Lecithinen zu trennen, und die Temperatur von 100 ° nicht überschritten wird, wodurch ein Abbau oder eine Polymerisation verhindert und auch die Vitamine geschont werden, werden Raffinationsverluste praktisch vermieden<sup>24</sup>.

Auch die Molekulardestillation hat sich für die Abtrennung gewisser Bestandteile als geeignet erwiesen und wird technisch zur Gewinnung von Vitaminkonzentraten benutzt<sup>25</sup>.

Zur hydrolytischen Spaltung der Fette verwendet man heute neben dem alten Seifensiedeverfahren solche, bei welchen die Reaktion in Autoklaven unter Druck oder in offenen Kesseln bei 100 °C in saurem Medium und in Gegenwart eines Katalysators, der gewöhnlich aus einer Alkylarylsulfonsäure besteht (TWITCHELL-Verfahren), vorgenommen wird. In beiden Fällen ist der Mechanismus der gleiche: die Reaktion verläuft vorwiegend in der homogenen Ölphase unter der Einwirkung geringer, darin gelöster Wassermengen, welche durch Wasserstoffionen aktiviert werden. Bei beiden Verfahren ist auch die Wirkung der Katalysatoren die

gleiche, indem sie die Löslichkeit des Wassers im Öl steigern und das Wasser durch Freimachen von Wasserstoffionen aktivieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Temperaturerhöhung und Katalysatormenge gesteigert, wovon bei den erwähnten Verfahren praktisch Gebrauch gemacht wird<sup>26</sup>. Sie werden in kontinuierlicher Weise sowohl im Gegenstrom- als auch im Gleichstromprinzip angewendet<sup>27</sup>.

Auf dem Gebiete der Abtrennung der Fettsäuren sind die bisherigen Destillationsmethoden durch neuartige Destillationskammern, neue Erwärmungsmethoden (Dowtherm) und Vakuumapparaturen verbessert worden, wodurch schneller, bei tieferen Temperaturen und mit weniger Rückständen gearbeitet werden kann<sup>28</sup>.

Wir haben schon bei der Besprechung der Fraktionierung der Öle darauf hingewiesen, daß auch die Trennung der Fettsäuren außer durch fraktionierte Destillation durch fraktionierte Kristallisation unter Abkühlen und durch Anwendung selektiver Lösungsmittel vorgenommen werden kann.

Was nun die Verwertung der höheren Fettsäuren anbetrifft, so werden die niederen Homologen mit 8 oder 10 Kohlenstoffatomen oder ihre Derivate zur Herstellung von Essenzen, Parfums, Würzstoffen, Desinfektionsmitteln, Flotationsmitteln, Schaumbekämpfungsmitteln, Farbstoffen, Pharmazeutika, schwersiedenden Lösungsmitteln und Weichmachern für Lacke, Gummi, Kunststoffe, Wachse und Harze, sowie als Zwischenprodukte für zahlreiche andere Verbindungen verwendet. Mit zwei Kohlenstoffatomen mehr tritt die Verarbeitung zu Alkydharzen hinzu, außerdem ergeben sie Reinigungs- und Netzmittel. Die nächsthöheren finden mehr Verwendung für Toiletten- und Rasier-Cremen und -Seifen sowie in Metallseifen. Diese werden Kautschuk und Fettgemischen, synthetischen Harzen und Anstrichfarben zugesetzt. Die hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehende Fraktion wird in Kunststoffen, Salben und kosmetischen Produkten verwendet oder dient zur Herstellung von Wasch- und Netzmitteln sowie als Ausgangsprodukt für Synthesen. Die Stearinsäurefraktion wird hauptsächlich auf Metallstearate, Cremen, Rasierseifen, Kautschukzusätze, Pharmazeutika, Hartfette und Kosmetika verarbeitet. Gemische der ungesättigten Öl- und Leinölsäure werden in Seifengelen, Spezialschmiermitteln, Ölemulsionen, Flotationsmitteln, Alkydharzen sowie als Emulgierungs-, Netz- und Durchdringungsmittel in der Leder- und Textilindustrie usw. verwendet. Der Fraktionierungsrückstand, welchen man als «Stearinpech» bezeichnet, ist wert-

<sup>23</sup> DEMMERLE, Ind. Eng. Chem. 39, 126 (1947).

<sup>24</sup> HIXSON und BOCKELMANN, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 38, 801 (1942); nach MARTINENGI, l. c. 193.

<sup>25</sup> HICKMANN et al., Ind. Eng. Chem. 38, 28 (1946).

<sup>26</sup> LASCARAY, Ind. Eng. Chem. 41, 786 (1949).

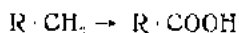
<sup>27</sup> KENYON et al., Ind. Eng. Chem. 42, 202 (1950).

<sup>28</sup> RIGAMONTI, l. c. 56.

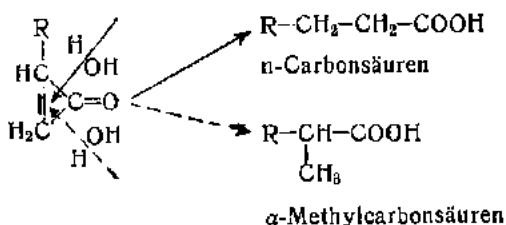
voll in roten oder schwarzen Anstrichfarben, Isoliermaterialien, Bodenwachsen und Tinten. Die stark ungesättigten Gemische werden namentlich zur Herstellung schnelltrocknender Farben und Lacke benötigt<sup>29</sup>.

**II. Synthetische Fette**

Synthetische Fette werden gewonnen, indem man zuerst durch Oxydation von Paraffinen höhere Fettsäuren herstellt<sup>30</sup>



Diese Fettsäuren können aber auch aus Olefinen erhalten werden, die durch Paraffinkrackung oder als sogenannte Primärolefine unmittelbar aus Wassergas herstellbar sind. Diese Olefine werden dann in Gegenwart der aus der Acetylenchemie bekannten Metallcarbonylkatalysatoren mit Kohlenoxyd und Wasser umgesetzt. Dabei entstehen vorwiegend  $\alpha$ -methylsubstituierte neben geradkettigen Fettsäuren<sup>31</sup>:



Diese synthetischen Fettsäuren werden dann in üblicher Weise mit Glycerin verestert. Die so erhaltenen Fette haben in Deutschland als Speisefette Interesse gefunden, doch scheinen über deren Verträglichkeit bei Dauergenuß die Ansichten noch auseinanderzugehen. Dagegen ist man sich darüber einig, daß auf technischem Gebiet alle für Ernährungszwecke verwendbaren Fette grundsätzlich durch synthetische Produkte zu ersetzen sind. Es wird vorgeschlagen, synthetische Fettsäuren als Seifen, Salze aliphatischer Sulfonsäuren (Mersolate) als Textilhilfsmittel und Waschmittel sowie vollsynthetische Sulfonate als Feinwaschmittel einzusetzen<sup>32</sup>. Es scheinen auch Verfahren zur Herstellung synthetischer Öle für die Lackindustrie aus Pentaerythrit oder Sorbit ausgearbeitet zu werden<sup>33</sup>.

**III. Fettderivate**

Von den neueren Fettderivaten spielen die Fettalkohole eine Rolle für die Herstellung der als Wasch- und Netzmittel dienenden Fettalkoholsulfonate, wie  $C_{17}H_{35} \cdot O \cdot SO_3Na$ . Durch Hydrieren von

<sup>29</sup> KENVON et al., *l. c.* 213.

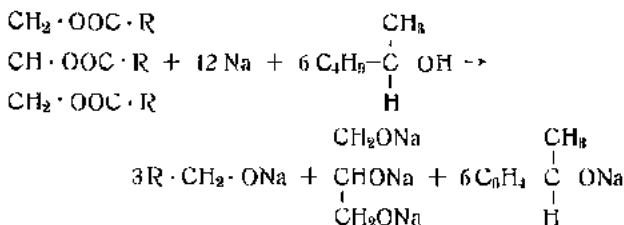
<sup>30</sup> RENNKAMP, *Z. physiol. Chem.* **259**, 235 (1939); nach HAUROWITZ, Fortschritte der Biochemie, S. 52, Basel und New York 1948.

<sup>31</sup> REPPE, *Experientia* **5**, 109 (1949).

<sup>32</sup> WACHS und REITSTÖTTER, *Angew. Chem. B* **20**, 61 (1948).

<sup>33</sup> RIGAMONTI, *l. c.* 63.

Triglyceriden unter Druck und in Gegenwart von Katalysatoren erhält man vorwiegend gesättigte Alkohole, während die Reduktion von Glyceriden oder Estern der Fettsäuren mit metallischem Natrium und einem reduzierenden Alkohol hauptsächlich ungesättigte Alkohole ergibt. Bei Verwendung von Methyl-amylo-alkohol als reduzierender Alkohol kann dieses Verfahren in vereinfachter Weise wie folgt dargestellt werden:



Die so erhaltenen Natriumsalze werden dann verseift und die dabei entstehenden Alkohole durch Destillation getrennt, wobei man entsprechend obiger Gleichung neben den Fettalkoholen auch Glycerin erhält und den reduzierenden Alkohol zurückgewinnt<sup>34</sup>.

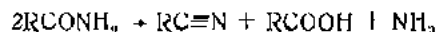
Andere Fettderivate werden durch Umesterung (*«interesterification»*) erhalten, welche darauf beruht, daß ein Fett (oder ein anderes aus Fettsäureestern bestehendes Ausgangsprodukt) durch Einwirkung von anderen Fettsäuren, Alkoholen oder Estern eine Umlagerung in den Säureradikalen erfährt. Die Eigenschaften können auf diese Weise weitgehend modifiziert werden<sup>35</sup>.

Heute wird auch eine Reihe von Derivaten der höheren Fettsäuren in technischem Maßstab gewonnen. Mit Ammoniak bilden die Carbonsäuren Ammoniumsalze, welche durch Erhitzen unter Austritt von Wasser Amide ergeben:



Diese werden zur Verminderung der Klebrigkeit von Kautschuk und Harzüberzügen und zur Verbesserung der Gleitfähigkeit und des Glanzes von Tinten verwendet sowie als gegenseitige Lösungsmittel für Wachse in Harzen und als Ausgangsmaterial für wasserabstoßende und weichmachende Mittel.

Werden die Amine weiter bei höherer Temperatur erhitzt, so zerfallen sie in Nitrile, Fettsäuren und Ammoniak:



Wenn Ammoniak im Überschuß vorhanden ist, bildet sich aus der Säure von neuem Ammoniumsalz, und der Vorgang wiederholt sich, bis eventuell die Umwandlung in Nitrile quantitativ ist. Diese dienen als Weichmachungsmittel für synthetische Fasern, als Schmiermittel beim Garnspinnen, als Flotationsmittel und als Ausgangsmaterial für die Synthese

<sup>34</sup> KASTENS et al., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 438 (1949).

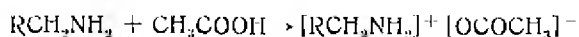
<sup>35</sup> MARTINENGHU, *l. c.* 559.

von wasserabstoßenden Produkten. Sie halten auch Insekten fern, während sie von Menschen als geruchlos empfunden werden.

Nitrile ergeben durch Anlagerung von zwei Wasserstoffmolekülen mittels eines Katalysators primäre Amine:



welche ihrerseits mit Essigsäure in Aminoacetate übergeführt werden:



Diese sind kationaktive Waschmittel.

Kürzlich wurden auch Diamine von Fettradi- kalen und ihre Salze in den Handel gebracht, welche sich durch besondere oberflächenaktive, emulgierende und keimtötende Eigenschaften auszeichnen sollen.

Mit drei Molen eines Alkylhalogenides, z. B. Methylchlorid, können aus Aminen auch quaternäre Ammoniumsalze erhalten werden:



Sie sind ebenfalls kationoberflächenaktiv und besitzen starke bakterizide und fungizide Wirkung<sup>36</sup>.

Eine andere Art von Produkten stellen die Monoglyceride der Fettsäuren dar, welche in der Lebensmittelindustrie Verwendung gefunden haben sowie als körpergebende Emulgatoren für Ö/W-Emulsionen in der Kosmetik. Ihre emulgierenden Eigenschaften erleichtern die Herstellung von Margarine und die Mischung von Fetten mit Zucker, Mehl, Milch und anderen Komponenten für die Gewinnung von Süßigkeiten<sup>37</sup>.

#### IV. Seifen

Bekanntlich werden bei der Seifenfabrikation die Alkalisalze der Fettsäuren entweder durch Behandlung der Neutralfette mit Lauge oder durch Neutralisation von Fettsäuren mit Soda hergestellt. Für beide Verfahren sind kontinuierliche Arbeitsweisen ausgearbeitet worden<sup>38</sup>. Diese lassen sich verhältnismäßig leicht verwirklichen, wenn man mit destillierten Fettsäuren arbeitet. Schwieriger wird es dagegen, wenn man einfach mit verseiften Fetten arbeitet, da dann die Verunreinigungen der verwendeten Öle entfernt werden müssen. Noch komplizierter wird die kontinuierliche Arbeitsweise, wenn man einfach technische Öle mit Natronlauge behandelt, weil dann noch die Abtrennung der Glycerinlaugen dazukommt. Gewöhnlich arbeitet man mit Fett-Laugen-Emulsionen, indem man die Hydrolyse durch hohe Temperaturen, hohen Druck oder

Katalysatoren beschleunigt<sup>39</sup>. Wichtig vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist, daß mit diesen Verfahren erhöhte Glycerinausbeuten, Zeiteinsparungen und Einsparungen an Kraft und Arbeit gemacht werden können<sup>40</sup>.

Mit hoher Temperatur und hohem Druck arbeitet man beispielsweise beim CLAYTON-Verfahren. Nach Erhitzen der Emulsion von Öl in Natronlauge bis zu 290 °C gelangt das Reaktionsprodukt in einen Vakuumkonzentrationsapparat, wo durch Destillation direkt ein konzentriertes Glycerin erhalten wird, während eine vollkommen trockene Seife zurückbleibt<sup>41</sup>. Seitdem man erkannt hat, daß die Verseifung im Gegensatz zur Fettsäure Spaltung namentlich an den Phasenoberflächen und demnach also in einem heterogenen System stattfindet, hat man unter Verwendung sehr feiner Dispersionen von Öl in Lauge auch bei einer 100 °C nicht überschreitenden Temperatur gearbeitet, wie beim MONSAYON-Verfahren<sup>42</sup>. Bei beiden Verfahren dauert die Umwandlung nur einige Minuten. Mit niedrigerer Temperatur arbeitet man auch beim SHARPLESS-Verfahren. Die Verseifung wird hier stufenweise vorgenommen und jedesmal die Seifenphase von der wässrigen Phase durch Superzentrifugen getrennt. Die Flüssigkeiten bewegen sich im Gegenstrom zur Seife, wodurch eine vollkommene Wiedergewinnung der Lauge und des Glycerins ermöglicht wird<sup>43</sup>.

In letzter Zeit sind verschiedene neue Zusatzmittel für Seifen vorgeschlagen worden. Erwähnt sei hier nur, daß keimtötende Mittel enthaltende Seifen bei ausschließlichem und täglichem Gebrauch den Geruch von Körperausdünstungen verhindern sollen<sup>44</sup>. Die in Seifen verwendeten synthetischen Füllmaterialien aus Harnstoff-Formaldehyd-Harzen scheinen von der Haut gut vertragen zu werden; Fälle von beobachteter Dermatitis waren auf Fettsäuren zurückzuführen<sup>45</sup>.

#### V. Synthetische Wasch-, Netz- und Dispergiermittel

Die teilweise bereits bei den Fettderivaten erwähnten oberflächenaktiven synthetischen Reinigungsmittel werden nicht nur in der Textilindustrie als Wasch-, Netz- und Dispergiermittel, sondern auch in fast allen andern Industrien, von der Nahrungsmittel- bis zur Stahlindustrie, verwendet. Außerdem finden sie im täglichen Leben zum Reinigen der Haut, der Zähne, des Haares, der Kleidung, des Ge-

<sup>39</sup> SNELL, Chem. Eng. News, 28, 29 (1950).

<sup>41</sup> MARTINENGI, l. c. 600.

<sup>42</sup> LACHAMPT, Ind. Corps Gras 1, 4 (1947); Seemüller, *ibid.* 2, 47 (1947); nach Martineghi, l. c. 610.

<sup>43</sup> RIGAMONTI, l. c. 59.

<sup>44</sup> SNELL, l. c. 29.

<sup>45</sup> SCHNEIDER, Dtsch. med. Wschr. 74, 741 (1949); nach Chem. Abstr. 43, 7197 (1949).

<sup>46</sup> SNELL, Chem. Eng. News 27, 2256 (1949).

<sup>36</sup> KENYON et al., Ind. Eng. Chem. 42, 202 (1950), und RIGAMONTI, l. c. 63.

<sup>37</sup> RIGAMONTI, l. c. 63.

<sup>38</sup> MARTINENGI, l. c. 598.

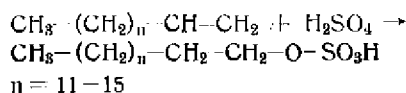
<sup>39</sup> SEAMAN, Soap, Perfumery & Cosmetics 22, 284 und 391 (1949); nach Chem. Abstr. 43, 8177 (1949).

schirrs und der Fußböden Anwendung<sup>46</sup>. Die Wirkung dieser Reinigungsmittel besteht vor allem in der Verminderung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung.

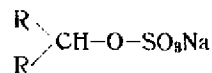
Schematisch betrachtet, besteht das Molekül der seifenartigen Stoffe aus einem hydrophilen «Kopf» (bei Seife der Carboxylgruppe) und einem hydrophoben «Schwanz» (Kohlenwasserstoffkette von 10–20 Kohlenstoffatomen). Je nachdem der «Kopf» eine saure oder eine basische Gruppe ist, unterscheidet man «Anion-» und «Kationseifen».<sup>47</sup> Dazu kommt in neuerer Zeit die Gruppe der nichtionogenen oberflächenaktiven Körper. Sie haben bis heute noch den Nachteil, nur in flüssiger Form hergestellt werden zu können, stehen aber hinsichtlich Netzvermögen an erster Stelle.

Zu den anionaktiven Produkten gehören die gewöhnlichen Seifen, welche man als  $(R\ COO)^- Me^+$  schreiben kann. Seit etwa 1930 sind neben die Seife «synthetische Waschmittel» getreten, welche den Vorteil haben, praktisch neutrale, wässrige Lösungen zu geben und lösliche Calcium- und Magnesiumsalze zu bilden, so daß sie auch in hartem Wasser verwendbar sind. Die Entwicklung dieser neuen Stoffe begann mit der Auffindung der Fettalkoholsulfonate  $(R-OSO_3)^- Me^+$ . Das Radikal R besteht meistens aus einer unverzweigten aliphatischen Kette mit 12–18 Kohlenstoffatomen (Lauryl-, Palmityl-, Oleyl- oder Stearylgruppen). Wird der Rest länger oder kürzer, so nimmt die Oberflächenaktivität ab<sup>48</sup>. Den ersten Fettalkoholsulfonaten, bekannt als Gardinol-Marken, folgten bald (1931) die Fettsäurekondensationsprodukte Igepon A und T (heute unter dem Namen Hostapon), welche ebenfalls gegen Hartwasser und verdünnte Säuren beständig sind.

In den letzten Jahren hat die Entwicklung der synthetischen Waschmittel vorläufig mit den aus Olefinen gewonnenen Alkylsulfonaten und ganz besonders den Alkyl-aryl-sulfonaten ihren Gipfelpunkt erreicht, indem diese Produkte im großen billig aus Erdöl hergestellt werden können<sup>49</sup>. Für die Alkylsulfonate geht man von höhermolekularen Olefinen aus, wie sie beim Kracken des Paraffins entstehen, und unterwirft sie der Sulfonierung:

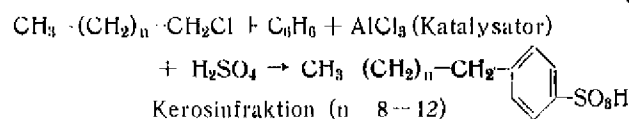


Durch Neutralisieren mit Natronlauge erhält man dann das Natriumsalz. Bei Verwendung von Iso-Olefinen ergeben sich Alkylsulfonate folgender Konstitution, wobei R Alkylreste mit 6–9 Kohlenstoffatomen darstellen:



Nach diesem Verfahren werden die Teepol-Produkte hergestellt, die vor allem in der Textil-, Papier- und Lederindustrie Verwendung finden. Ebenfalls zur Gruppe der Alkylsulfonate gehören die aus synthetischen Kohlenwasserstoffen (Kogasinsynthese) durch Sulfochlorierung gewonnenen Mersoltypen<sup>50</sup>, welche durch anschließende Verseifung in waschaktive Alkalisalze (Mersolate) übergeführt werden. Die wasserlöslichmachenden Sulfonsäuregruppen sind jedoch nur in geringem Maße endständig, sondern statistisch über das Molekül verteilt, was diese Produkte als Waschmittel nachteilig beeinflusst.

Mengenmäßig stehen heute unter den synthetischen Waschmitteln die Aryl-alkyl-sulfonate<sup>51</sup> an erster Stelle. Sie werden hergestellt durch Chlorieren der höhern Petroleumfraktionen und anschließender Kondensation nach FRIEDEL-CRAFTS mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nach Reinigung durch Destillation folgt Sulfonierung und Neutralisation, wobei die meisten Handelsmarken noch Glaubersalz aus dem Überschuß an Schwefelsäure enthalten. Diese Alkyl-aryl-sulfonate, meist Dodecyl-benzol-sulfonate,



sind Isomerengemische, gestreckte und verzweigte Kohlenstoffketten enthaltend, die am häufigsten in para-Stellung am Benzolkern sitzen. Sie sind leicht löslich in kaltem Wasser, kalkbeständig, resistent gegen oxydierende und bleichende Agenzien sowie gegen Laugen und Säuren. Die hauptsächlichsten Handelsmarken sind die Nacconole, Santomerse, Oronite, Ultrawets, Sulframine usw. Ähnlich in ihrem Aufbau sind übrigens die schon seit längerer Zeit bekannten Netzmittel vom Typus der Nekale. Hier wurden kurze Kohlenwasserstoffketten (Propyl- oder Butyl-Reste) in den Naphthalin- bzw. Anthracen-Ring eingeführt und anschließend sulfoniert. Derartige Produkte zeigen gutes Netz-, jedoch nur beschränktes Waschvermögen.

Außer den bereits erwähnten Fettalkoholsulfonaten kommen noch andere anionaktive Produkte auf Fettgrundlage in Betracht, wie sulfonierte saure Amide und Monoglycerinsulfate. Wir haben diese Produkte bereits bei den Fettderivaten erwähnt. Zusätze von anorganischen Salzen, wie Natriumsulfat und Polyphosphate, sollen die Wirkung der anionaktiven Mittel verstärken. Ein Zusatz von Carboxymethylcellulose wurde

<sup>47</sup> CHWALA und MARTINA, Textil-Rdsch. 2, 147 (1947).

<sup>48</sup> FIERZ-DAVID und MERIAN, l.c. 75.

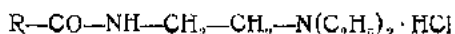
<sup>49</sup> CHWALA, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. 1, 9 (1946).

<sup>50</sup> Seifensieder-Ztg. 73, 21 (1947).

<sup>51</sup> Tintex 13, 399 (1948).

für Reinigungsmittelgemische vorgeschlagen, an welche höhere Ansprüche gestellt werden<sup>52</sup>; sie haben vor allem die Aufgabe, das Schmutztragevermögen synthetischer Waschmittel zu erhöhen. Eine gewisse Rolle, vor allem in der kosmetischen Industrie, spielen ferner Kondensationsprodukte von Fettsäurechloriden mit Eiweißabbauprodukten; die Eiweißkomponente wird durch alkalischen Aufschluß von Hautelweiß gewonnen. Derartige Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte sind als Lamepone im Handel<sup>53</sup>.

Die kationaktiven Textilhilfsmittel bilden nur eine kleine Gruppe. Zu ihnen gehören beispielsweise die schon lange bekannten Sapamine. Es sind aliphatische Amine und stellen Monoacylderivate des asymmetrischen Diäthyläthylendiamins dar, z. B.



Da diese Aminsalze durch Lauge ausgeschieden werden, führt man sie häufig in das benzylierte bzw. methylierte Ammoniumsalz über durch Behandlung mit Benzylchlorid bzw. Dimethylsulfat. Die «Kationseifen» sind keine richtigen Waschmittel, sondern interessante Appreturmittel für Seide und Kunstseide. Ferner erlangen sie mehr und mehr Bedeutung als Desinfizienzien und ermöglichen beispielsweise eine hygienische Reinigung von Geschirr, Molkereiausrüstungen usw.<sup>54</sup>

Eine weitere Gruppe seifenartiger Produkte bilden die ioneninaktiven. Diese enthalten keine ionisierbaren Gruppen, dafür aber eine Mehrzahl hydrophiler Gruppen, wie Oxy- oder Nitrogruppen, welche sie im Wasser löslich machen. Diese Gruppen müssen unsymmetrisch über das Molekül verteilt sein. Da auch diese hydrophilen Gruppen positiv oder negativ sind, ergibt sich eine analoge Unterteilung wie bei den bereits besprochenen Produk-

ten<sup>55</sup>. Zu den wichtigsten nichtionogenen Verbindungen zählen die Polyoxyäthylierungsprodukte. Die Hauptvalenzkette erhält man beispielsweise durch Polymerisation von Äthylenoxyd und kondensiert mit Fettsäuren, Amiden, Aninen oder alkylierten Phenolen. Sie haben namentlich zum Geschirrwaschen und für ähnliche Haushaltzwecke Verwendung gefunden<sup>56</sup>.

Die Zahl der bekanntgewordenen seifenartigen Erzeugnisse ist außerordentlich groß<sup>57</sup>. Entsprechend ist der Wettbewerb um die Verbraucherkreise so intensiv, wie selten zuvor. Besonders heftig geht heute die Diskussion um die Frage, ob die klassische Seife den synthetischen Waschmitteln den Platz räumen müsse. Laut der neuesten Statistik des Seifenfabrikanten-Verbandes in den USA verteilen sich dort die Waschmittel auf 65–66 % Seifenprodukte und 34–35 % Synthetika. In der Schweiz verschieben sich diese Verhältnisse ganz wesentlich zugunsten der Seife. Synthetische Waschmittel werden größtenteils nur für Feinwäsche, Shampoos und Abwaschmittel herbeigezogen, für die Kochwäsche, welche den weitaus größten Teil des Waschgutes darstellt, hat jedoch die Seife ihren ersten Platz beibehalten, besonders auch deshalb, weil es in neuerer Zeit gelang, den Schönheitsfehler der Seife, ihre Kalkempfindlichkeit, zu beheben, durch Zusätze, welche die Härtebildner des Wassers durch Überführung in lösliche Komplexsalze unschädlich machen. So einfach der chemische Aufbau der Seife auch ist, zeigt sie in wässriger Lösung kolloide Zustände, die bis heute noch von keinem synthetischen Waschmittel erreicht worden sind und die sie zum Waschen der Weißwäsche ganz besonders geeignet machen. Für die tierischen Fasern andererseits zeigen die synthetischen Waschmittel den großen Vorteil, im neutralen und sogar schwach sauren Gebiet angewendet werden zu können.

<sup>52</sup> T. H. VAUGHN und C. E. SMITH, J. Amer. Oil Chem. Soc. XXV, 44 (1948). SNELL, Chem. Eng. News 28, 29 (1950).

<sup>53</sup> Parf. & Kosmet. 31, 193 (1950).

<sup>54</sup> SNELL, l. c.

<sup>55</sup> C. SCHÖLLER, Textil-Rdsch. 5, 77 (1950); CHWALA und MARTINA l. c.

<sup>56</sup> SNELL, l. c.

<sup>57</sup> Die wichtigsten sind zusammengestellt bei FIERZ-DAVID und MERIAN, l. c. 79; J. W. McCUTCHEON, Soap & Sanit. Chem. XXV, 36 (1949); R. C. MERRILL, Soap & Sanit. Chem. XXVI, 41 (1950).