

Wachsesäuren Und Emulgatoren aus Produkten der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Wassergas und ihre Verwendung.
Dr. H. Velde

Die Primärprodukte des Syntheseverfahrens sind bekanntlich in ganz besonderer Weise als Ausgangsmaterial für weitere chemische Umwandlung geeignet.¹⁾²⁾ Erwähnt sei hier die Polymerisation der ungesättigten Gasole zu hochwertigem Benzin oder ihre Umwandlung in Alkohole, ferner die Aromatisierung einzelner Benzinfractionen, Polymerisation ungesättigter Benzine zu Schmieröl und die katalytische Reformierung und Spaltung, speziell von Gasöl, zur Herstellung von hochoktanigem Benzin. Alle diese Reaktionen werden durch die Einheitlichkeit der Primärprodukte und ihren außerordentlich geringen Gehalt an Harzstoffen und Schwefel begünstigt.

Zu diesen z.T. bereits in großtechnischem Maße durchgeführten Reaktionen gehört auch die katalytische Oxydation von Paraffingatsch mit Luft,³⁾⁴⁾⁵⁾ wobei als Hauptprodukt hochmolekulare Fettsäuren im Seifenfettbereich entstehen. Als Paraffingatsch wird der oberhalb des Gasölbereichs siedende Anteil der Primärprodukte bezeichnet mit einem Siedepunkt von ca. 450°. Bei der Normaldrucksynthese fällt er als Rückstand bei der Fraktionierung des Kondensatöls an, während er bei der Mitteldrucksynthese durch eine besondere Vakuumdestillation von den Hartparaffin-Anteilen getrennt werden muß. Die bei der Oxydation anfallenden Fettsäuren haben ihre für die Verwendung vermutlich besonders günstige, langgestreckte, gerackettige Form ebenfalls der Einheitlichkeit des Paraffins zu verdanken. Einheitlichkeit ist hier gleichzusetzen mit völliger Abwesenheit ringförmiger Kohlenwasserstoffe, weitgehender Abwesenheit verzweigter Paraffine und sehr geringem Gehalt von die Oxydation störenden Olefinen. Die für Paraffingatsch kurz skizzierte Struktur gilt auch für die hochschmelzenden Paraffine, d.h. das Tiefparaffin mit einem Schmelzpunkt von ~50° und Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von ca. 90°. Beide Produkte stellen bereits für die paraffin- und wachsverarbeitende Industrie wertvolle Grundstoffe dar, da sie sich durch ganz charakteristische Eigenschaften von Naturparaffinen unterscheiden; z.B. ist

das Tafelparaffin ganz besondere geruchlos, während sich das Hartparaffin neben seinem bisher unerreichten Schmelzpunkt durch eine für ein Paraffin außergewöhnliche Härte auszeichnet, wobei unter Härte sinngemäß nicht Schmelzpunkt, sondern die wahre Härte zu verstehen ist, also Ritzhärte oder Kerzhärte, die bei uns allgemein im Penetrometer⁶⁾ gemessen wird und auch in Penetrometern zahlen angezeigter wird. Es ist speziell diese Eigenschaft, die das Hartparaffin in nahe Beziehung zu einigen natürlichen Wachsen bringt. Man bezeichnet darum das raff. Hartparaffin auch als Hartwachs, was zwar der landläufigen Definition der Wachs nicht entspricht, aber vermöge seiner Eigenschaften gerechtfertigt erscheint. Die Ursache für dieses wachsähnliche Verhalten ist wohl in der hohen mittleren Molekülgröße zu suchen, die bei einem Erstarrungspunkt von 90° bis ca. 600 - 650 entsprechend $C_{40} - C_{45}$ liegt, obwohl die den Paraffinen eigene kristalline Struktur natürlich nicht ganz unterdrückt wird und dadurch einen gewissen Unterschied zu natürlichen Wachsen ergibt, die einen mikro-kristallinen Aufbau haben.

In der Wachs- und Paraffinindustrie bezeichnet man heute noch vielfach Paraffine mit Schmelzpunkten von 50 - 70° als Hartparaffin⁷⁾ und muß dann zur Kennzeichnung der Syntheseparaffine Ausdrücke wie "extra hart" oder "Superhartparaffin" verwenden. Ich möchte statt dessen vorschlagen die Bezeichnung "Hartparaffin" den über 80° schmelzenden ~~Syntheseparaffinen~~ Paraffinen, die nach den Arbeiten von Richter⁸⁾ bis zu Schmelzpunkten von 130° gehen können, zu belassen und für die von 50 - 80° schmelzenden Paraffine einen Ausdruck zu wählen wie beispielsweise "Mittelparaffin", sofern nicht Spezialausdrücke üblich sind, z. B. Tafelparaffin 50/52 u.ä. Durch diese Unterteilung wird eine wesentlich klarere Trennung der Paraffinarten als bisher erreicht, wobei es vorläufig noch offengelassen werden soll evtl. in dieses Schema noch den Begriff "Ceresin" einzubauen, für den eine klarere Definition ebenfalls sehr erwünscht wäre. In letzter Zeit ist darüber schon an anderer Stelle gearbeitet worden.⁹⁾

Die vorhin erwähnte physikalische Verwandtschaft mit den Wachsen veranlaßte uns nun zu prüfen, ob es nicht auf dem Wege chemischer Weiterverarbeitung möglich ist, die wachsähnlichen Eigenschaften des Syntheseparaffins dadurch zu steigern, daß den echten Wachsen chemisch verwandte Körper hergestellt wurden. Die Luftoxydation¹⁰⁾

ergab eine solche Fülle von Oxydationsprodukten wie Säuren, Estern, Alkoholen, Ketonen usw., daß es nicht möglich war, zu eindeutig definierten Verbindungen zu gelangen. Es ist aber auf anderen Wegen und zwar über sauerstoffabgebende Mittel gelungen, zu fast reinen Wachssäuren zu kommen. Wir könnten damit auch Emulgatoren mit ganz besonderen Eigenschaften herstellen, auch sind uns jetzt die Wachsalkohole zugänglich, sodaß wir in die eigentliche Wachschemie vordringen.

An dieser Stelle sei vielleicht zum besseren Verständnis ein kurzer Hinweis auf die natürlichen Wachse¹¹⁾, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung gestattet. Als Wachse bezeichnet man feste oder flüssige Naturprodukte, die in der Hauptsache ter hochmolekularer Fettsäuren, der Wachsen mit hochmolekularen Alkoholen, den Wachsalkoholen, sind. Man kann die Wachse nach verschiedenen Prinzipien einteilen, z.B. unterscheidet man feste oder flüssige Wachse, Tier- oder Pflanzenwachse, aber auch Hart- und Weichwachse. Die bekanntesten natürlichen Wachse sind

Bienenwachs—
Karnaubawachs
Candelillawachs
Wollwachs
Walrat
Montanwachs

Die Verwendung der Wachse wird von ihren physikalischen Eigenschaften beeinflusst, die wieder größtenteils von der chemischen Zusammensetzung abhängig sind. Man kann drei Hauptverwendungsgebiete unterscheiden. 1. den Oberflächenschutz, 2. die Emulsionsbildung bzw. Emulsionsverbesserung und 3. die Konsistenzregelung von Pasten und Salben. Die Eignung für den Oberflächenschutz kann man schon von der Herkunft einiger Wachse ableiten, z.B. bei dem Karnaubawachs, das in der Natur als Überzug von Blättern einer Palme vorliegt und in der Technik in gleicher Eigenschaft gebraucht wird. Besonders charakteristische Beispiele sind für Punkt 2 Wollwachs, in gereinigter Form bekannt als Lanolin, und für den 3. Punkt Bienenwachs, das allerdings auch emulsionsfördernd wirkt.

Auch für die Eigenschaften der Wachse kann man einige gemeinsame Merkmale aufstellen; es sind der muschelige Bruch, die kleinkristalline, fast amorphe Struktur und als besonders wichtige technologische Eigenschaft die noch weit unterhalb des Schmelzpunktes vorhandene

plastizität.

Über die chemische Zusammensetzung der Wachse ist noch folgendes zu sagen: Sie sind, wie erwähnt, vorwiegend Ester wie die Fette, unterscheiden sich jedoch grundsätzlich von ihnen dadurch, daß sie kein Glycerin enthalten, und daß sie nicht resorbierbar sind. Sie sind auch wesentlich komplexer im Aufbau, d.h. sie enthalten noch freie Säuren, Alkohole und Kohlenwasserstoffe, wodurch die Reindarstellung der Fettsäuren oder besser Wachsäuren, die nicht nur wissenschaftliches Interesse hat, sehr erschwert ist. Die Zusammensetzung von Bienenwachs und Karnaubawachs ist z.B. folgende: Bienenwachs ist vorwiegend Palmitinsäuremelissylester und freie Cerotinsäure im Verhältnis 86:14, daneben enthält es noch freie Melissylsäure, freien Melissylalkohol und Cerylalkohol und etwa 12% Paraffinkohlenwasserstoffe, außerdem verschiedene andere Stoffe in kleineren Mengen; Karnaubawachs besteht vorwiegend aus Cerotinsäuremyricylester und enthält außerdem noch freie Cerotinsäure, Karnaubasäure, Cerylalkohol, Myricylalkohol, Melissylalkohol und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs.

~~Die erwähnten Säuren sind "chemisch gesprochen" gesättigte Fettsäuren~~ und damit Homologe der Seifenfettsäuren. Unter "hochmolekularen Fettsäuren" versteht man heute allgemein in der Technik Seifenfettsäuren, d.h. Säuren, die im Molbereich etwa C_{12} - C_{18} liegen und zur Herstellung von Seifen geeignet sind. Bevor die Paraffinoxydation technisch durchgeführt wurde, wurden sie nur durch Spaltung natürlicher Fette hergestellt, z.B. aus Talg, Talgfett und anderen Fetten und Ölen.

Das Gegenstück zu den Seifenfettsäuren im Molbereich oberhalb C_{20} sind die Wachsäuren.¹²⁾ Die wichtigsten von ihnen, die in den Naturprodukten enthalten sind, sind die

Lignocerinsäure
Karnaubasäure
Cerotinsäure
Carbocerinsäure
Montansäure
Melissinsäure
Myricinsäure

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

zu denen die entsprechenden Alkohole

Carnaubylalkohol
Cerylalkohol
Montanylalkohol
Melissylalkohol
Mydricylalkohol

gehören. Die Zuordnung der C-Zahlen zu den einzelnen Säuren ist noch nicht überall ganz klar, z.B. wird für Montansäure C₂₈ und C₂₉ angegeben, für C₂₄ Karnaubasäure und Lignocerinsäure usw.

Diese Unklarheiten treten als Folge der hohen Molekulargewichte und der langen Kohlenwasserstoffkette auf, da sich sämtliche Reaktionen nicht mehr so einfach durchführen lassen wie beispielsweise bei den Seifenfettsäuren. Z.B. wirkt sich bei den Verseifungen der Ester außerordentlich ungünstig aus, daß die COOH-Gruppe nur einen sehr geringen Einfluß auf das Gesamtmolekül hat. Die hohen Molekulargewichte ergeben dazu so hohe Siedepunkte, daß auch die Vakuumdestillation der Wachsester praktisch nicht mehr durchführbar wird und die der Methyl-ester nur im Hochvakuum¹³⁾. Eine weitere Folge der langen Kettenlänge ist z.B. auch, speziell bei Paraffinen, eine erschwerte Löslichkeit. Alle diese Eigenschaften beeinflussen neben dem bereits erwähnten komplexen Aufbau der Wachse die Reindarstellung der freien Wachssäuren so sehr, daß sie in größerem Maße erst durch die mittels oxydierender Raffination mit Chromsäure aus dem Rohmontanwachs, also auch aus einer Naturprodukt, gewonnenen Wachssäuren¹⁴⁾ bekannt geworden sind.

Es ist bei uns nunmehr gelungen, vollsynthetische Wachssäuren aus Syntheseparaffinen herzustellen, die auch verestert werden können; die Veresterung kann dabei mit beliebigen ein oder mehrwertigen Alkoholen vorgenommen werden, sodaß Wachsester mit ganz verschiedenartiger Konsistenz entstehen. Je höher molekular aber der verwandte z.B. einwertige Alkohol ist, um so härter werden die zu erhaltenden Ester, d.h. um so mehr nähern sie sich in ihren Eigenschaften dem Karnaubawachs.

Wir haben bisher in einem technischen Versuchsbetrieb zwei verschiedene Produkte hergestellt, Wachssäure 1 und 2. Sie unterscheiden sich grundsätzlich im Schmelzpunkt, die Wachssäure 1 hat einen Erstarrungspunkt von 80° und die Wachssäure 2 einen Erstarrungspunkt von 45 - 50°. Beide enthalten noch ca. 40 - 50 % Unverseifbares in Form von unverändertem Paraffin. Die Neutralisations- oder Säurezahlen können je

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

nach dem Verwendungszweck genau eingestellt werden, im allgemeinen werden sie zwischen 70 und 100 gehalten, die Verseifungszahlen liegen dann zwischen 80 und 110; der Gehalt an Unverseifbarem schwankt daher auch etwas. In beiden Produkten liegen neben dem Paraffin vollkommen gesättigte Säuren vor, da die Jodzahlen etwa 2-3 betragen. Die Farbe ist fast weiß und die Härte, besonders bei Wachssäure 1, sehr hoch, die Penetrometerzahlen sind im Bereich des Hartparaffins bei 5-10; Wachssäure 2 ist wesentlich weicher, weichwachsähnlicher.

Die vorgenannten technischen Daten sollen noch ergänzt werden durch die Eigenschaften und die Zusammensetzung der reinen Wachssäuren, die wir aus Wachssäure 1 hergestellt und genauer untersucht haben. Sie werden als Wachssäure 3 bezeichnet und sind praktisch paraffinfrei. Der Erstarrungspunkt liegt bei 90° und die N° beträgt $qs. 145$.

Bei der Untersuchung die wir vorgenommen haben, wurde gefunden, daß die Säuren Gemische gesättigter aliphatischer Carbonsäuren, im wesentlichen oberhalb C_{20} sind, wobei sich eine mittlere C-Zahl von etwa $25 - 30$ ergab. Die Auftrennung in Einzelindividuen ist außerordentlich schwierig; selbst mit Hilfe der Vakuumdestillation der Methylester bei z.B. 0,5 - 1,0 Torr kann man nicht alles überdestillieren, abgesehen davon, daß natürlich die Siededaten der Methylester der Wachssäuren nur unvollständig bekannt sind, sodaß wir bei der Destillation gezwungen waren, die Schnitte so zu legen, daß möglichst nur zwei Säuren in den Fraktionen enthalten waren. Soweit wir es bisher übersehen können, liegen im Molbereich $< C_{19}$ etwa 10-15 % der Säuren, $< C_{27}$ 45 %, $< C_{34}$ 60-62 %. Da man nicht weiter als bis $280 - 300^{\circ}$ destillieren kann, kommt man im Destillat bei dem angegebenen Vakuum nicht höher als etwa C_{35} . Die Schmelzpunkte der Fraktionen stimmen, da es sich um Mischungen handelt, nicht vollständig mit denen der n-Säuren überein¹⁵⁾, immerhin fanden wir in einer $C_{23}-C_{24}$ -Fraktion einen E.P. von 69° und einen Schmelzpunkt von 70° , während die Karnaubasäure, die vorwiegend eine C_{24} -Säure ist, einen E.P. von 67 - 69 und einen Schmelzpunkt von $72,5$ hat. Für die Cerotinsäure aus Bienenwachs wird ein Schmelzpunkt von $78 - 79^{\circ}$ angegeben und eine C-Zahl von 25, 26 oder 27, während wir für eine $C_{25}-C_{27}$ Fraktion einen Schmelzpunkt von 76° fanden. Auch die Säuregemische ordnen sich recht gut in dieses Schema ein, obwohl der E.P. und Schmelzpunkt für Wachssäure 3 mit 90 bzw. 109° sehr hoch liegt. Anscheinend beeinflussen die

höchstschmelzenden Anteile, ähnlich wie es bei Hartwachs auch der Fall ist, hier bestimmend den Endschmelzpunkt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann man auch noch höhere Säuren herstellen, z.B. eine Mischung mit im Durchschnitt C_{35} , deren Erstarrungspunkt 105° und Schmelzpunkt 117° beträgt. Ich möchte noch zum Vergleich mit den aus Rohmontanwachs durch oxydierende Raffination hergestellten Wachssäuren und im Vergleich mit raffiniertem Montanwachs die Fließ- und Tropfpunkte der Säuren angeben.

	Fließpkt.	Tropfpkt.	Erstarrungspkt.	Schmelzpkt.
Wachssäure aus Rohmontanwachs	81°	82°	78°	85°
raff. Montanwachs	71°	72°	72°	91°
Wachssäure-3				
$\varnothing C_{27-30}$	100°	101°	90°	109°
$\varnothing C_{35}$	105°	109°	105°	117°

Man sieht, daß hier Säuren vorliegen, wie sie mit diesen Molekulargewichten wohl bisher überhaupt noch nie hergestellt worden sind, weil es in der Natur offenbar darartig hochmolekulare Säuren nicht gibt. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Säuren, soweit sie über C_{30} liegen bei noch höherem Vakuum noch weiter aufzutrennen. Wenn es auch nur schwer möglich ist, zu ganz reinen Individuen zu kommen, so genügt doch schon zu ihrer ersten Charakterisierung die Herstellung von Zweiergemischen.

Lebensprodukte sind in den Wachssäuren nur in sehr geringem Umfange enthalten, was sich auch schon dadurch ausdrückt, daß die Verhältniszahl, ¹⁶⁾ d.h. das Verhältnis von Esterzahl zu Säurezahl außerordentlich klein ist; sie liegt bei ca. 0,07. Es ist wohl anzunehmen, daß es sich bei unseren Wachssäuren um gesättigte, vorwiegend geradkettige Säuren handelt, mit geringem Gehalt an Verzweigungen. Darauf läßt, wenn man vom Schmelzpunkt absieht, schon die große Härte schließen, in Verbindung mit der geringen Jodzahl von ca. 2-3.

Über die Wachssäuren sind auch die vorhin erwähnten Wachsalkohole zugänglich geworden. Die Reduktion der Säuren kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden und führt zu Produkten mit sehr geringen Säure- und Verseifungszahlen, dafür aber hohen OH-Zahlen, die mit

Alkoholen, wie dem Myrtilalkohol oder Melissalkohol ohne weiteres vergleichbar sind. Wir erhielten z.B. aus Wachs¹⁷⁾ folgende Alkohole

NZ 15, VZ 20, OH-Zahl 140. Der Erstarrungspunkt liegt bei 86°C , der Schmelzpunkt bei 102°C . Für Wachsalkohole sind folgende Schmelzpunktdaten bekannt: C_{24} -Alkohol 77° , C_{26} -Alkohol 79° , C_{28} -Alkohol 83° .

Man sieht auch hier, daß die von uns hergestellten Alkohole in ein Molgebiet hineinkommen, aus dem bisher noch sehr wenig Angaben vorliegen. Weitere Einzelheiten hierüber und über die Eigenschaften der Ester, die als den eigentlichen Wachsen entsprechen, müssen einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben. Bisher zeigt sich jedenfalls schon, daß ihre Eigenschaften wie Plastizität, Gleitfähigkeit und Lösungsvermögen natürlichen Wachsen weitgehend entsprechen.

Ausgehend von den Wachsäuren haben wir auch Emulgatoren entwickelt, die ganz charakteristische Eigenschaften aufweisen. Es seien dazu vielleicht auch einige kurze allgemeine Erörterungen über Emulsionen gestattet. Unter einer Emulsion versteht man bekanntlich ein System aus zwei miteinander nicht oder nur wenig mischbaren Flüssigkeiten¹⁸⁾ oder aus einer festen Substanz und einer Flüssigkeit, in dem eine der beiden Flüssigkeiten bzw. die feste Substanz in sehr feiner Aufteilung vorliegen. Das System fest/flüssig bezeichnet man auch als ~~Suspension~~, doch sei im Folgenden in allen Fällen, auch sofern es sich um fest/flüssige Systeme handelt, der Ausdruck Emulsion gebraucht, abgesehen von den Fällen, bei denen feinverteilte feste Körper, wie beispielsweise Russ oder Kaolin beteiligt sind, deren emulsionsartige Aufschließung zweckmäßigerweise die Bezeichnung "Suspension" behält. Allgemein spricht man auch von Dispersionen,¹⁹⁾ wobei je nach der Teilchengröße in grobe Dispersionen oder Emulsionen und Kolloide unterteilt wird. Emulsionen liegen vor, wenn die Teilchengröße²⁰⁾ etwa 10^{-4} cm beträgt, während Kolloide eine Teilchengröße von etwa 10^{-5} bis 10^{-7} cm haben. Weitere Unterschiede zwischen Emulsionen und Kolloiden sind noch die, daß die Emulsionen im Mikroskop sichtbar sind, während man Kolloide nur noch im Ultramikroskop auflösen kann. Gewisse Erscheinungen, die man bei Emulsionen beobachten kann, z.B. Konsistenzveränderungen beim Lagern, beispielsweise Verdickungen deuten daraufhin, daß einige Eigenschaften kolloider Systeme auch bei Emulsionen auftreten.

Eine Emulsion besteht also darin, daß entweder ein fester Körper oder eine Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit fein verteilt wird. Man nennt den feinverteilten Stoff die disperse Phase und die äußere Flüssigkeit geschlossene Phase oder Dispersionsmittel.

Uns interessieren hier vor allem die Emulsionen, bei denen eine Phase Wasser ist. Hier unterscheidet man bekanntlich im wesentlichen 2 Typen.²¹⁾ Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, bei denen also Wasser die äußere Phase ist und Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, bei denen Öl die äußere Phase ist.

Beide Emulsionstypen unterscheiden sich grundsätzlich voneinander, ~~da stets die äußere Phase den Grundcharakter der Emulsion ergibt,~~²²⁾ d.h. eine Öl-in-Wasser-Emulsion trägt stets den Grundcharakter einer wässrigen Flüssigkeit, während eine Wasser-in-Öl-Emulsion ölverwandt ist. Dabei soll in diesem Fall Öl nicht etwa nur fetter Öl bedeuten, sondern ganz allgemein auch Mineralöl, also beispielsweise Schmieröl, Paraffinöl oder Terpentinöl, Testbenzin und ähnliches.

Vermischt man zwei nicht mischbare Flüssigkeiten durch kräftiges Schütteln, beispielsweise in einer Schüttelmaschine, miteinander, so werden die Flüssigkeiten sehr fein verteilt und es bildet sich vorübergehend eine Emulsion, die sich nach Aufhören der Bewegung durch Koagulation der Teilchen wieder entmischt.²³⁾ Die Ausflockung ist eine Folge der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung, die verursacht, daß beide Flüssigkeiten das Bestreben haben, die kleinstmögliche Oberfläche zu bilden, sodaß die Tropfen zusammenlaufen. Setzt man dem System vor dem Schütteln eine dritte Substanz zu, die die Grenzflächenspannung zwischen den Flüssigkeiten hinreichend herabsetzt, so kann der Emulsionszustand durch Bildung von Adsorptionshäutchen in den Grenzflächen unter geeigneten Umständen beliebig lange aufrechterhalten werden. Man nennt solche Stoffe Emulgatoren. Sie müssen, um die beabsichtigte Wirkung zu haben, entweder in einer der beiden Phasen löslich sein, oder zum mindesten benetzbar sein. Im System Öl und Wasser muß also der Emulgator entweder hydrophile Gruppen enthalten oder sein "hydropholer" bzw. "lipophiler" d.h. "lipophiler" Anteil muß so groß sein, daß er von Öl solvatisiert wird.²⁴⁾ Es ist daher verständlich, daß grundsätzlich der Emulgator den Emulsionstyp bestimmt. Im großen und ganzen gilt der Satz,²⁵⁾ daß ein wasserlöslicher

Emulgator Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser begünstigt und ein öllösl-licher Emulgator Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl ergibt. So erhält man beispielsweise mit Alkaliseifen Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser und mit öllösllichen Seifen zwei- und dreiwertiger Kationen z.B. Aluminium-, Kalzium-, und Magnesiumseifen den Typ Wasser-in-Öl. Als weiteres Beispiel sei noch angeführt, daß die öllösllichen Wollfettalkohole Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl begünstigen, während die Fettalkohol-Sulfonate, die durch Einführung des SO_3H -Restes was-erlöslich geworden sind, wieder Öl-in-Wasser-Emulsionen ergeben.

Außer dem Emulsionstyp ist von Bedeutung, ob man flüssige oder pastenförmige Emulsionen erhält. Hier sind die Verhältnisse noch nicht so klar, daß man allgemein gültige Sätze aufstellen kann. Es ist überhaupt verwunderlich, wie wenig man in der Literatur gerade über dieses, die Technik doch ganz besonders interessierende Gebiet findet. Z.B. bedürfen folgende Fragen der Klärung: Warum ergeben Triäthanolseifen im allgemeinen flüssige Emulsionen, während man mit Alkali-seifen pastenförmige erhält? 2. Gibt es einzelne Emulgatortypen, die flüssige Emulsionen bewirken oder ist die gesamte Emulsion, d.h. die Zusammensetzung beider Phasen von Bedeutung? 3. Kann man durch mechanische Bearbeitung, die eine Erhöhung des Dispersitätsgrades bewirkt die Viskosität der Emulsion derart beeinflussen, daß bei gleicher Zusammensetzung flüssige oder pastenförmige Emulsionen entstehen. Allgemein handelt es sich wohl um Fragen der Viskosität von Emulsionen die zweifellos sehr eng mit ähnlichen Problemen der Kolloidchemie verwandt sind.

Diese allgemeinen Ausführungen über Emulsionen und Emulgatoren sollten der ausführlicheren Besprechung der von uns aus den Wachssäuren entwickelten Emulgatoren vorangestellt werden. Sie weisen gegenüber den bisher bekannten Emulgatoren verschiedene besondere Merkmale auf. Besonders betont sei, daß sie als Abkömmlinge der Wachssäuren absolut fettfrei sind und auch frei von solchen Stoffen sind, die für die Fettsäuresynthese eingesetzt werden können; sie stehen damit in einem gewissen Gegensatz zu bisher üblichen Emulgatoren, die fast durchweg auf Fettgrundlage z.B. Rüböl, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure und den entsprechenden Fettalkoholen und deren Abwandlungsprodukten basieren oder auf anderen Naturprodukten, wie z.B. Wollfett, Naphtensäuren aus der Mineralölraffination u.a. Sie stellen demgemäß in gewissem

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Sinne etwas Neues dar und machen daher die noch näher zu erläuternden Eigenschaften erklärlich.

Zunächst sollen wieder die technischen Daten erläutert werden. Wir haben bisher drei Emulgatoren entwickelt, die den drei genannten Wachsäuren entsprechen. Sie sind vorläufig bezeichnet als Emulgator 1, 2 und 3. Emulgator 1 und 2 ist aus Wachsäure 1 bzw. 2 entwickelt und enthält wie diese noch ca. 40 - 50 % Unverseifbares in Form von unverändertem Paraffin. Emulgator 2 hat einen E.P. von ca. 50° und Emulgator 1 einen E.P. von ca. 90°. Emulgator 3 wird aus Wachsäure 3 hergestellt und ist wie diese praktisch paraffinfrei, der E.P. liegt bei etwa 90 - 95°. Emulgator 1 und Emulgator 3 zeichnen sich durch eine ganz außerordentliche Härte aus.

Die Eigenschaften und die Verwendungsmöglichkeiten der Emulgatoren werden bestimmend beeinflusst von der langen Kohlenstoffkette, die sie enthalten. Sie ist die Ursache, daß sie, obwohl im Grundcharakter hydrophil, doch öllöslich sind und dadurch Wasser-in-Öl-Emulsionen herzustellen gestatten. Der hydrophile Grundcharakter bedingt, daß sie Wasser in erheblichen Mengen unter Bildung stabiler Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser aufzunehmen vermögen, ohne selbst wasserlöslich zu sein. Die Emulsionen werden ohne weiteren Zusatz von Alkali hergestellt. Sie sind auch bei Anwesenheit erheblicher Mengen von Flüssigkeit in Form von Öl und Wasser stets pastenförmig. Über die Herstellung von flüssigen Emulsionen, die aus den Wachsäuren direkt erfolgt, wird weiter unten noch zu sprechen sein.

Infolge der Öllöslichkeit bei hydrophilem Grundcharakter kann man also wie erwähnt mit unseren Emulgatoren sowohl Wasser-in-Öl- als auch Öl-in-Wasser-Emulsionen herstellen. Der Grundsatz, daß der Emulgator allein den Emulsionstyp bestimmt, kann daher in seiner allgemeinen Form nicht mehr aufrechterhalten werden. Er muß ergänzt werden durch eine Festlegung der Zusammensetzung der gesamten Emulsion. An zwei Beispielen für Emulsionen verschiedener Typen sei das Gesagte erläutert:

1) Eine typische Wasser-in-Öl-Emulsion erhält man durch folgende Mischung

- 8 % Emulgator 3
- 17 % beliebiges Wachs, Paraffin oder Ozokerit
- 45 % Öl
- 30 % Wasser

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

2) Eine typische Öl-in-Wasser-Emulsion ist die nachstehende Mischung

8 %	Emulgator 3
17 %	beliebiges Wachs, Paraffin, Ozokerit
8 %	Öl
67 %	Wasser

Beide sind pastenförmig und von ähnlicher Konsistenz.

Es ist einleuchtend, daß es auch möglich ist, Mischemulsionen herzustellen, in denen also sowohl Öl wie Wasser als disperse bzw. geschlossene Phase vorliegen. Dies ist unter anderem dadurch nachzuweisen, daß man Emulsionen herstellen kann, die sowohl mit wasserlöslichen als auch mit öllöslichen Farbstoffen angefärbt werden können, also z.B. gleichzeitig mit wasserlöslichem Methylenblau und einem öllöslichen Sudanfarbstoff. Mischemulsionen sind zwar schon von verschiedenen Autoren beschrieben worden, u.a. von Kadmer²⁶⁾ und besonders von Clayton²⁷⁾, der in seinem bekannten Buch über die Theorie der Emulsionen auch Mischemulsionen bespricht, doch mußten dann stets zwei Emulgatoren zugesetzt werden, von denen einer die Öl/Wasser-Emulsionen, der andere die Wasser/Öl-Emulsionen bewirkte.

Eine weitere Folge der Konstitution der Wachssäuren ist, daß die Emulgatoren bereits im sauren Gebiet sehr gute emulgierende Wirkungen haben. Sie konnten daher alle so eingestellt werden, daß der p_H -Wert der Emulsionen unter 7, im allgemeinen zwischen 6 und 7 liegt. Für die meisten Verwendungszwecke pastenförmiger Emulsionen ist dieser p_H -Bereich besonders erwünscht. In dem Abschnitt über die Verwendung der Emulgatoren wird noch mehr darüber zu sagen sein.

Anschließend sei noch einiges über die Herstellung flüssiger Emulsionen mitgeteilt. Wie gesagt, eignen sich die Emulgatoren nur wenig dazu, man verwendet zweckmäßigerweise die Wachssäuren, vor allem die paraffinfreien. In ähnlicher Weise wie bei den Seifenfettsäuren erhält man mit Triäthanolamin flüssige Emulsionen im p_H -Bereich von etwa 7. Für gewisse Zwecke müssen die Emulsionen im alkalischen Gebiet liegen; auch das ist mit den Wachssäuren einzustellen, wenn man mit Alkali, vor allem mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat, verseift. Durch Zusatz von mehr als der zur Neutralisation notwendigen Menge Alkali erhält man Emulsionen, die je nach der Menge Wasser halbfest bis flüssig sind und mit weiterem Wasser ohne Aufrahmung verdünnt sind. Auch hierfür wird später noch ein Beispiel gegeben.

• **Ruhrchemie Aktiengesellschaft**
Oberhausen-Holten

Zur Aufklärung der Erscheinungen, die mit der Herstellung fester und flüssiger Emulsionen unter Verwendung der Emulgatoren und Wachssäuren verbunden sind, waren recht umfangreiche Untersuchungen notwendig, die im übrigen noch nicht abgeschlossen sind. Die Eigenschaften der Emulsionen waren erst verständlich im Lichte der vorhin ausgeführten allgemeinen Erläuterungen. Z.B. gilt auch für die flüssigen Emulsionen, mit vollverseiften Wachssäuren, was schon für die pastenförmigen Emulsionen mit Emulgatoren ausgeführt wurde, daß nämlich die Alkalisalze der Wachssäuren nicht mehr in Wasser löslich sind, auch nicht mehr in kolloidaler Form wie beispielsweise die Alkalisalze der Seifenfettsäuren, sondern daß sie eine Art emulsoid-kolloidale Lösung eingehen, die durch überschüssiges Alkali stabilisiert wird. Die Verhältnisse sind recht kompliziert und werden noch weiter erschwert durch die Schwierigkeiten der experimentellen Untersuchungen; z.T. mußten erst bekannte Untersuchungsmethoden umgearbeitet werden, bis sie auf die hochmolekularen Stoffe anwendbar waren, z.T. mußten an sich leicht durchführbare Reaktionen unter ganz speziellen Bedingungen ausgeführt werden, um die erwünschten Ergebnisse zu erzielen. Eine besondere Schwierigkeit bereitete zunächst der hohe Schmelzpunkt der Wachssäuren und Emulgatoren, über den noch einiges zu sagen ist.

~~Der Erstarrungspunkt der Wachssäuren 1 und 3 liegt bei 80 bzw. 90°.~~
In jedem Falle muß also zunächst vor der Emulgierung so weit aufgeheizt werden, um vollständige Lösung in den anderen nicht wässrigen Bestandteilen der Emulsion zu erreichen. Es hat sich aber gezeigt, daß man auch die Verseifung bei der Herstellung flüssiger Emulsionen in diesem Temperaturbereich durchführen muß, da die Wachssäuren bei niedrigen Temperaturen nicht genügend schnell mit Alkali reagieren; es ist aus dem gleichen Grunde erforderlich mit ganz hochkonzentrierten Lösungen zu verseifen, da erst dann vollständige Absättigung zu erreichen ist. Für die Emulgatoren 1 und 3 aus den entsprechenden Wachssäuren gilt für das Lösen das Gleiche und entsprechend der Verseifungstemperatur muß auch die Emulgiertemperatur sehr hoch gewählt werden. Es wird natürlich Fälle geben, wo diese hohen Temperaturen nicht anwendbar sind, dann kann aber in den meisten Fällen wohl Wachssäure 2 bzw. Emulgator 2 verwendet werden. Wo die hohen Temperaturen aber nicht grundsätzlich schädlich sind, bedeuten sie keinen Hinderungsgrund für die Anwendung der Wachssäuren und Wachs-
emulgatoren,

**Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Oberhausen-Holten**

weil es ja nicht auf die Temperatur der Emulsionsbildung an sich ankommt, sondern nur darauf, wie sich die Emulsionen bei niedrigen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes aller Komponenten verhalten, d.h. ob die festen Stoffe kristallin oder amorph sind, ob sie plastische Eigenschaften besitzen oder unterhalb des Schmelzpunktes sofort fest werden.

Bei den natürlichen Wachsen war als besonderes Charakteristikum festgestellt worden: feinkristalline Struktur, muscheliger Bruch, große Plastizität im Gegensatz zu den gröber kristallinen Paraffinen. Es wurde nun durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt, daß sich die Wachssäuren in der Kristallstruktur schon deutlich von den Paraffinen unterscheiden und auch einen merklich muscheligen Bruch zeigen. In besonders ausgeprägtem Maße zeigen aber die Emulgatoren, besonders Emulg. 3, diese Erscheinungen. Sie sind deshalb schon verschiedentlich als Bienenwachsersatz bezeichnet worden. Es ist daher verständlich, wenn sie auch in Emulsionen glättend und egalisierend wirken. Soweit wir bisher unsere Wachsalkohole und Wachsester untersucht haben, zeigen sie diese Erscheinungen in vermehrtem Maße. Diese ganzen Fragen sollen aber vorläufig zurückgestellt und einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Wenn nun auf die Verwendungsmöglichkeiten der Wachssäuren und Emulgatoren näher eingegangen wird, so kann selbstverständlich nur eine kleine Auswahl von dem gebracht werden, wozu die Produkte einsatzfähig sind. Die Wachssäuren können, vor allem auf Grund ihres der Montansäure vergleichbaren Aufbaus, zunächst einmal an praktisch allen Stellen gebraucht werden, an denen man raff. Montanwachs und die aus Rohmontanwachs durch oxydierende Raffination hergestellten Säuren verwendet. Die Emulgatoren sind, wie aus ihren Eigenschaften hervorgeht, geeignet an vielen Stellen verschiedene auf Fettbasis aufgebaute Emulgatoren zu ersetzen.

In erster Linie seien solche Produkte behandelt, die jetzt eine ganz besondere Rolle spielen und teilweise sogar in größeren Mengen und verbesserten Eigenschaften gebraucht werden. Zunächst soll die Herstellung von Schmierfetten und Bohrfetten besprochen werden. Die Schmierfette²⁸⁾ bestehen aus Mischungen verschiedenartiger Seifen mit Schmieröl und wenig Wasser; man kann sie als ganz konzentrierte Emulsionen betrachten, die eine gelartige Struktur haben. Zu ihrer

Herstellung wurden früher ausschließlich natürliche Fette und Fettsäuren neben rohem und raff. Montanwachs verwandt und die Verseifung im wesentlichen mit Natronlauge, Soda oder Kalk durchgeführt. Die Menge an Fetten oder Fettsäuren bzw. Wachsen betrug im Mittel etwa 10-20 %. Die Kalkfette sind als Wasser-in-Öl-Emulsionen und die Alkalifette als Öl-in-Wasser-Emulsionen aufzufassen. Es zeigte sich nun, daß unsere Wachssäuren, speziell Wachs^{säure 3}, in besonders guter Weise geeignet sind, natürliche Fette und raff. Montanwachs bei der Herstellung von konsistenten Fetten zu ersetzen. Da die Wachssäuren selbstverständlich mit den natürlichen Fetten nicht im Preis konkurrieren können, wird man sich darauf beschränken, hochwertige Fette herzustellen und kann hierbei mit verhältnismäßig geringen Zusätzen auskommen, wobei man Fette erhält, die in ihrem Konsistenzverhalten auch bei niedrigen Temperaturen sehr gut sind, günstiges Alterungsverhalten aufweisen und hohe Fließ- und Tropfpunkte in der Größenordnung von 140-150° und darüber haben. Diese Fette haben außerdem infolge der geringen Wasserlöslichkeit der verseiften Wachssäure als Folge der langen Kohlenstoffkette ein außergewöhnlich gutes Wasserabweisungsvermögen. Sie übertreffen hierin bei weitem die aus natürlichen Fetten hergestellten konsistenten Fette. Speziell auf diesem Gebiet sind Wachssäuren nicht nur Ersatzprodukt, sondern bahnen eine ganz neue Entwicklung zur Herstellung von Fetten an, die bisher unbekannte Eigenschaften aufweisen.

Bei den Bohrfetten handelt es sich um die Herstellung sehr weit verdünnter Emulsionen im neutralen bis alkalischen p_H -Bereich in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Während man früher bei der Herstellung von Bohrrölen vorwiegend fetthaltige Emulgatoren, beispielsweise Seifen, Türkischrotöl, sulfonierte Rüböle, Waltranöle oder andere Naturprodukte wie Naphtensäuren verwandte, ist man heute genötigt, in möglichst weitem Umfange auf fettfreie Emulgatoren zurückzugreifen. Da die Naphtensäuren auch nur in beschränktem Umfange anfallen und bei weitem nicht ausreichen den für Bohrröle notwendigen Bedarf zu decken, verwendet man schon andere fettfreie Emulgatoren, z.B. die Nachlauffettsäuren, die bei der Luftoxydation des Syntheseparaffin-gatsches anfallen. Man erhält damit, wenn man nicht noch Fettemulgatoren zusetzt keine Bohrröle, sondern Bohrfette.

Bei einem Ansatz mit Wachs^{säure 3} vermischt man zur Erzielung eines bis zu jedem praktisch vorkommenden Verhältnis verdünnten Bohrfettes 17

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Teile Wachsäure mit 83 Teilen Spindelöl, verseift mit mehr als der stöchiometrischen Menge Alkalihydroxyd und gibt zu der verseiften Öl-Wachsäure-Mischung so viel Wasser, bis ein Bohrfett mit ausreichender Konsistenz entstanden ist. Zur Emulgierung ist nur ein gut funktionierendes Rührwerk, aber keine Emulgiermaschine notwendig. Die Bohrfette können mit normalem Leitungswasser glatt verdünnt werden und ergeben stabile, nicht aufräumende Emulsionen etwa vom p_H -Wert 8 - 8,5, was nach Kadmer für die Eisen- und Stahlbearbeitung vollkommen ausreichend ist. Kadmer²⁹⁾ gibt in seinem Buch "Maschinenschmierung" an, daß die fertige Emulsion zur Vermeidung von Korrosionen einen p_H -Wert von 7,4 - 8,8 haben soll. Es ist selbstverständlich möglich zur Erhöhung des Korrosionsschutzes eines der bekannten Korrosionsschutzmittel dem Verdünnungswasser zuzusetzen. Hat das Wasser mehr als $8 \cdot 10^{-6}$ D.H., so muß es entkalkt werden, da sonst die Kalkseifen der Wachsäuren ausfallen und die Emulsion zerstört wird. Da zur Herstellung von Bohrrölen die Fettsubstanz ebenfalls in einer Menge von etwa 17 - 20 % notwendig ist, wird durch die Verwendung der Wachsäuren die gleiche Menge an fetten Ölen freige-macht.

Wir haben bisher zur Herstellung von Bohrfetten die verschiedensten Öle benutzt und dabei festgestellt, daß man in der Auswahl der Öle sehr freizügig ist. Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß alle Öle, die sich auf Grund ihrer Eigenschaften grundsätzlich zur Herstellung von Bohrfetten oder Bohrrölen eignen, auch mit Wachsäure stabile, nicht aufräumende Emulsionen ergeben.

Es besteht kaum ein Zweifel, daß die Wachsäuren auch zur Herstellung von Emulsionsschmierölen und vermutlich auch Emulsionsschmierfetten herangezogen werden können. Eigene Versuche ergeben z.B., daß man viskose Mineralölemulsionen mit 50 % Wasser herstellen kann, wobei die verschiedensten Mineralöle einzusetzen sind von niedrigen bis zu sehr hohen Viskositäten. Die erhaltenen Emulsionen sind sehr stabil und trennen sich auch nach mehrwöchigem Stehen nicht in Öl und Wasser. Es sind Versuche in Vorbereitung diese viskosen Mineralölemulsionen auf ihren Einsatz als Emulsionsschmieröl zu erproben. Durch Veränderung des Alkaligehaltes kann man auch zu pastenförmigen Emulsionen mit 50 % Wasser kommen, die Fließ- und Tropfpunkte in der Größenordnung von 50°C haben.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Weitere Verwendungszwecke, die zur Zeit von großer Bedeutung sind, sind die Herstellung von Imprägniermitteln für wasserdichte Gewebe und Papier, ferner die Herstellung von Kohlepapier und der Aufschluß von Farbbasen.

Ein weiterer recht wesentlicher Verwendungszweck ist der Ersatz von Stearinsäure, Talg und anderen Fettstoffen in der Lederindustrie. Auch hier werden entsprechend zubereitete Mischungen der verschiedenen Wachssäuren voraussichtlich einsetzbar sein.

Von den Verwendungsgebieten der Emulgatoren seien speziell solche erwähnt, bei denen es auf die Herstellung gemischter Emulsionen ankommt, da diese besonders augenfällig große Vorteile bringen können, z.B. die Herstellung von Schuhpflegemitteln in Emulsionsform und die Herstellung von pharmazeutischen Präparaten. Bei den Schuhpflegemitteln unterscheidet man bekanntlich 3 Haupttypen: 1. reine Ölware, 2. Emulsionsware in Form gemischter Emulsionen und 3. reine Wasserware. Die Ölware besteht im wesentlichen aus etwa 25 - 30 % Wachskomponente (einschließlich Farbe) und 70 - 75 % Terpentinöl-Testbenzin-Mischung. Die Emulsionsware enthält außer diesen Bestandteilen noch Wasser in einer Menge von ca. 30 - 40 % unter Verringerung des Terpentinöl-Testbenzin-Zusatzes, während die reine Wasserware überhaupt keine organischen Lösungsmittel mehr enthält, sondern nur aus Wachs und Wasser zusammengesetzt ist. Aus den bekannten Gründen sind zur Stabilisierung der wasserhaltigen Schuhpflegemittel Emulgatoren notwendig. Früher standen hier genügend Emulgatoren zur Verfügung, auch bereitete die Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen keine Schwierigkeit; da aber die meisten derartigen Emulgatoren entweder direkt Abkömmlinge natürlicher Fette waren, wie beispielsweise das Magnesiumstearat oder aus natürlichen Fetten bzw. anderen Naturprodukten durch eine chemische Umwandlung hergestellt worden waren, entfielen infolge der heutigen Notwendigkeiten sofort eine ganze Anzahl davon. Bei den emulgierbaren Wachsen steigen die Beschaffungsschwierigkeiten noch dauernd an, sodaß die Herstellung emulsionsartiger Schuhpasten heute stets wachsende Schwierigkeiten bereiten dürfte. Dabei ist aber zu beachten, daß die Herstellung emulgierter Schuhpflegemittel auf dem Mineralölsektor eine unter Umständen recht erhebliche Einsparung an Terpentinöl und Schwerbenzin ergeben könnte, die bei Herstellung gemischter Emulsionen mehrere Tausend + Schwerbenzin im Jahr betragen könnte. Voraussetzung dafür ist

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

natürlich, daß ein fettfreier Emulgator vorhanden ist, der allen Anprüchen der Industrie gerecht wird. Hier könnten unsere Emulgatoren wahrscheinlich mit ganz besonderer Aussicht auf Erfolg eingesetzt werden, da es mit ihrer Hilfe nicht nur möglich ist, die gewünschten schwach sauren Schuhpflegemittel herzustellen, sondern darüber hinaus auch in den gemischten Emulsionen den Typ Wasser-in-Öl einzustellen, der in seinem äußeren Verhalten der Ölware außerordentlich ähnlich ist und in vielerlei Hinsicht wie Ölware behandelt werden kann, beispielsweise in der Frage der Verpackung. Die Herstellung von Emulsions-Schuhpasten ist kaum schwieriger, als die einer Ölware, da man schon mit einem mäßig gut wirkenden Rührwerk auskommt, auf jeden Fall keine Emulgiermaschine benötigt.

Auch die Herstellung von Emulsionen, die außer Wachs und Wasser nur wenig oder kein Terpentinöl oder Schwebbenzin enthalten, d.h. also reiner Wasserware ist grundsätzlich möglich und ergibt ebenfalls Emulsionen im schwach sauren p_H -Bereich, allerdings vom Typ Öl-in-Wasser. Ob derartige Emulsionen allerdings überhaupt als Schuhpflegemittel im üblichen Sinne zu betrachten sind, ist eine andere Frage und steht hier nicht zur Diskussion.

Auch bei den Schuhpflegemitteln erfüllt der Emulgator einen doppelten Zweck, da er einerseits die Emulsion stabilisiert, andererseits infolge seiner Wachseigenschaft glanzgebende Eigenschaften besitzt, sodaß weitere Zusätze von Glanzwachsen kaum noch notwendig werden.

In dem pharmazeutischen Sektor sind die geschilderten Emulgatoren infolge ihres schwach sauren Charakters ebenfalls zur Herstellung pastenförmiger Emulsionen gut zu verwenden. Hier kommt aber noch als weiterer Punkt, der die Verwertbarkeit eines Emulgators beeinträchtigen kann, die Einwirkung des Emulgators auf die Haut hinzu. Die Untersuchungen hierüber sind wohl noch nicht restlos abgeschlossen, man kann aber nach den bisherigen Ergebnissen bereits sagen, daß eine Hautschädigung kaum zu befürchten ist.

Man kann zusammenfassend sagen, daß die von uns entwickelten Wachssäuren und die davon abgeleiteten Wachseulgatoren, Wachsealkohole und Wachsester von erheblicher Bedeutung sind, da in ihnen zum ersten Mal der Gedanke der vollsynthetischen Wachse³⁰⁾, die direkt aus Kohle synthetisiert sind, verwirklicht wurde. Sie stellen aber nicht

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

nur ein Ersatzprodukt dar, sondern sind wohl auch in der Friedenswirtschaft nicht mehr wegzudenken, da sie mit anderen Syntheseprodukten eines vor den Naturprodukten voraus haben, daß sie mit einer stets gleichbleibenden Qualität angeliefert werden können, sodaß der Verbraucher nicht, wie das noch häufig bei Naturprodukten der Fall ist, für jede Charge, wenn auch geringe, so doch immerhin notwendige Änderungen in seiner Rezeptur vornehmen muß, um zu dem gleichen Endprodukt zu kommen. Weiter ist von Bedeutung, daß man Produkte herstellen kann mit Eigenschaften, wie sie in Naturprodukten nicht vorkommen und außerdem verhältnismäßig leicht die Eigenschaften in wesentlich größerem Umfange ändern kann, wenn es der Verwendungszweck notwendig macht. Die Entwicklung der vollsynthetischen Wachse ist noch nicht abgeschlossen und es sind für die Zukunft noch weitere Ergebnisse, die für die wachsverarbeitende Industrie von Bedeutung sind, zu erwarten.

L i t e r a t u r ü b e r s i c h t

- 1) F. Martin
Chem. Fabrik 12 (1939) 233
- 2) H. Velde
Öl und Kohle 37 (1941) 143
- 3) A. Imhausen
Fette und Seifen 446 (1937) 411
- 4) Wittka
Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation
der Kohlenwasserstoffe (Leipzig 19)
~~(dort weitere Literatur)~~
- 5) F. Martin
Fette und Seifen 48 (1941) 395
- 6) Holde
Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl. Berlin
S. 412
- 7) E.J. Fischer
Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer
Wachse-, Harz- und Ölgemenge 1942 (Halle) S. 3
- 8) Pichler
~~Brennstoff-Chemie 19 (1938) 226~~
Pichler und Buffleb
Brennstoff-Chemie 22 (1940) 285
- 9) Groß und Grodde
Öl und Kohle 38 (1942) 419
- 10) F. Wittka
Oil and Soap 1940, S. 28, 34
- 11) G. Buchner
Taschenbuch für die Wachsindustrie, Stuttgart 1940
L. Iwanowszky
Ozokerit und verwandte Stoffe, Wien und Leipzig 1935
E.J. Fischer
Wachse, wachähnliche Stoffe und technische Wachse-
gemenge, Dresden 1934
Dr. C. Lüdecke
Die Wachse und Wachskörper, Stuttgart 1926
- 12) G. Buchner l.c. S. 461
- 13) H.A. Schuette und H.A. Vogel
Fette und Seifen 48 (1941) 368

- 14) Aschenbrenner
Fette und Seifen 46 (1939) 26
- 15) Jantzen
Angew. Chemie 44 (1931) 482
- 16) Wizöff
Deutsche Einheitsmethoden
2. Aufl., Stuttgart 1930, S. 182
- 17) Holde
l.c. S. 634
- 18) K.L. Wolf
~~Praktische Einführung in die physikalische Chemie~~
2. Teil, Braunschweig 1938, S. 93
- 19) Staudinger
Org. Kolloidchemie, Braunschweig 1941, S. 3
- 20) K.L. Wolf
l.c. S. 90
- 21) Wa. Ostwald
Kolloid-Zeitschrift 6 (1910) 103
- 22) Pickering
Journ. of the chem. Soc. (London) 91 (1907) 2002
- 23) Hefter-Schönfeld
Chemie und Technologie der Fette
Wien (1939) Bd. 2 S. 745
- 24) F. Seelich
Fette und Seifen 46 (1939) 139
- 25) Kadmer
Schmierstoffe und Maschinenschmierung
Berlin 1940 S. 247

Briegleb
Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur
Stuttgart 1937 S. 225

u.a.
- 26) Kadmer
Seifensieder-Zeitung 58 (1931) S. 663, 679, 696
- 27) Clayton
The theory of emulsions and their technical
treatment, 3. Aufl. London 1935, S. 225 ff.

- 28) W. Maase
Seifensieder-Zeitung 66 (1939) S. 172 ff.
- 29) Kadmer
l.c. S. 237
- 30) Schrauth
Angew. Chemie 44 (1931) 482

000214

Schlumberger

OP3 konvertiert als OP4

ein für Nachweise
Tabelle

Verhalt bearbeiten sollte

OP3

2-3%

5%

} 50, Öl 40%