

Düsseldorf, den 20.8.1943

HENKEL & CIE. G.m.b.H.
Patentabteilung

Dr. Eng/Bo.

Verteilung

757

1. Exemplar

Firma HENKEL

Herren: Dr. Jost Henkel
Dir. Funck
Dir. Pfaff

2. Exemplar

Firma HENKEL

Wissenschaftl. Beirat

Herren: Dr. Hugo Henkel
Dr. Manchot
Dir. Dr. Bertsch
Dir. Dr. Riehl
Dr. Blaser
Dr. Rascke

3. Exemplar

Firma BÜHNE

Kuratorium
Wissenschaftl. Beirat

Herr Dir. Feldrapp
Herren Dr. Kling
Dr. Burdorf

4. Exemplar

Firma DEYBAG

Herren Dir. Dr. Henrich
Dir. Dr. Jung
Dr. Lütger

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 13

Sitzung am 1. April 1943 in Chemnitz

Anwesende Herren:

DIR. DR. RIEHL
DIR. DR. HENRICH
DIR. FELDRAPPE
DR. BLASER
DR. RASCKE
DR. KLING
DR. BURGDORF
DR. LÜTGERT
DR. MANNES

DR. GUNDEL
DR. GÜTKE
DR. SCHIRN
DR. SIEBER
DR. MARKERT
DR. SCHMIDT
DR. EAUENHANS
DR. RAFF
DR. FÖHR

458

Tagesordnung

- 1.) Chitosan und andere basische Celluloseabkömmlinge als vielseitige Hilfsmittel
Referent: Dr. Götte
- 2.) Ein neuer Weg zur Herstellung von Netzmitteln
Referent: Dr. Götte
- 3.) Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf
Alkalischesmelze von Tetrahydrofurfurylalkohol
Alkylnaphthaline von RHEINPREUSSEN
Referent: Dr. Blaser
- 4.) Über synthetische Gerbstoffe auf sulfonamidbasis
Referent: Dr. Schirm
- 5.) Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums
Chemnitz
Referent: Dr. Burgdorf
- 6.) Hand- und Körperreinigungsmittel auf Basis FAG
Referent: Dr. Markert

459

Chitosan und andere basische Celluloseabkömmlinge als
vielseitige Hilfsmittel

Referent Dr. Götte - Eigenreferat

Wie uns gelegentlich der vorletzten Beiratssitzung in Düsseldorf durch die Herren Dr. Damm und Dr. Ziemermann⁺ eingehend dargelegt wurde, ist es gelungen, eine neue hoffentlich einmal großtechnisch zugängliche Quelle für Chitin ausfindig zu machen.

Wir haben versucht, diese interessante Substanz auf aktuellen Gebieten einzusetzen und wollen andererseits aus Cellulose ähnlich gebaute Abkömmlinge synthetisch herstellen, für den Fall, daß das Chitin in absehbarer Zeit noch nicht geliefert werden kann. Es liegt auch im Interesse unserer Gruppe, zu verhindern, daß von anderer Seite Produkte mit chitinähnlichen Eigenschaften auf den Markt kommen.

Chitin kann man als amidierte und acetylierte Cellulose ansehen. Mit Alkalkali können die Acetylgruppen in der Chitinkette abgespalten werden; das so entstehende freie Amin führt den Namen Chitosan und ist z.B. als Acetat wasserlöslich, es wird dagegen ausgefällt durch alkalische Medien und die üblichen anionaktiven Waschmittel.

In großem Rahmen hat hierüber die Firma Du Pont gearbeitet und unter dem Namen Daktose und Aritex WP etwa 6%ige wässrige hochviskose Lösungen von Chitosanacetat vor einigen Jahren in den Handel gebracht.

Zahlreiche Patente der Firma Du Pont schützen die Verwendung des Chitosans. Zum Leizen und Imprägnieren von Geweben und Papier¹⁾ soll Chitosan zusammen mit Wachsen und säurebeständigen Netzmitteln geeignet sein.

⁺) Vergl. Chem. Ztg. 67 (1943) 47
1) AP 2 047 217; 2 047 218

Chitosan wird ferner als Schutzkolloid empfohlen für wässrige Dispersionen fester Stoffe²⁾, es ist weiter bekannt, Chitosan mit wasserabstoßenden Mitteln zu kombinieren³⁾, ein anderes Patent von Du Pont schützt das Chitosan als Klebmittel für Papier und sonstiges Schichtenmaterial⁴⁾, andere Patente derselben Firma⁵⁾ empfehlen die Mitverwendung von entacetyliertem Chitin bei Grundiermitteln und Porenfüllern.

Die früher hier im Hause durchgeführten eigenen Arbeiten zeigten, daß das Chitosan ein ideales Mittel ist, um die Radium-Mattine durchaus waschecht zu fixieren⁶⁾. Bei der Kombination mit Radium-Mattine kommt es sehr zustatten, daß sich Chitosan mit Kationseifen verträgt. Radium-Mattine ist bekanntlich eine Emulsion von Zinksulfid, wobei auf das Zinksulfid das Fällungsprodukt aus einer Kation- und einer Anionenseife niedergeschlagen wurde. Das so vorbereitete Zinksulfid ist dann mit einem genau abgestimmten Überschuß der bei der Fällung angewandten Kationenseife dispergiert. Das Chitin wurde damals aus Crustaceen-Panzern gewonnen, es gelang jedoch nicht, eine sichere Quelle für die Rohstoffe ausfindig zu machen. Offenbar liegen in Amerika die Verhältnisse durch die größere Zentralisation der Konservenindustrie, die Hummer und Krabben verarbeitet, wesentlich günstiger. Der Versuch, die in das Stromgebiet der Elbe eingeschleppten und heute in Massen vorkommenden Wollhandkrabben als Rohstoffquelle heranzuziehen, schlug ebenfalls fehl.

-
- 2) AP 2 047 220 Du Pont
 - 3) AP 2 047 225 Du Pont
 - 4) AP 2 047 226 Du Pont
 - 5) AP 2 128 961/62 Du Pont
 - 6) DRP 704 349 DFS

Es würde ein größerer Versuch mit Krabbenschalen durchgeführt. Durch Abkochen mit Soda wurden die den Schalen anhaftenden Eiweißsubstanzen entfernt, für die anfallenden Laugen ließe sich sicher eine praktische Verwertung innerhalb unserer Gruppe finden. Die Schalen müssen dann mit verdünnter Säure vom kohlen sauren Kalk befreit werden. Der unlösliche Rückstand, das rohe Chitin besitzt noch die Schalenstruktur, ist aber weich wie Papier. Hieraus erhält man dann wiederum nach Patenten von Du Pont⁷⁾ bei beschränktem Luftzutritt z.B. mit 40-50%igem NaOH bei nicht über 150° ein in verdünnter Essigsäure lösliches Produkt. Der Laugenüberschuß kann durch mechanische Mittel aus dem entacetylierten Chitin nicht entfernt werden. Die Lauge muß ausgewaschen werden, wodurch die Bilanz des Verfahrens recht ungünstig wird, da die Lauge hochverdünnt anfällt.

In der letzten Zeit wurde auf das Chitin wieder mehrfach hingewiesen, nachdem es viele Jahre vom Praktiker bei uns trotz der Du Pont-Patente kaum beachtet wurde. Von russischer Seite werden empfohlen 0,5-1 %ige Lösungen von Chitosanacetat für Appretur und 2%ige Lösungen für Druckereiverdickungen⁸⁾. Selbst durch alkalische Wäsche läßt sich die Appretur nicht aus dem Gewebe entfernen. Von anderen russischen Autoren⁹⁾ wird erneut die Möglichkeit betont, Stärke zu ersetzen, wobei noch ein relativ nicht abwaschbarer Effekt erreicht wird. In einem Übersichtbericht über die physikalische Chemie der Lacke empfiehlt Schäfer¹⁰⁾ Chitin und Aminocellulosen als Lackrohstoffe und schlägt vor, Alkalicellulose mit p-Toluolsulfochlorid umzusetzen und die Toluolsulfogruppe mit NH₃ gegen die NH₂-Gruppe auszutauschen. Die Schwierigkeit liegt darin - Übrigens bei allen derartigen

7) EP 458 839 Du Pont

8) Wiktorow und Malofiss, S 1941 II, 2393

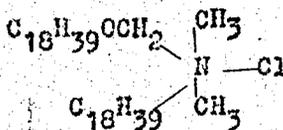
9) F.I. Sadow, C 1942 II, 2101

10) Schäfer, Fette und Seifen 49 (1942) S.713

462

Reaktionen - zu erreichen, daß die Cellulose durchran-
 giert und nicht nur einige externe OH-Gruppen substi-
 tuiert werden. Das schon lange bekannte Amingarn von
 Karrer¹¹⁾ wurde mit Hilfe von Toluolsulfochlorid her-
 gestellt, natürlich war hier gerade die Beibehaltung
 der Faserstruktur wichtig. Das Amingarn enthält auf
 9 - 10 Glukosereste nur eine basische Gruppe.

Das uns von Henkel bemusterte Chitosan eignet sich vor-
 züglich für sich allein zur Herstellung waschfester Ap-
 preturen und Verdickungen, ferner, ebenso wie das aus
 Crustaceen gewonnene, zur Erhöhung der Echtheit von Kat-
 tierungen. Dieser Fragenkomplex wurde von uns nicht wei-
 ter bearbeitet, da der Wert solcher Verfahren außer
 Zweifel steht. Da das Chitosan mit Kationseifen verträg-
 lich ist, liegt es nahe, Kombinationen mit wasserlösli-
 chen Hydrophobierungsmitteln zu versuchen, um die Wasch-
 echtheit der Hydrophobierung zu verbessern. Mit dem Pro-
 dukt S 54 stellten wir eingehende Versuche an. S 54 ist
 zur Zeit unser bestes wasserlösliches Hydrophobierungs-
 mittel von der Formel *

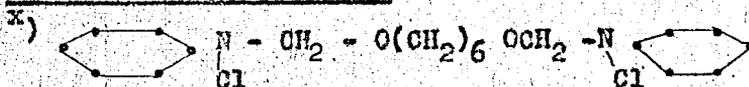


Oktadecoxymethyl-oktacecyl-dimethyl-ammonium-
 chlorid.

Das Produkt reagiert bei 130 - 150° unter Zerfall mit
 der Cellulosefaser und macht diese relativ waschecht
 wasserabstoßend. Das Hydrophobierungsmittel wurde ein-
 mal zusammen mit Chitosanacetat aus einem Bade auf das

11) Helv.chim.Acta 11 (1928), S.525; DRP 459 200,438 324.

das Textilgut gebracht und dann wie üblich getrocknet und kondensiert, weiter wurde zuerst mit S 54 allein hydrophobiert und im Anschluß an die Kondensation mit Chitosanacetat ausgerüstet und endlich umgekehrt verfahren. Aus den Versuchen ergab sich, daß das S 54 vorzugsweise mit dem Chitosan und erst in zweiter Linie mit der Cellulose reagiert. Die Waschechtheit des hydrophoben Effektes geht durch Chitosan in jedem Fall zurück, ganz gleich, in welcher Reihenfolge Chitosan und S 54 angewendet werden. Bei nachträglicher Anwendung des Chitosan wird die hydrophobe Schicht abgedeckt durch die hydrophile Chitosanschicht. Wie sich die Mitverwendung von Chitosan bei den vernetzend wirkenden diquaternären Salzen von Harms^{x)} auswirkt, muß noch geprüft werden. Chitosan ist auch hiermit verträglich. Eine weitere praktisch vielleicht einmal wertvolle Möglichkeit ist die Anfertigung von Filmen aus Chitosansalzen mit einem Gehalt an desinfizierenden Kationseifen in der dem Zweck angepassten Filmgröße und dem Gehalt an aktiver Substanz, als als handliche desinfizierende Seife. Es ist ferner aussichtsreich, die Viskosität von fungiciden Kationseifen durch Zusätze an Chitosanacetat soweit zu erhöhen, wie es für Anstrichzwecke vorteilhaft ist; hierfür reichen schon kleine Mengen aus. Ohne Zweifel wird der Zweck von Chitosan bei Volltränkung oder Anstrich von Holz auch eine Erhöhung der Auslaugbeständigkeit der Kationseife mit sich bringen. Bei der Volltränkung nach dem Vakuum-Druck-Verfahren müßte versucht werden, durch NH₃-Gas das Chitosan aus dem essigsuren Salz innerhalb der Hohlräume des Holzes zurückzubilden¹²⁾. Diese Art der Fixierung der leicht löslichen und für den Holzschutz durch Herrn Prof. Liese mit gutem Erfolg geprüften Kationseife H 118 $C_{12}H_{25} OCOCH_2N(CH_3)_3 Cl$ dürfte sehr



12) Patentanmeldung vorgeschlagen am 9.3.1943

wirksam sein, ohne die fungizide Kraft zu schwächen, wie es wahrscheinlich der Fall sein wird, wenn man nach einem anderen Vorschlag von uns die Kationseife im Holz durch nachträglichen Anstrich oder durch Tränkung mit Blutlaugensalzen, Gerbstoffen oder Anionseifen ausfällt¹³⁾.

Wir fanden weiter, daß das Chitosanacetat sich ausgezeichnet eignet - ohne Zusatz eines zweiten Emulgators - insbesondere mit Nitrocelluloseesterlösungen beständige Emulsionen zu bilden. Der große technische Vorteil gegenüber üblichen Emulgatoren liegt darin, daß nach dem Verdunsten des Wassers und des Essigsäureüberschusses das Chitosan völlig waschfest und alkalifest im Nitrocelluloselackfilm verankert bleibt. Wir haben das Verfahren angemeldet¹⁴⁾, es ist anzunehmen, daß noch ein Schutzrecht erteilt wird.

Die Praxis hat an irreversiblen Emulgatoren für Lackemulsionen das größte Interesse, um die Lösungsmittel teilweise durch Wasser zu ersetzen. Eine solche zu emulgierende Lacklösung enthält zum Beispiel rund 50% Kollodiumwolle, etwa 5% Lösungsmittel - hier kommen infrage Alkylacetate, Ketone und Ather - ferner 25% Verdünnungsmittel ohne lösende Wirkung, insbesondere Kohlenwasserstoffe und Alkohole der verschiedensten Art, weiter enthalten die Lacklösungen etwa 10% Weichmacher zur Plastifizierung des Filmes und 10% Harze. Die angegebenen Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken. Als Emulgiermittel wurden für Nitrocelluloseester, die in Lösungsmitteln unter Zusatz nichtlösender Verschnittmittel gelöst sind, bisher vorgeschlagen wasserlösliche Seifen. Im weitesten Sinne, diese Produkte haben jedoch den großen Nachteil, daß sie ihre Emulgatoreigenschaften nach dem Trocknen des Filmes beibehalten und die Wasserfestigkeit des Filmes darunter leidet. Es sind ferner vorgeschlagen worden Gelatine, Kasein und Methylcellulose.

13) Anmeldung D.84 396 IVa/38h

Methylcellulose muß mit einem Fettalkoholsulfonat angewandt werden¹⁵⁾ und die Gelatine wird mit Ölsäurem Natrium kombiniert¹⁶⁾. Offenbar konnte nur Kasein mit gutem Erfolg in die Praxis eingeführt werden, es steht aber hierfür nicht mehr zur Verfügung¹⁷⁾. Die Anforderungen, die man an Lackemulsionen stellt, sind sehr hoch was die Beständigkeit anbelangt. Ein heikles Kapitel ist die Verpackungsfrage. Es müßte versucht werden, durch Zusatz von Sparbeizen die Korrosionswirkung der Essigsäure auszuschalten. Bei Nitrocelluloselacklösungen, die 30 - 60% flüchtige Anteile enthalten, arbeitet man zweckmäßig mit folgenden Ansätzen: 50 Teile Lacklösung werden maschinell vereinigt mit 0,1 bis 1 Teil Chitosan, das unter Zusatz der gleichen Menge Essigsäure in 50 Teilen Wasser gelöst ist. Je nach der angewandten Menge Chitosan erhält man zähflüssige Emulsionen vom Typ Wasser in Lack, die nicht erwünscht sind, oder weniger zähflüssige vom gesuchten Typ Lack in Wasser. Geringere Mengen Chitosanacetat bedingen vorzugsweise Emulsionen vom Typ Lack in Wasser, mit größeren Mengen Chitosan tritt Umkehr der Emulsion ein. Im Durchschnitt kommt man mit nur 0,5% Chitosan in der fertigen Emulsion aus, bei diesem geringen Verbrauch ist also auch ein höherer Preis des Chitosans durchaus tragbar. Es empfiehlt sich, möglichst wasserunlösliche Lösungs- und Verdünnungsmittelkombinationen zu verarbeiten. Mit alkoholischen Komponenten erhält man keine haltbaren Emulsionen. Die Emulsionen können mit Weichmachern und den üblichen Harzzuschlägen versetzt werden. Die Frage der Pigmentierung wurde noch nicht bearbeitet.

Insgesamt betrachtet ist also das Chitosan eine beachtliche Ergänzung unserer von Cellulose abgeleiteten Hilfsmittel, Celluloseglykolsäure, Alginsäure, Methylcellulose

14) Anmeldung D.89 345 IVc/22h

15) USA P. 2 105 155

16) E.P. 233 367

17) Firma Herberts, Buppertal

Das Chitosan ist ebenso wertvoll wie es die Kationseifen heute auf dem Fettgebiet sind und in gewisser Beziehung direkt mit den Kationseifen vergleichbar. Chitosan läßt sich gut einsetzen, wie ich ausführte, bei der waschechten Ausrüstung von Textilien, in Kombination mit Kationseifen für die verschiedensten Zwecke und auf dem Lacksektor, und es unterliegt keinem Zweifel, daß sich mit Chitosan und anderen basischen Celluloseabkömmlingen noch mehr anfangen läßt, wenn für das weitere Stadium erst größere Mengen zur Verfügung stehen.

Wie ich schon erwähnte, haben wir synthetische Arbeiten begonnen mit dem Ziel, basische Gruppen in die Cellulose einzuführen, um die biologische Basis des Chitosans zu umgehen.

Diskussion

Dr. Kaufmann führte ergänzend aus, daß die Versuche im Chemnitzer Textillabor gezeigt haben, daß man mit 10 g Chitosan/l in essigsaurer Lösung nach einer Ausfällung mit Ammoniak auf der Faser einen vorzüglich waschfesten Appretureffekt erhält. Bei der Verwendung von dem nach dem Düsseldorfer Verfahren gewonnenem Chitosan bekommt man im Vergleich zu einem Chitosan, das aus Crustaceen-Panzeren kommt beim Verarbeiten gemäß DRP 704 349 eine weniger große Echtheit der Mattierung als mit dem Chitosan auf Pilzbasis. Schlichte-Versuche mit Chitosan sind wenig erfolgversprechend, dagegen sind Versuche, den Leim im Prädigen durch Chitosan von Henkel zu ersetzen, an sich aussichtsreich. Insgesamt gesehen dürfte das Produkt für einen textilen Einsatz zu teuer sein. Auf eine Anfrage von Dir. Dr. Riehl wird mitgeteilt, daß man Chitosan mit Zellwolle noch nicht in Verbindung gebracht hat.

467

Die weitere Aussprache ergab, daß es doch versucht werden soll, durch Zusammenarbeit mit der Firma Springer & Müller, Leipzig, die Emulgierversuche von Nitrolacklösungen weiter zu verfolgen, da es auf diese Weise unter Umständen gelingt, Chitosan - das hierfür sicher nicht zu teuer ist, da 0,5% in der fertigen Emulsion genügen - für kriegswichtige Zwecke einzusetzen und zuckerhaltige Rohstoffe für das weitere Studium des Verfahrens bewilligt werden.

Dr. Blaser wies darauf hin, daß man sich bemüht, die bei der Citronensäurevergärung anfallenden Pilzdecken in die Hand zu bekommen.

Ein neuer Weg zur Herstellung von Netzmitteln
Referent Dr. Gütte - Eigenreferat

Bevor ich zum eigentlichen Thema komme, möchte ich Ihnen kurz umreißen, wie nach unserer heutigen Kenntnis ein Produkt beschaffen sein muß, um als Netzmittel zu wirken.

Die Netzmittellösung hat die Aufgabe, die Luft von den Oberflächen des Textilgutes zu verdrängen. Es hat sich gezeigt, daß diese Wirkung wesentlich unterstützt wird, wenn der Fettanteil des Netzmittelmoleküls in Lösung gebracht, negative Ladung besitzt. Diese Forderung ist ohne weiteres erfüllt bei den Anionseifen, da diese bei ihrer Dissoziation den Fettrest im negativ geladenen Ion, im Anion tragen. Bei den Äthylenoxydkondensaten, die ohne Ionenszerfall in Lösung gehen, liegen die Ladungsverhältnisse für den Fettanteil ähnlich wie bei den Anionseifen; aus diesem Grunde sind sie ebenfalls als Netzmittel geeignet. An ihre O-Brücken lagert sich Wasser an und bildet so den Übergang zur wässrigen Phase, wobei das Äthylenoxydkondensat als Ganzes negativ geladen ist.

Die Kationseifen dagegen versagen im allgemeinen als Netzmittel, da die Luftbläschen an der Oberfläche des Textilgutes durch Ladungsausgleich an den durch positive Fettkationen besetzten Textiloberflächen festgehalten werden. Der völligen Benetzung arbeiten die Kationseifen dadurch entgegen.

Bekanntlich ist nun nicht jede Anionseife oder jedes Äthylenoxydkondensat ein ausgesprochenes Netzmittel. In Wasser oder in verdünnten Elektrolytlösungen, wozu auch Einweichbäder und viele Textilbehandlungsflotten gehören, tritt gute Netzwirkung nur dann ein, wenn die Fettketten verzweigt sind, wobei es jedoch Grundbedingung zu sein scheint, daß wenigstens eine durchgehende Kette von

468

von etwa 7 Kohlenstoff-Atomen vorhanden ist. Es ist ferner günstig, wenn die hydrophile Gruppe mittelständig gebunden ist. Völlig zu verwerfen ist der Einbau mehr als einer wasserlöslichmachenden Gruppe oder Äthylendioxydkette.

Darüber hinaus deuten alle Erfahrungen darauf hin, daß ein bestimmter Lösungszustand, das heißt ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen hydrophilem und hydrophobem Teil im Molekül gewahrt sein muß, um eine optimale Netz Wirkung hervorzurufen.

Wie ich gelegentlich der beiden letzten Sitzungen ausführen konnte, gelingt es in manchen Fällen, Netz Wirkung durch hohe Elektrolytzusätze mit solchen Produkten zu erzwingen, die als Netzmittel in reinem Wasser oder in stark verdünnten Elektrolytlösungen angewandt zu kurz kettig oder zu leicht löslich sind. Das Gleichgewicht zwischen hydrophilem und hydrophobem Teil muß also auch an die Lösungsgenossen angepasst werden, da es von Ihnen unter Umständen entscheidend beeinflusst wird.

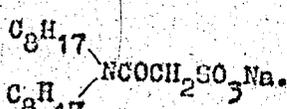
Aus diesen allgemeinen Gesichtspunkten heraus ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten für den Aufbau von Netzmitteln. Wir haben das Gebiet in letzter Zeit erneut bearbeitet, da wir eine weitere Methode fanden, um zu neuartigen Produkten zu kommen, die im Vergleich zu bekannten Mitteln technische Vorteile bieten.

Es wurde festgestellt, daß das Na-Salz von Sulfoessigsäurediäthylamid, das typische Netzmittelstruktur besitzt, in Wasser aber sehr schwer löslich ist, durch Zusatz hydrotroper Substanzen, das heißt durch löslich-

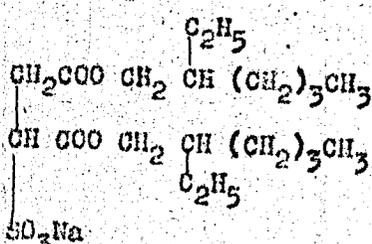
440

keitsvermittelnde Substanzen, zu einem höchstaktiven Netzmittel wird. Den Begriff "hydrotrope Verbindung" hat erstmalig Neuberg 1916 geprägt. Häufig handelt es sich bei solchen Stoffen um wasserlösliche organische Verbindungen, häufig der aromatischen Reihe, die Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, z.B. Na-salicylat, naphthalin- oder tetrahydronaphthalin-sulfonsaures Natrium, benzylsulfanilsaures Natrium. Aber auch Harnstoff, der ebenfalls wasserlöslich ist, gehört hierher.

Das Na-Salz von Sulfoessigsäuredioctylamid hat die Formel



Es ist in Wasser sehr schwer löslich und schmilzt beim Erwärmen zu ölartigen Tröpfchen zusammen. Versetzt man die Substanz jedoch mit etwa 10% Harnstoff, Kajakamin (Tetrahydronaphthalinsulfonat) oder Masuna (Naphthalinsulfonat), so ist sie gut löslich und entwickelt ein sehr gutes Netzvermögen. Als echte Sulfonsäure ist das Produkt beständig in kochenden sauren Bädern, ebenso wie in alkalischen Flotten, in seiner Netzwirkung steht es dem 100%igen Aerosol Dry nicht nach. Aerosol der American Cyanamid Co. ist nach unseren Erfahrungen das wirksamste Netzmittel, das zurzeit bekannt ist. Das Aerosol ist jedoch als Ester nicht unter allen Verhältnissen beständig.



Aerosol Dry.

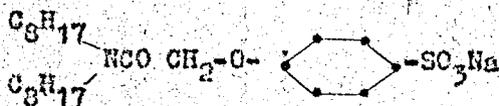
471

In der Färberei-Praxis kommt es auf Dauerwirkung an, wenn man auf stehendem Bad arbeiten will oder größere Warenmengen laufend durch dasselbe Bad schickt werden müssen; hier bietet das beständige Sulfoessigsäure-dioctylamid gegenüber dem Aerosol entschieden Vorteile.

Das Sulfoessigsäuredioctylamid netzt sehr gut in Verbindung mit geringen Zusätzen hydrotroper Substanzen sowohl in hartem wie in weichem Wasser und auch gleichzeitig in sauren Flotten, wie sie in der Wollfärberei gebraucht werden, wie auch in Küpen normaler Alkalität.

Unabhängig von unseren Versuchen im Forschungslaboratorium wurde von der hiesigen Versuchsfärberei an von uns zur Verfügung gestellten Produkten festgestellt, daß die neue Substanz bei einem Zusatz von 10% Harnstoff bei vergleichbaren Mengen an aktiver Substanz in der Flotte Avipol AM extra 0 und auch Arosin SK erheblich übertrifft vor allem, wenn in weichem Wasser Makkogarn oder in saurer Lösung Wolle genetzt werden soll. Besonders gut sind die Aussichten beim Durchfärben dichten Wollmaterials, worauf, auch schon von uns hingewiesen wurde. Durch Variation des Harnstoffausatzes läßt sich die Substanz anpassen an veränderte Gehalte an alkalischen oder auch sauren Elektrolyten in der Flotte. Das neue Prinzip, an sich schwerlösliche Fettderivate mit geeigneten hydrotropen Substanzen löslich zu machen, ist nicht nur von Bedeutung bei der Entwicklung neuer Netzmittel, sondern auch bei jedem anderen Einsatz von Fettprodukten und kommt etwa der Auffindung einer neuen wasserlöslichmachenden Gruppe gleich. Es wird daher notwendig sein, noch weitere schwer lösliche Fettderivate, die nicht unbedingt Sulfonsäuren zu sein brauchen, daraufhin zu prüfen, ob sie durch Harnstoff oder andere hydrotrope Substanzen löslich gemacht werden können.

Baut man in das Sulfoessigsäuredioktylamid einen Phenoxystoff ein,



so steigt die Löslichkeit in Wasser so weit an, daß Zusätze hydrotroper Substanzen nicht mehr notwendig sind. Es liegt also der bekannte Lösungszustand einer Anionenseife vor.

Wir wissen vorläufig noch nicht, wie die Wirkung der hydrotropen Substanzen im einzelnen gedeutet werden muß. Es ist noch eine Fülle von Versuchen notwendig, um durch weitere Abwandlungen der Sulfoessigsäuredialkylamide klar herauszuschälen, welche Atombesetzung die leichte Löslichkeit im Harnstoff begünstigt. Bei solchen Systemen liegt ein ähnlicher Lösungszustand vor, wie bei den Äthylenoxydkondensaten, die uns bekanntlich weitgehend durch die Rechte der I.G. versperert sind.

Mit Harnstoff kann die Löslichkeit der Sulfoessigsäuredialkylamide stufenweise verändert werden, ähnlich wie bei Äthylenoxydkondensaten durch mehr oder weniger lange Äthylenoxydketten der Lösungszustand variiert werden kann.

Die Auffindung eines neuen Prinzips, Fettstoffe wasserlöslich zu machen, ist in ihrer Bedeutung für die Henkelgruppe nicht zu unterschätzen.

Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß bei weiterer systematischer Bearbeitung dieses Gebietes nicht nur höchstaktive Netzmittel, sondern auch noch andere wertvolle Hilfsstoffe, vielleicht sogar neuartige Waschmittel gefunden werden.

473

Diskussion

Es wurde beschlossen, das regelmäßig im Rodleben anfallende Didodeylamin auf dem neuen Wege zu Waschmitteln zu verarbeiten und diese im Vergleich zu anderen Produkten zu studieren. Dr. Merkert teilt mit, daß Netzmittel, welche chemisch definierte Körper sind, sich universeller anwenden lassen als Netzmittel, die erst künstlich durch Zugabe von z.B. hydrotropen Körpern auf höchstes Netzvermögen gebracht wurden. Während einheitliche Netzmittel weniger salz-, hartwasser- usw. empfindlich sind, ist der günstigste Anwendungsbereich für nicht einheitliche Netzmittel viel enger. Aus diesem Grunde ist es wünschenswert, wenn Netzmittel entwickelt werden, deren Molekül bereits derart umgewandelt ist, daß sie von vorneherein über gut netzende Eigenschaften verfügen.

474

Alkalischnmelze von Tetrahydrofurfurylalkohol
Referent Dr. Blaser - Eigenreferat

Bei der Nacharbeitung des von Dr. Pack untersuchten Verfahrens zur Darstellung von Glutarsäure durch Einwirkung von 98%igen Alkalihydroxyden auf Tetrahydrofurfurylalkohol bei Temperaturen über 200°, zweckmäßig unter Anwendung von Druck, fand Dr. Scherff, daß die Ausbeuten an reiner Glutarsäure etwa 30% der Theorie betragen. Wenn man die in einer Ausbeute von 10 - 15% d.Th. anfallende Tetrahydrobrenzschleimsäure hinzurechnet, stimmt das Ergebnis überein mit der von Dr. Pack angegebenen Rohausbeute von 46,4 % d.Th. Es war daher unser Bestreben, durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu besseren Ausbeuten zu gelangen.

Bei der Aufarbeitung der Alkalischnmelze erhält man reichlich Mengen an niederen Fettsäuren neben 10 - 15% Tetrahydrobrenzschleimsäure. Das Gemisch niederer Fettsäuren besteht im wesentlichen aus gleichen Anteilen Essigsäure und Propionsäure neben etwas Buttersäure. Eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei der Alkalischnmelze lieferte keine besseren Ergebnisse. Auch die Verwendung eines Gemisches aus gleichen Teilen Aetznatron und Ätzkali war erfolglos.

Wir glaubten zunächst, daß die geringe Ausbeute darauf zurückzuführen ist, daß die Aufspaltung des Tetrahydrofuranringes bei der Alkalischnmelze sowohl nach 1,2 wie nach 1,5 erfolgen kann. Da man bei der Alkalischnmelze von 1,2 Pentandiol jedoch in 80%iger Ausbeute Buttersäure gewinnt, scheint die Aufspaltung nach 1,2 bevorzugt zu sein.

Bei der Alkalischnmelze von Pentamethylenglykol (1,5) erhält man ebenfalls wesentliche Mengen an Monocarbonsäure und etwa 37% der theoretisch zu erwartenden Menge an Glutarsäure.

Für die geringen Ausbeuten scheint in erster Linie die Unbeständigkeit der dicarbonsauren Salze gegen Alkali verantwortlich zu sein. Beim Erhitzen von Adipinsäure sowie Glutarsäure mit überschüssigem Ätznatron auf 300° trat weitgehender Zerfall in Monocarbonsäuren ein.

Durch Anwendung von wässrigem Alkali hofften wir bessere Ergebnisse zu erzielen. Mit 50%iger Natronlauge war der Anteil an Tetrahydrobrenzschleimsäure etwas höher, die Ausbeute an Monocarbonsäuren entsprach den mit konzentriertem erzielten Werten.

Nach der Patentschrift 674 443 lassen sich Alkohole in die entsprechenden Säuren überführen, wenn man sie mit Dehydrierungskatalysatoren in Gegenwart verdünnter Alkallaugen im Autoklaven unter Druck bei 215° erhitzt.

Versuche, unter Anwendung von Dehydrierungs Katalysatoren, wie z.B. Raney-Kupfer und mit 50%iger Natronlauge, bessere Ausbeuten an Glutarsäure zu gewinnen, schlugen fehl, da man in diesem Falle neben Glutarsäure hauptsächlich Tetrahydrobrenzschleimsäure erhält. Der Tetrahydrofuranring wird unter diesen Bedingungen nur zum Teil aufgespalten.

Bei der Anwendung von nur einem Mol Alkali auf 1 Mol Alkohol in 25%iger wässriger Lösung und in Gegenwart von Raney-Kupfer läßt sich die Tetrahydrobrenzschleimsäure in 64%iger Ausbeute gewinnen. Ohne Katalysator geht die Reaktion sehr träge vor sich und kommt nach einiger Zeit ganz zum Stillstand.

Als wirksamster Katalysator für diese Reaktion erwies sich bisher Raney-Kupfer. Eine Reihe von Katalysatoren war für die Dehydrierung ungeeignet, z.B. Kobalt-Thorium (nach Fischer), Raney-Kobalt, Raney-Nickel, Katalysator H.D. III (27-30% Cu) und Kupferbronze. Andere Katalysatoren ließen sich ebenfalls verwenden, nur blie-

476

ben die Ausbeuten hinter der mit Raney-Kupfer erzielten zurück. So ergab ein Nickelkatalysator, der auf Kieselgur niedergeschlagen war, eine Ausbeute von 24,1 % d. Th. Ein Kupferkatalysator, der aus Kupferformiat durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 180 - 230° hergestellt war, lieferte 47,7% und ein Kupfer-Nickel-Katalysator (35% Cu) nach Raney 44,7% der theoretischen Ausbeute.

Gemäß der Patentschrift 565 476 ¹⁾ lassen sich aus Alkoholen die entsprechenden Carbonsäuren dadurch gewinnen, daß man die Alkoholdämpfe mit Wasserdampf bei Temperaturen unter 400° über einen Katalysator leitet.

Versuche, auf diesem Wege aus Tetrahydrofurfurylalkohol Tetrahydrobrenzschleimsäure zu gewinnen, führte bei Anwendung eines Kupferkatalysators, der durch Reduktion von Cu₂O mit Wasserstoff bei 300° hergestellt war, nur zu einem unbefriedigenden Ergebnis. Wir erhielten 52,6% Alkohol zurück, 3,7 % Aldehyd und 13,4% Säure (SZ:319, VZ: 377).

Bei Anwendung eines Kupfer-Chromkatalysators, der gemäß DFP 565 476 hergestellt war, ergab sich folgendes Bild:

6,54 % Aldehyd, 26,7% Ester, 23,8% Säure (SZ:216,6; VZ: 323,6). 9,8% des eingesetzten Alkohols wurden zurückgewonnen.

Aus der Tetrahydrobrenzschleimsäure wurden verschiedene Ester hergestellt, die von Herrn Dr. Endros begutachtet worden sind. Es zeigte sich, daß die Ester einer verhältnismäßig hohen Flüchtigkeit besitzen und es wird angestrebt, Ester mit geringerer Flüchtigkeit herzustellen.

1) Goldschmidt, Askenasy und Grimm, C.1933 II, 781

477

Alkylnaphthaline von RHEINPREUSSEN
Referent Dr. Blaser - Eigenreferat

Rheinpreußen hat in den letzten Jahren eine Schmierölfabrikation aufgebaut. Kohlenwasserstoffe der Fischer-Tropsch-Synthese werden chloriert und die erhaltenen Chlorparaffine mit Naphthalin unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid kondensiert. Es bilden sich bei dieser Reaktion größere Mengen von Alkylnaphthalinen, die noch keinen Schmierölecharakter haben und über deren Abnahme zur Herstellung von Sulfonaten mit Rheinpreußen gesprochen worden ist. Die Alkylierung liegt nicht in dem für Naphthalin optimalen Gebiet, denn es liegen Alkylgruppen bis zu 18 Kohlenstoffatomen vor, wobei nicht geklärt ist, ob es sich um eine C₁₈-Mono-Alkylierung oder um Di- bzw. Trialkylierungen mit niederen Kohlenstoffketten handelt. Bei der Sulfonierung ist es sehr schwer, farblich einwandfreie Produkte zu erzielen, da, anscheinend unter dem Einfluß einer Verunreinigung, leicht braungefärbte Produkte entstehen. Die besten Resultate wurden bisher bei der Sulfonierung mit 20%igen Oleum bei möglichst tiefer Temperatur erhalten; die Anwendung schwächerer Sulfonierungsmittel macht die Anwendung höherer Temperaturen erforderlich und es tritt unter diesen Bedingungen leicht Gelbfärbung ein.

Es wird gebeten, das Alkylnaphthalin von Rheinpreußen zum Einsatz für andere kreisgewichtige Gebiete zu überprüfen und vertrauliche Behandlung der gesamten Angelegenheit gewünscht.

478

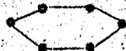
Über synthetische Gerbstoffe auf Sulfonamidbasis.

Referent Dr. Schirm - Eigenreferat

Bei Beginn der Rodlebener Arbeiten über synthetische Gerbstoffe war als Ziel gesetzt worden, Gerbstoffe herauszubringen, die als Alleingerbstoffe angewandt, den auf dem Markt befindlichen Spitzenprodukten dieser Klasse von Gerbstoffen mindestens ebenbürtig sein sollten. Sie sollten also z.B. mit den "Tanigan-supra"-Marken der I.G. Farbenindustrie und den entsprechenden Gerbstoffen von Geigy konkurrieren können. Dieses Ziel wurde auch erreicht und es wurde eine Anzahl von Gerbstofftypen aufgefunden, die allen Anforderungen entsprachen. Darunter befanden sich auch einige, die Chrom in komplexer Form gebunden enthielten und die Effekte einer gemischten chromvegetabilischen Gerbung ergaben. Mit der längeren Dauer des Krieges verloren aber diese Gerbstofftypen an Bedeutung, weil die mit ihnen erzielbaren feinen Lederarten kaum noch hergestellt wurden und die Produktion der Lederindustrie sich mehr und mehr auf kriegswichtige Artikel beschränkte. Unter diesen steht das Unterleder mangenmäßig wohl an erster Stelle und damit ergab sich von selbst die Wichtigkeit der hierfür benötigten Gerbstoffe, die ursprünglich rein pflanzlichen Ursprungs waren, aber schon vor dem Kriege wegen der Knappheit an natürlichen Gerbstoffen teilweise durch synthetische Produkte ersetzt wurden. Diese führen den Namen "Austauschgerbstoffe", weil man einen gewissen Prozentsatz der pflanzlichen Gerbstoffe gegen sie austauschen kann, ohne daß die Qualität des Leders dadurch verschlechtert wird. Diese Austauschgerbstoffe müssen natürlich sehr billig sein; daher kommen für sie die synthetischen Methoden, die für höchstwertige Alleingerbstoffe noch preislich tragbar erscheinen, nicht in

Betracht. So hat der wichtigste und in größten Mengen hergestellte Austauschgerbstoff der I.G. Farbenindustrie, das Tanigan extra A, die Sulfitcellulose-Ablauge zur Grundlage, das billige Abfallprodukt der Zellstoffindustrie, das ja selbst bereits gerbende Eigenschaften besitzt. Aus der Patentliteratur ist zu entnehmen, daß das Tanigan Extra A aus der Sulfitablauge durch Kondensation mit Formaldehyd und Phenolen oder mit aus den Phenolen leicht erhältlichen Dioxydiphenylsulfonen hergestellt wird.

Wenn wir also die Gerbstoffarbeiten während des Krieges fortsetzen wollten, mußten auch wir einen Weg suchen, um, unabhängig von der I.G. und von Geigy, zu billigen Austauschgerbstoffen zu gelangen. Es lag nahe, die Sulfitcellulose-Ablauge als Ausgangsmaterial beizubehalten, und man mußte nun nach einer patentfreien Komponente suchen, die ähnlich wie die Phenole geeignet war, die gerberischen Eigenschaften der Ablauge soweit zu verstärken und zu veredeln, wie es für einen vollwertigen Austauschgerbstoff notwendig ist.

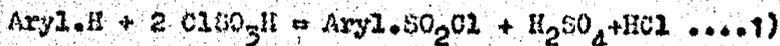
Die phenolische Hydroxylgruppe ist das kennzeichnende Merkmal der pflanzlichen Gerbstoffe sowohl wie auch aller höherwertigen synthetischen Gerbstoffe des Handels. Sie wurde daher von Prof. Küntzel-Darmstadt betreffend als "depsophore" Gruppe bezeichnet, in Analogie zu den "chromophoren" Gruppen der Farbochemie. Wo sie fehlt, wie bei den im ersten Weltkrieg hergestellten Kondensationsprodukten aus Naphthalin, Formaldehyd und Schwefelsäure, sind die Gerbeigenschaften so minderwertig, daß diese Produkte längst wieder vom Markt verschwunden sind. Nun ist es schon seit langem aus der Patentliteratur bekannt, daß neben der phenolischen Hydroxylgruppe auch die Sulfonamidgruppe und zwar die arvylsubstituierte Sulfonamidgruppe $-SO_2-NH-$  "depsophor" ist; sie hat

4 20

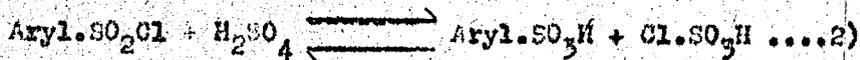
ja ganz ähnliche schwach saure Eigenschaften wie das phenolische Hydroxyl und ist auch in allen unseren eigenen früher hergestellten Alleingerbstoffen mehrfach im Molekül vertreten.

Es bestand nun die Absicht, für die neuen Austauschgerbstoffe ebenfalls Sulfonamide heranzuziehen, die sich bekanntlich ähnlich den Phenolen mit Formaldehyd kondensieren lassen. Schon allein aus Preisgründen kamen aber hier nur Stoffe in Betracht, die die freie Sulfamidgruppe $-SO_2NH_2$ enthalten.

Diese Gruppierung war auch deshalb notwendig, weil nach der Kondensation mit Formaldehyd noch ein (H) Wasserstoffatom am (N) Stickstoff verbleiben mußte, damit die desopphore Eigenschaft erhalten bliebe. Als desopphore Gruppe war die freie und monoalkylierte SO_2NH_2 -Gruppe allerdings überhaupt noch nicht erprobt worden. Außerdem waren auch die eben gekennzeichneten Sulfamide für den gedachten Zweck noch zu teuer, wenn man den derzeitigen Stand der Technik in Betracht zog. Sulfamide werden auch Sulfochloriden und Ammoniak hergestellt und für die Sulfochloride der aromatischen Reihe gibt es nur eine technisch gangbare Herstellungsmethode, nämlich die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe:



Nun bildet aber die bei der Reaktion nebenbei entstehende Schwefelsäure mit dem Sulfochlorid ein Gleichgewicht:

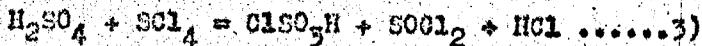


und daraus ergibt sich ohne weiteres, daß man, um eine gute Ausbeute an Sulfochloriden zu erzielen, einen

481

Überschuß an Chlorsulfonsäure verwenden muß. Dieser Überschuß ist aber verloren, da man die Sulfonierungsmischung auf Eis gießen muß, um die Sulfochloride zu isolieren. Bedenke man also daran, Sulfamide als Komponenten von Austauschgerbstoffen zu verwenden, so müßte auch ihre Herstellungsmethode weitgehend verbilligt werden. Es liefen daher seit 1940 neben den eigentlichen Gerbstoffarbeiten ständig Arbeiten über Sulfochloride und es wurden im ganzen drei Wege gefunden, die eine rationelle Herstellung von Sulfochloriden gestatten, und die kurz als das "SOCl₂-Verfahren", das "SO₂Cl₂-Verfahren" und das "SOCl₄-Verfahren" bezeichnet werden mögen. Alle drei Verfahren sind durch Patentanmeldungen geschützt. Der Kürze halber soll heute nur das letzterwähnte Verfahren erörtert werden, das am billigsten arbeitet und in verschiedenen Abwandlungen durchgeführt werden kann, je nachdem, ob man die überschüssige Chlorsulfonsäure zurückgewinnen, ob man Thionylchlorid als Nebenprodukt erzeugen oder auf beides verzichten will. Das möchte ich jetzt kurz erläutern.

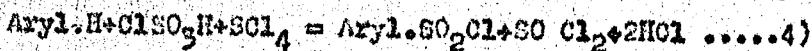
Obiges Gleichgewicht 2) würde ganz nach links verschoben werden, also zu quantitativer Ausbeute an Sulfochlorid führen, wenn man in irgend einer Weise die im Gleichgewicht vorhandene Schwefelsäure zum Verschwinden brächte. Dies geschieht nach dem sogenannten "SOCl₄-Verfahren" dadurch, daß man auf die Schwefelsäure Schwefeltetrachlorid bei niedriger Temperatur einwirken läßt. Hierbei bildet sich nach der Gleichung



Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid. Praktisch arbeitet man so, daß man zu dem Sulfonierungsgemisch Schwefel hinzufügt und bei Eis Temperatur Chlor einleitet. Die

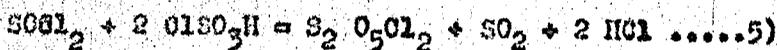
482

fertige Reaktionsmischung enthält dann nur noch das Sulfochlorid, Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid. In Summa ist also die Reaktionsgleichung die folgende:



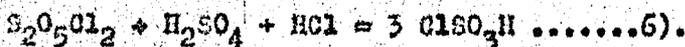
Durch Erhitzen unter Atmosphärendruck kann man nun das leicht flüchtige Thionylchlorid abdestillieren und erhält es so beim Laboratoriumsvoruch in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie. Durch anschließendes Erhitzen im Vakuum läßt sich auch die überschüssige Chlorsulfonsäure praktisch vollständig abdestillieren, so daß als einziger Destillationsrückstand das Sulfochlorid hinterbleibt. Diese Ausführungsform des SOCl_2 -Verfahrens ist die rationalste insofern, als das als Nebenprodukt gewonnene Thionylchlorid große technische Bedeutung besitzt; der Verkaufspreis der I.C. Farbenindustrie beträgt für 100 kg technische Ware RM 170.--

Man kann es aber sein, daß man für Thionylchlorid keine oder keine genügende Verwendung hat und man sich auch nicht mit dem Verkauf befassen will oder kann. In diesem Fall läßt sich das Verfahren so abändern, daß kein Thionylchlorid entsteht. Ich sagte vorher, daß man 80% der theoretischen Ausbeute an Thionylchlorid gewinnen kann. Daß die Ausbeute nicht quantitativ ist, liegt an folgendem: Wie besondere Versuche ergeben haben, reagiert Thionylchlorid zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Chlorsulfonsäure, wohl aber, wenn auch nur träge, beim Erwärmen. Hierbei bildet sich nach der Gleichung:

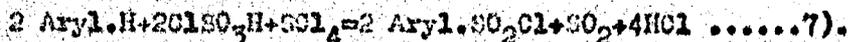


Pyrosulfurylchlorid neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Das Pyrosulfurylchlorid seinerseits reagiert

nun mit Schwefelsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Bildung von Chlorsulfonsäure



Man kann somit das ursprünglich eingesetzte Schwefeltetrachlorid zur Rückverwandlung von zwei statt nur einem Mol Schwefelsäure in Chlorsulfonsäure benutzen und daher auch seine Menge gegenüber Gleichung 4) auf die Hälfte verringern:



Auch bei diesem abgeänderten Verfahren kann man natürlich die überschüssig angewandte Chlorsulfonsäure, die die Rolle des Lösungsmittels spielt, im Vakuum abdestillieren. Um aber für den Anfang möglichst geringe Anforderungen an die technische Apparatur zu stellen, haben wir bei der Ausarbeitung des Verfahrens für den Betrieb auf die Rückgewinnung der Chlorsulfonsäure verzichtet und dafür darauf hingearbeitet, den Überschuss daran so weit wie anhängig zu verringern, damit der Verlust bei der Zersetzung der Sulfonierungsmischung mit Eis möglichst klein wird. Das ist auch in einem bemerkenswerten Grade gelungen.

Was bisher durch die Reaktionsgleichungen am Beispiel eines Monosulfochlorids erläutert wurde, gilt natürlich analog auch für Di- und Trisulfochloride und gerade die aus diesen Polysulfochloriden mit Ammoniak erhältlichen Polysulfamide haben sich als besonders wertvoll für unsere Zwecke erwiesen. Die Herstellung der Sulfamide aus den Sulfochloriden ist einfach und verläuft sehr glatt. Das Sulfochlorid wird in Benzol gelöst und die benzolische Lösung bei 5 - 10° in konzentriertes Ammoniakwasser eingerührt. Nach vollendeter

Umsetzung wird das Benzol abdestilliert und das Sulfa-
amid durch Abkühlen der rückständigen Lösung abgeschie-
den. Aus der Mutterlauge muß dann noch der in Salmiak
übergegangene Anteil des Ammoniak durch Destillation
mit Löschkalk wiedergewonnen werden.

Was nun die Herstellung der neuen Austauschgerbstoffe
selbst betrifft, so gestaltet sich das Verfahren an-
sich ebenfalls sehr einfach: Das Sulfamid wird in einge-
dickte Sulfitablauge, die möglichst kalk- und eisenfrei
sein soll, eingerührt, es wird Formaldehydlösung hinzu-
gefügt und das Ganze mehrere Stunden bei 90-100° ge-
rührt und dann entweder nur abkühlen gelassen, wobei
der Gerbstoff in Form einer Paste erhalten wird, oder
zum Trocknen eingedampft. So leicht also die Versuche
selbst anzustellen sind, so mühsam und zeitraubend war
es trotzdem, zu sicheren und befriedigenden Ergebnissen
zu kommen. Dies lag einmal daran, daß rein empirisch
gearbeitet werden mußte, weil die Zusammensetzung der
Sulfitcellulose-Ablauge nur unvollkommen bekannt ist,
die einzelnen Marken sich außerdem erheblich voneinan-
der unterscheiden und weil über den Reaktionsmechani-
smus bei der Einwirkung von Sulfamiden und Formaldehyd
auf die Bestandteile der Ablauge heute noch genau so
wenig sicheres aussagen ist wie im Falle der schon
bekannten Einwirkung von Phenolen und Formaldehyd auf
die Ablauge. Man vermutet, daß in letzterem Fall die
Phenolmoleküle mit den Molekülen der Ligninsulfonsäu-
ren durch den Formaldehyd verkettet werden und hätte
danach ähnliches im Falle der Verwendung von Sulfami-
den anzunehmen. Daß dies aber zum mindesten nicht die
einzige hier stattfindende Reaktion ist, geht daraus
hervor, daß wir in verschiedenen Fällen im fertigen
Austauschgerbstoff mehr Reingerbstoff fanden als der

475

Summe aus eingesetztem Extraktgerbstoff und Sulfamid entsprach; die Ausbeuten stiegen bis zu 136% des Einsatzes. Es bleibt hierfür kaum eine andere Erklärung als die, daß sich Nichtgerbstoffe der Ablauge unter Gerbstoffbildung an der Reaktion beteiligt haben. In dieselbe Richtung deutet die von uns gemachte Erfahrung, daß Benzoldisulfamid nur mit solchen Sulfitablaugen brauchbare Gerbstoffe ergibt, die noch die gesamten organischen Nichtgerbstoffe enthalten, nicht aber mit solchen Laugen, in denen die Ligninsulfonsäuren angereichert sind.

Ein zweiter Umstand ist noch für die Langwierigkeit der Gerbstoffarbeiten verantwortlich zu machen, daß nämlich Probeausgerbungen 3 Wochen Zeit erfordern, bis sie einwandfrei beurteilt werden können. Dabei ist noch vorausgesetzt, daß bereits fertig gescherte und gebeizte Blüßen zur Hand sind. Schließlich kommt noch hinzu, daß wegen Einberufung von Sachbearbeitern des Chemnitzer Gerbereilaboratoriums leider mehrfach Pausen in den dortigen Arbeiten eintreten mußten.

Die Versuche wurden naturgemäß mit den einfachsten aromatischen Sulfamiden, Benzol- und p-Toluolsulfamid, begonnen. Es zeigte sich nun sehr bald, daß diese Sulfamide ungeeignet waren, obwohl die Versuchsbedingungen mannigfach variiert wurden. Die erhaltenen Produkte waren nur teilweise löslich, sodaß auf ihre Prüfung verzichtet wurde. Wir gingen dann zu der Erprobung von Benzol-m-disulfamid über, weil damals Benzol noch in größerer Menge beschaffbar war und sich etwas einfacher verarbeiten läßt als der zweite preislich noch infrage kommende Kohlenwasserstoff, das Naphthalin.

Mit Benzoldisulfamid haben wir auch sehr bald einen recht brauchbaren Austauschgerbstoff S 135 herstellen können, der nur den Fehler hatte, daß die sogenannte "Anteilzahl"

mit 54 etwas zu niedrig lag. Unter Anteilzahl eines Gerbstoffs ist der Prozentsatz Reingerbstoff in der üblichen Trockensubstanz zu verstehen und diese Zahl muß nach den heute gültigen Normen für Austauschgerbstoffe mindestens 60 betragen (Ledermaster!). In der Folgezeit haben wir auf alle mögliche Weise versucht, unter Beibehaltung des Benzoldisulfamids als Komponente die Anteilzahl zu erhöhen, z.B. durch Wechsel der Extraktgrundlage oder durch Fällung des Gerbstoffs als Calciumsalz und Rückverwandlung mit Soda in das Natriumsalz. Bestenfalls erreichten wir so nur gerade eben die Anteilzahl 60, was uns natürlich nicht genügen konnte. Wir gingen daher schließlich zum Naphthalin als Ausgangsmaterial über, mit dem wir übrigens gleich zu Beginn der Arbeiten in dem Gerbstoff S 119 einen beachtlichen Erfolg erzielten. S. 119 hat eine Anteilzahl von 69 und gerbt für sich allein sogar noch etwas besser als S 135, enthielt nur zuviel unübliche Bestandteile.

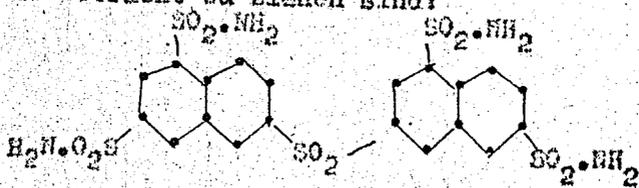
Im Gegensatz zum Benzol kann man Naphthalin nicht direkt mit Chlorsulfonsäure behandeln, weil es davon auch in der Kälte unter Schwärzung teilweise zersetzt wird. Man muß also das Naphthalin vorsulfonieren, und es gelang uns, dabei mit einem viel geringeren Überschuß an Schwefelsäure, als er in der Technik bei der Herstellung von Naphthalin- β -sulfonsäuren üblich ist, zum Ziel zu kommen, indem wir uns des Perchlöräthylens als Verdampfungsbeschleuniger bedienten. Dieses führte beim Verdampfen aus der Sulfonierungsschmelze nicht nur das Reaktionswasser vollständig mit sich fort, sondern sogar das in der konzentrierten Schwefelsäure enthaltene Wasser. Diese erhaltene wasserfreie Naphthalin- β -sulfonsäure konnte nun ohne stärkere Kühlung bei 20-30° in die Chlorsulfonsäure eingetragen werden. Zur Vollendung der Sulfonierung erhitze man anschließend auf 145-150° und kühlte dann auf 0° ab. Es war möglich, die Chlorsulfonsäuremenge auf 5 Mol pro Mol Naphthalin zu verringern. Wenn man bedenkt, daß unter den obwaltenden Bedingungen drei Sulfogruppen in das Naphthalinmolekül eintreten,

487

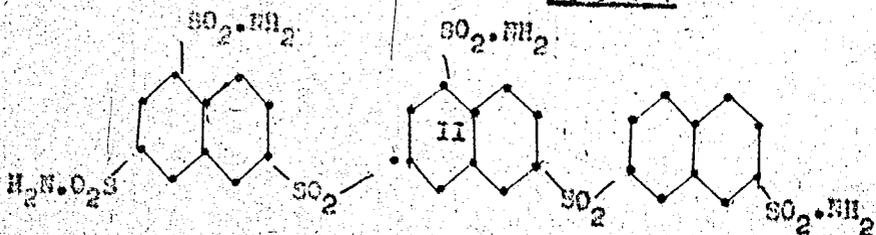
Ist der Verbrauch an Sulfonierungsmitteln als sehr gering zu bezeichnen. Es folgte nun die Behandlung mit Schwefel und Chlor, an die sich eine nochmalige Erhitzung, langsam ansteigend bis 120° , anschloß. Hierbei reagierte das als Zwischenprodukt gebildete Thionylchlorid in der vorhin geschilderten Weise (Gleichung 5) und es war daher erforderlich, die abziehenden Gase einen sehr energiereich wirkenden Rückflußkühler passieren zu lassen, um das Thionylchlorid richtig auszunutzen. Die fertige Sulfonierungsmischung wurde nun auf Eis gegeben. Hierbei machte sich der geringe Überschuß an Chlorsulfonsäure dadurch angenehm bemerkbar, daß die Zersetzung sehr mild und unter nur schwacher Nebelbildung verlief, auch war der Verbrauch an Eis verhältnismäßig gering. Der entstandene Niederschlag, also das Sulfochlorid, war sandig-körnig und von gelblichweißer Farbe, das Säurewasser farblos und praktisch frei von organischer Substanz, während es bei der gewöhnlichen Sulfonierungsmethode beträchtliche Mengen von Sulfonsäuren enthält, die für den Prozess verloren sind. Das Sulfochlorid wurde nun in Benzol aufgenommen, worin es bis auf einen geringen Rückstand sehr leicht löslich ist, und die geklärte Benzollösung unter Kühlung in konzentriertes Ammoniakwasser eingeührt. Infolge der stark dispergierenden Eigenschaft des entstehenden Sulfamids bildete sich hierbei eine ganz gleichförmige Emulsion; das hatte den Vorteil, daß die Reaktion sehr prompt zu Ende ging und leicht zu überwachen war. Nach Wasserzusatz wurde nun das Benzol abdestilliert und als Rückstand eine klare bräunliche, natürlich stark salmiakhaltige Lösung erhalten, aus der sich beim Stehen über Nacht im Eisschrank die Hauptmenge des Sulfamids in Form eines zähen bräunlichen Harzes abschied; davon ließ sich die überstehende hellgelbe Salmiaklauge leicht abgießen. Nach der Trocknung bei 100° wurde das nunmehr springharte Harz analysiert und dabei ergab sich folgendes:

448

Schon die harsartige Beschaffenheit des Sulfamids ließ vermuten, daß es sich nicht einfach um ein Gemisch isomerer Naphthalintrisulfamide handelte; denn diese sind kristallinisch, haben hohe Schmelzpunkte und lösen sich nur schwer in kaltem Wasser, während unser Produkt leicht wasserlöslich ist. Es wurden Stickstoff und Schwefelbestimmungen ausgeführt. Da das Sulfamid salmiakhaltig war, mußten die Analysenwerte auf Reinsulfamid umgerechnet werden. So ergab sich ein Stickstoffgehalt, der sogar noch etwas niedriger lag als der für Naphthalindisulfamid berechnete. Im Gegensatz dazu war der Schwefelgehalt um 1% höher als im Naphthalintrisulfamid. Das Atomverhältnis S:N lag bei 4:3 oder 1,3:1, das heißt, ein Teil des Schwefels war nicht in Form von Sulfamidgruppen vorhanden, sondern in Form von Sulfonbrücken zwischen den Naphthalinmolekülen. Daß nämlich bei der Sulfonierung aromatischer Verbindungen neben den Sulfonäuregruppen auch Sulfongruppen gebildet werden, ist eine schon lange bekannte Tatsache. Die Formelbilder I und II veranschaulichen zwei Sulfonopolysulfamide, die als Bestandteile unseres Produktes in Betracht zu ziehen sind:



Atomverhältnis S:N = 5 : 4 = 1,25 : 1



Atomverhältnis S:N = 7 : 5 = 1,4 : 1

Natürlich ist anzunehmen, daß daneben auch die normalen Naphthalintrisulfamide gebildet werden, andererseits aber auch Polysulfamide, die ein noch höheres Molekulargewicht besitzen als die Verbindungen I und II.

Die Ausbeute an Polysulfamid läßt sich nicht auf eine theoretisch errechnete beziehen, da dem Produkt ja keine bestimmte Formel zuerz.ilt werden kann. In einer Versuchsreihe von 10 Ansätzen mit je 2 Mol oder 256 g Naphthalin wurde durch systematische Abänderung der Reaktionsbedingungen schließlich eine Höchstausbeute von 687 g Polysulfamid aus 256 g Naphthalin erzielt. Vergleichsweise sei erwähnt, daß die theoretische Ausbeute an Naphthalintrisulfamid 730,8 g aus 256 g Naphthalin betragen würde. Die Materialkalkulation ergibt einen Betrag von 65 Rpf. pro kg Naphthalinpolysulfamid oder, wenn man die Chlorsulfonsäure nicht kauft, sondern aus Schwefelsäureanhydrid und dem nebenbei anfallenden Chlorwasserstoff selbst herstellt, nur 51 Rpf. pro Kilo. Versuche zur halotechnischen Herstellung des Produktes sind z.Zt. in TRW in Rodleben im Gange.

Mit diesem Naphthalinpolysulfamid haben wir nun in Verbindung mit Sulfitablauge und Formaldehyd Austauschgerbstoffe herstellen können, die nicht nur allen heute an sie gestellten Anforderungen entsprechen, sondern nach dem Urteil der Chemnitzor Lederabteilung das Konkurrenzprodukt Tanigan extra A in der Gerbwirkung noch übertreffen. 80% des pflanzlichen Gerbstoffs können durch unser Produkt S 201 ersetzt werden, ohne daß sich dies ungünstig auf die Lederqualität auswirkt. Allerdings muß S 201 nach einem besonderen Gerbverfahren ausgegerbt werden. Das Verfahren ist aber in der Praxis leicht ausführbar. Dabei stellt der Gerbstoff S 201 noch keineswegs etwas endgültiges dar; er ist offenbar noch ziem-

lich niedermolekular, denn er gibt blanke, wässrige Lösungen, während hochmolekulare Gerbstoffe kolloide Lösungen geben. Zwei derartige Gerbstoffe sind z.Zt. in der Versuchesgerberei in Untersuchung. Sehr bemerkenswert ist ferner, daß die Sulfonamidgerbstoffe sich analytisch wie pflanzliche Gerbstoffe verhalten, indem sie mit höherer Einwaage steigende Gerbstoffwerte ergeben. Dadurch unterscheiden sie sich grundlegend von allen bisherigen Austauschgerbstoffen.

Diese Ergebnisse wurden mit Produkten erzielt, für welche ein Sulfitextrakt mit ziemlich hohem Aschegehalt verwendet worden war. Als ein größeres Muster zur Untersuchung an die Freiburger Prüfungsstelle gesandt wurde, beanstandete man dort diesen hohen Aschegehalt. Die Anforderungen an Austauschgerbstoffen werden eben ständig erhöht in dem Maße, wie die Industrie bessere Produkte bringt, und so wird jetzt gewünscht, daß die Austauschgerbstoffe möglichst nicht mehr als 5% Asche enthalten, während unser Produkt S 201 einen Aschegehalt von 10-12% hat, der noch vor kurzem durchaus zulässig war. Glücklicherweise hat sich gezeigt, daß wir dieser neuen Forderung gerecht werden können, wenn wir als Extraktgrundlage die aschearme "Hansa D"-Marken von Zellstoff-Waldhof verwenden.

Schon mit geringen Zusätzen von Naphtalinpolysulfamid und Formaldehyd zur Sulfitablauge erreicht man Anteilzahlen von 70 und darüber, auch wenn der Extrakt selbst nur solche von 40-50 aufweist. Aber diese Produkte gerben schlecht. Erst wenn man auf 1 g Extraktgerbstoff 1,5 - 2 g Polysulfamid verwendet, kommt man zu guten Austauschgerbstoffen.

491

-33-

Was die Kalkulation betrifft, so beträgt der Materialpreis für 1 kg Austauschgerbstoff vom Typ S 201 etwa 64 Spf., wenn wir den Gestehungspreis von Naphthalinpolysulfamid mit 1.-- RM pro Kilo ansetzen. Die Fabrikationskosten für den Gerbstoff sind sehr gering, da nur ein holzbarer Rührkessel oder -bottich dafür notwendig ist, dazu gegebenenfalls eine Trockenvorrichtung, etwa ein Walzentrockner oder ein Zerstäuber.

Es sei nun noch eingegangen auf die Aufarbeitung der Ablauge von der Naphthalinpolysulfamid-Herstellung. Vorhin war gesagt worden, daß aus dieser stark salmiakhaltigen Lauge das Ammoniak durch Kochen mit Lösskalk wiedergewonnen werden muß. Die Lauge enthält aber noch eine nicht unerhebliche Menge von Polysulfamiden gelöst, deren Gewinnung auf mannigfache Art versucht wurde. Als bestes Verfahren hat sich schließlich die Behandlung der Mutterlauge mit Formaldehyd ergeben. Hierdurch wird das Polysulfamid in ein schwerer lösliches Formaldehyd-Kondensationsprodukt übergeführt, das sich, genau wie die Hauptmenge des Polysulfamids selbst, als Harz abscheidet. Nachdem dies gefunden war, ergab sich die Frage der Verwendbarkeit. Als Nächstliegendes war zu versuchen, ob dieses Produkt sich ebenfalls mit Sulfitablauge zu einem Austauschgerbstoff kombinieren ließ. Da das Produkt auch für sich allein schon wasserlöslich war, konnte es der Gerbstoffanalyse unterworfen werden, und verschiedene Muster ergaben so Anteilzahlen zwischen 72 und 79. Daraufhin wurde das trockene gepulverte Harz einfach mit festem pulverförmigem Sulfit-extrakt gemischt und so der Gerbstoff S 210 erhalten, der günstige Gerbresultate ergeben hat. Damit war die Verwertbarkeit des Formaldehyd-Füllungsproduktes gesichert und es ist daher in unserer vorhin mitgeteilten Materialkal-

492

kulation schon mit einbezogen worden. Außerdem ergab sich aber, daß das Produkt auch als Alleingerbstoff brauchbar und wegen seiner hellen Farbe auch wertvoll ist. Da aber für Alleingerbstoffe wesentlich höhere Preise bezahlt werden, gestaltet sich die Gesamtkalkulation noch günstiger als vorhin angegeben. Die Ausbeute an Kondensationsprodukt beträgt etwa ein Fünftel der Ausbeute an Naphthalinpolysulfamid, fällt also erheblich ins Gewicht.

Die eben besprochenen Formaldehyd-Kondensationsprodukte wurden alle unter Verwendung von verhältnismäßig wenig Formaldehyd gewonnen. Sie schieden sich zwar aus der starken Salmiaklösung als Harze aus, waren aber auch in kaltem Wasser leicht löslich. Wir haben nun bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen aus den letzten vier größeren Laboratoriumsansätzen Polysulfamid schrittweise steigende Formaldehydmengen angewandt und festgestellt, daß dadurch die Wasserlöslichkeit der Kondensationsprodukte ebenfalls schrittweise zurückgeht. Wohl sind alle so erhaltenen Stoffe noch in heißem Wasser klar löslich, aber mit zunehmendem Formaldehydgehalt sinkt die Löslichkeit in kaltem Wasser, sodaß beim Abkühlen der heißen Lösungen steigende Mengen flockiger Niederschläge sich bilden. Als Alleingerbstoffe sind diese höher kondensierten Produkte also nicht direkt zu verwenden; es stellte sich aber heraus, daß man sie mittels der leicht löslichen niederen Kondensate in Lösung bringen kann. Auch mit Sulfitablauge lassen sie sich beispielsweise peptisieren. Macht man diesen Versuch mit dem wenigsten löslichen Produkt, indem man die heiße Lösung mit einer solchen von Sulfitablauge vermischt und dann abkühlt, so bleibt die Mischung zwar zunächst klar, scheidet aber bei längerem Stehen doch einen feinen Niederschlag

aus. Interessant ist nun, daß, wenn man die Mischung der Lösungen zur Trockne dampft oder das Harz in heisser eingedickter Sulfitablauge auflöst, und das Ganze bei 100° trocknet, man ein Produkt erhält, dessen abgekühlte wässrige Lösung auch nach langem Stehen nichts ausscheidet. Hier ist also vollkommene Peptisation erfolgt und man muß wohl annehmen, daß eine chemische Reaktion zwischen dem Formaldehyd-Kondensationsprodukt und Bestandteilen der Sulfitablauge stattgefunden hat. Ausgerbungen von diesen Produkten liegen z.Zt. noch nicht vor. Interessant wäre hier noch die Erprobung anderer Peptisatoren wie Emenol V oder β -Naphthalinsulfonsäure und dergl. Auf alle Fälle ist aber die Tatsache wichtig, daß man aus dem Naphthalinpolysulfamid allein durch verschiedene Dosierung des Formaldehyds, so verschiedene Kondensationsprodukte erhalten kann, die ebenso viele verschiedene Gerbstofftypen verkörpern werden.

Nachdem gewisse Formaldehyd-Kondensationsprodukte des Naphthalinsulfamids sich als brauchbare Gerbstoffe erwiesen hatten, kamen wir auf den Gedanken, uns einmal das Naphthalinpolysulfamid selbst auf seine Gerbstoffeigenschaften hin anzusehen. Hierzu verwendeten wir ein aus Wasser umgelöstes Präparat mit einem Salmiakgehalt von rund 10%. Bei der Gerbstoffanalyse ergab sich die überraschend hohe Anteilzahl von 88, d.h. ungefähr die gesamte organische Substanz war Gerbstoff. Es ist dann der Lederabteilung Chemnitz auch gelungen, mit Naphthalinpolysulfamid allein sowohl ein weiches, als auch ein festes Leder herzustellen, allerdings nur nach einem besonderen Gerbverfahren, das Herr Dr. Fühk aufgefunden hat, und das darauf beruht, daß man die Blöße mit der neutralen Lösung des Gerbstoffes imprägniert und dann in einem sauren Bade die Gerbung entwickelt.

494

Betrachtet man die chemische Konstitution der neuen Polysulfamid-Gerbstoffe und vergleicht sie mit der Konstitution der bisher bekannten synthetischen Gerbstoffe des Handels, so fällt zunächst auf, daß die letzteren durchgängig Sulfonsäuregruppen enthalten, die die Wasserlöslichkeit hervorrufen, während die spezifische Gerbwirkung auf der Anwesenheit von phenolischen Hydroxylgruppen beruht. Bei unseren neuen Produkten dagegen sind keine eigentlichen wasserlöslich machenden Gruppen vorhanden, vielmehr wird die Wasserlöslichkeit durch die desophoren, d.h. gerbend wirkenden Sulfamidgruppen erzielt. Das hat den Vorteil daß mit der nichtionogenen Bindung der Sulfamidgruppen an das Hautprotein ihre wasserlöslich machende Eigenschaft verschwindet, daß also die Bindung der Sulfamid-Gerbstoffe an die Hautfaser besonders innig ist. In dieser Beziehung ähneln sie den pflanzlichen Gerbstoffen, bei welchen die phenolischen Hydroxylgruppen ebenfalls die gerberischen und die wasserlöslich machenden Eigenschaften in sich vereinigen. Während aber phenolisches Hydroxyl die chemische Beständigkeit, so auch die Lichtechtheit, herabsetzt, wird diese durch Sulfonamidgruppen erhöht, ein weiterer Vorzug der Sulfonamid-Gerbstoffe vor den bisherigen synthetischen wie auch vor den pflanzlichen Gerbstoffen. Besonders schwerwiegend aber wirkt sich die veränderte Rohstoffbasis zugunsten unserer neuen Gerbstoffe aus, indem nicht mehr Phenol und die Kresole die Ausgangsstoffe sind, sondern die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die leichter beschaffbar und billiger sind. Haben wir bisher nur Benzol und Naphthalin in den Kreis unserer Versuche gezogen, so wäre doch eine möglichst breite Rohstoffbasis für die Zukunft erwünscht. Wir dachten daher daran, die Methylnaphthalinfraktion des Steinkohlen-

teers heranzuziehen, die bisher fast nur als Waschl-Verwendung fand. Ferner wissen wir bereits, daß Diphenyl-Dibensyl und Diphenyläther bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure ähnlich dem Naphthalin nicht die einfachen Sulfochloride, sondern amorph-harzartige höhermolekulare Stoffe bilden, die ebenfalls mehr Schwefelatome als Stickstoffatome im Molekül enthalten, also auch Sulfochloride mit durch Sulfonbrücken verknüpften Kernen darstellen. Auch diese Sulfochloride werden mit Ammoniak Sulfamide mit Gerbstoffcharakter bilden. Alle diese komplexen Polysulfamide sind nun aber, abgesehen von der Kondensation mit Formaldehyd, noch mannigfacher weiterer Umwandlungen fähig. Das gleiche gilt von den Vorprodukten dazu, den komplexen Polysulfochloriden. Hierauf soll aber heute nicht mehr eingegangen werden. jedenfalls eröffnen sich hier Arbeitsgebiete, von denen noch mancher technische Erfolg zu erwarten ist.

Diskussion

Es wurde darauf hingewiesen, daß die durch erhöhten Einsatz von Formaldehyd bei der Herstellung von synthetischen Gerbstoffen aus Naphthalinpolysulfamiden erzielte Teilchenvergrößerung vom gerberischen Standpunkt als vorteilhaft bezeichnet werden muß. Der Dispersitätsgrad der Gerbstoffe in der Flotte darf jedoch nicht zu hoch sein, damit der Gerbstoff durch die Hautporen diffundieren kann.

Es ist beabsichtigt, die Gerbversuche mit S 217, S 218 und den anderen in diese Reihe zu zählenden synthetischen Gerbstoffen zuerst unter normalen Bedingungen

durchzuführen. Evtl. können diese Versuche dann auch unter Zusatz von Suenol V (PC-Lorol-C 79-Sulfonat) das bekanntlich gut dispergierende Eigenschaften hat, wiederholt werden.

Die mit S. 20/ durchgeführten Versuche bei der Firma Geigy A.G. und der Deutschen Versuchsanstalt und Fachschul. für Lederindustrie, Freiberg, haben leider zu keinem guten Resultat geführt, da diese Produkte unter denselben Bedingungen wie die bisher bekannten Austauschgerbstoffe eingesetzt wurden. Nach Ansicht von Dr. Führ ist es zur Erzielung eines guten Gerbeeffektes notwendig, den Anfangs-pH der Gerbflotte ziemlich nahe dem Neutralpunkt, d.h. über pH 6, einzustellen. Ich wies darauf hin, daß ein solches Verfahren unter den jetzigen Verhältnissen in der Praxis nicht durchführbar ist, da durch Mitverwendung von Fichtenrindenextrakt Sulfitecellulose und sauer reagierenden synthetischen Gerbstoffen der pH in den ersten Farbängen nur durch Zusatz von Alkalien entsprechend hoch eingestellt werden kann. Zur Fixierung der Gerbstoffe müßte dann den letzten Farbängen Säure zugesetzt werden, um einen pH von 3,5 - 4,5 zu erreichen. Dies würde jedoch zu einer Salzanreicherung in den Farbungen führen und die Leder wahrscheinlich ungünstig beeinflussen. Es wurde deshalb Dr. Führ aufgetragen, die weiteren Versuche mit den synthetischen Gerbstoffen vom Forschungslaboratorium nach den bisher üblichen Verfahren durchzuführen und zum Vergleich auch die entsprechenden Tanigan- und Irgatan-Marken mit heranzuziehen. Dr. Henrich fragte, ob in der Praxis nach dem hier ^{Entwicklungs-} ~~ausgeführten~~ Verfahren gearbeitet werden kann. Dr. Führ bejahte dies unter Hinweis auf die bekannte Tatsache, daß z.B. in den Gerbbrühen (Gruben und FaS) bei der Vachettengerbung pH-Verhältnisse vorliegen würden, die denjenigen des Entwicklungs-Verfahrens entsprechen.

497

Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums Chemnitz
Referent Dr. Burgdorf - Eigenreferat

Kondensationsprodukte des Hexamethylentetramins

Die Herstellungsmethoden für Kondensationsprodukte aus höhermolekularen Alkylhalogeniden und Hexamethylentetramin, für die Böhme ein Anwendungspatent besitzt, sind erneut bearbeitet worden. Es sind nicht nur für die Durchführung der Kondensation geeignete hochsiedende Lösungsmittel gefunden worden, sondern es konnte auch gezeigt werden, daß unter Zusatz von Wasser auch in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, am Rückfluß ohne weitere Aufarbeitung klar wasserlösliche Produkte erhalten werden.

Weiter wurde festgestellt, daß beim Erhitzen von Alkylhalogeniden mit Hexamethylentetramin ohne Lösungsmittel klar wasserlösliche Kondensationsprodukte gewonnen werden, selbst dann, wenn geringere als molare Mengen Hexamethylentetramin zur Anwendung kommen. In diesem Falle entstehen ebenso wie bei der Verwendung hochsiedender Lösungsmittel keine eigentlichen Kondensationsprodukte des Hexamethylentetramins, sondern Kondensationsprodukte von Abbauprodukten desselben bis zu einfachen Aminen herab.

Es ist vorgesehen, die Untersuchungen fortzusetzen mit dem Ziel, die erforderliche Hexamethylentetraminmenge möglichst herabzusetzen. Nach Möglichkeit soll dabei auch die Konstitution der entstehenden stickstoffhaltigen Produkte ermittelt werden.

Kondensationsprodukte des Dipentaerythrits

Es wurden Kondensationsprodukte von Dipentaerythrit mit Aldehyden und Ketonen aus Vorlaufsäuren der Paraffin-

498

oxydation hergestellt. Die Produkte zeichnen sich zum Teil durch außerordentlich hohe Viskosität aus. Es ist deshalb nicht nur vorgesehen, sie nur auf ihre Verwendungsfähigkeit als Lederöl zu untersuchen, sondern auch festzustellen, wie weit sie zur Verbesserung von Schmierölen geeignet sind. Einige besonders hochviskose Präparate sind der Pistag in Prag für Untersuchungen auf dem Schmiermittelgebiet zugeleitet worden.

Bereits früher sind in Charnitz cyclische Acetale und Ketale der aliphatischen Reihe, also aliphatische Analoga des Cyclonols, hergestellt worden. Diese Stoffe zeigten zum Teil einen ausgeprägten reinen Geruch, so daß einige Vertreter vielleicht als Duftstoffe in Betracht kommen könnten. Es sollten die Umsetzung und die Verwendungsmöglichkeiten der aliphatischen Aldehyde einer eingehenden Bearbeitung unterzogen werden. Dr. Blaser wird gefragt, ob uns die bei der Oxydation intermediär auftretenden Aldehyde zugänglich seien. Er führt aus, daß diese bei der Herstellung der Oxalkohole nicht gefaßt, sondern sofort weiter umgesetzt werden, daß es aber der Henkelgruppe zweifellos möglich sein würde, gewünschtenfalls die Aldehyde zu bekommen.

Es wurden weiter Kondensationsprodukte aus Dipentaerythrit und Dicarbonsäuren, insbesondere technischen Dicarbonsäuren aus Oxydatwaschwassern, gewonnen. Unter den Kondensationsprodukten fanden sich solche von faktisähnlicher Konsistenz. Eine Untersuchung auf ihre technische Brauchbarkeit hat bisher nicht stattgefunden.

Vorläufersäuren der Paraffinoxydation in konsistenten Fetten

Vor einiger Zeit wurden ältere Versuche wieder aufgenommen, Vorläufersäuren als Ersatz für höhermolekulare Fettsäuren in konsistenten Fetten zu verwenden. Es wurde gefunden, daß konsistente Fette von besonders hohem Trop-

479

punkt und absoluter Wasserbeständigkeit erhalten werden, wenn man die Vorlaufsäuren in Form ihrer Aluminiumsalze anwendet. Bei der Flotag in Frag wird ein technischer Ansatz demnächst hergestellt werden.

Flotation

Bei den von Buhne zusammen mit Professor Petersen durchgeführten Arbeiten auf dem Flotationsgebiet, die - nebenbei bemerkt - nicht fortgesetzt werden, da die Bearbeitung des Gebietes aufgegeben worden ist, wurde ein neuartiger Effekt festgestellt. Es zeigte sich, daß die Mitverwendung von Kohlenwasserstoffen und zwar gesättigten und insbesondere ungesättigten Kohlenwasserstoffen zusammen mit Sammler-Schäumern, wie Schwefelsäureester-salzen, aulfosauren Salzen und Fettsäuren, bei polaren Nichterzen eine Erhöhung des Ausbringens und eine größere Reinheit der Konzentrate ergibt. Die verwendeten Kohlenwasserstoffe sind nicht den in der Flotation üblichen Schäumern zuzuzählen, da ihnen die Schäumereirkung fehlt. Es handelt sich um ein neues Verfahren, bei dem diese bisher in der Flotation nicht als nützlich erkannten Stoffe den Sammler in seiner Wirkung unterstützen.

Sulfonierungskommission

Die erste Sitzung der Sulfonierungskommission am 16. März in Düsseldorf hat den Eindruck hinterlassen, daß ihre Gründung einem wirklichen Bedürfnis entsprach und daß von ihrer Arbeit durchaus Nützlichendes zu erwarten ist. Es erfolgte in Düsseldorf eine allgemeine Besprechung des Arbeitsprogramms und der dringlichen Probleme der Sulfonierung und Zerstäubung.

Im Mittelpunkt der Aussprache stand die kontinuierliche Sulfonierung gesättigter primärer Alkohole, in deren Verlauf von Dr. Burgdorf festgestellt wurde, daß in diesem Falle die Abführung der Reaktionswärme mit Rücksicht auf das Produkt nicht erforderlich und im Falle der

500

Zerstäubung überhaupt unabweisbar erscheint. Unter Würdigung der Vorzüge von Anlagen, die die Abführung von Wärme gestatten und demgemäß auch für sekundäre Alkohole und Olefine verwendbar sind, stellte er zwei Verfahren für die Verarbeitung gesättigter primärer Alkohole als besonders einfach und erstrebenswert hin. Beim ersten Verfahren wird die Sulfonierung mit Schwefelsäure ohne Wärmeabführung kontinuierlich durchgeführt und die Neutralisation diskontinuierlich in den von den Zerstäubungsfachleuten bis jetzt für unentbehrlich gehaltenen Zulauffässen für die Zerstäubung unter Zusatz von Eis vorgenommen. Beim zweiten Verfahren soll im Anschluß an die kontinuierliche Sulfonierung auch die Neutralisation kontinuierlich und ohne Wärmeabführung durchgeführt werden, derart, daß das zur Neutralisation dienende Mischaggregat gleichzeitig als Zerstäuberscheibe im Turm arbeitet.

Bezüglich der Zerstäubung erbrachte die Aussprache die Bestätigung dafür, daß die höheren Fettverluste in Chemnitz durch das schärfere Trocknen im Krauseturm wesentlich bedingt sind. Es ergab sich weiter, daß keine Aussicht besteht, durch andere Fahrweise im Chemnitzer Krauseturm III die Fettverluste herabzusetzen. In Chemnitz wird auf einen Wassergehalt von weniger als 1% getrocknet, nicht, weil man besonders wasserarme Pulver haben will, sondern weil bei höherem Wassergehalt das Pulver an der Wand des Turms festklebt, was unbedingt vermieden werden muß. Die Herstellung von Pulver mit höherem Wassergehalt (5% und darüber, wie in Düsseldorf) ist nur denkbar, wenn durch wesentliche Veränderung der Bauart des Turms für einen längeren Trockenweg gesorgt würde.

Die Anfrage von Herrn Direktor Feldrappe nach dem Stand der Betriebsanlage für kontinuierliche Sulfonierung in Chemnitz wird dahin beantwortet, daß, da die Kühlung des Sulfonats überflüssig ist, und die Neutralisation zweckmäßig diskontinuierlich vorgenommen wird, alle erforder-

501

lichen Teile der Anlage seit langem vorhanden sind und daß es lediglich an der Aufstellung fehlt.

Diskussion

Dr. Blaser regt an, nunmehr für das Gebiet der Lederbehandlung von Chemnitz aus die Initiative zu einer ersten Besprechung zu übernehmen.

Hand- und Körperreinigungsmittel auf Basis FAS
Referent Dr. Markert - Eigenreferat

Es wurde berichtet über die Fortsetzung unserer Arbeiten auf dem Gebiete der Hand- und Körperreinigungsmittel auf Basis FAS und zwar:

FAS-Formstücke mit hohem und niedrigem Gehalt an FA.
Flüssiges Handwaschmittel (Rivonit).
Fulverförmiges Handwaschmittel.
FAS-Seifeblätter.

1.) FAS-Formstücke mit einem FA-Gehalt über 20%:

Hierunter fallen unsere Fetalcyl-Formstücke für Meer und Marine. Änderungen in der Zusammensetzung der bisherigen Formstücke waren dadurch nötig, daß einzelne Rohstoffe ausfielen. Mit gutem Erfolg wurde Harnstoff eingesetzt, der bis zu einem gewissen Grade verhindert, daß Ausblühungen beim Wiedertrocknen der feuchten Stücke auftreten.

2.) FAS-Formstücke mit niedrigem FA-Gehalt:

Hier sind größere Fortschritte erzielt worden in Hinblick auf FAS-Einheits-Feinseife mit niedrigstem Fettgehalt. Die bisherige Einheits-Feinseife auf Basis Wittener Fettsäuren des Handels enthält noch 14% Fettsäure. Dieser Prozentsatz muß aus Fettmangel herabgesetzt werden. Man hat jedoch festgestellt, daß man den Fettgehalt der Seifen nur bis zu etwa 10% Fettsäure herabsetzen kann, um noch einigermaßen brauchbare Seifenstücke zu haben. Diese Fetteinsparung ist zu gering. Man hat nach Ausweichmöglichkeiten gesucht; es ergaben sich lediglich zwei Wege, nämlich die Einheits-Feinseife auf Basis Mersol und auf Basis FAS. Bei der Mersolseife kann man auf etwa 7-8% Mersolsäure zurückgehen und hat dann noch ein einigermaßen brauchbares Formstück. Da aber der Mersolzusatz die

Wasserfestigkeit der Seifen stark herabsetzt, war es notwendig, hier Hilfsstoffe zur Verbesserung der Wasserfestigkeit der Stücke zu entwickeln. Dieses geschah bekanntlich durch Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (sogenannte H-Form-Seife). Großversuche, die auf diesem Gebiete durchgeführt wurden, haben aber gezeigt, daß die technische Herstellung brauchbarer Seifenstücke auf dieser Basis mit relativ großen Schwierigkeiten verbunden ist, außerdem fehlen Mersol, Harnstoff und Formaldehyd. Auf Grund unserer langjährigen Versuche, eine niedrigprozentige FAS-Einheits-Feinseife herzustellen, konnten wir dem HFA Seifenstücke mit nur 3% FA-Gehalt bemustern, die noch recht befriedigend schäumen und waschen, eine genügende Wasserfestigkeit aufweisen und vor allem nicht den unangenehmen Geruch nach Witterener Vorlauffettsäuren aufweisen, die von uns entwickelte und vorgeschlagene Seife enthält

3% FA in Form von FC-Lorolsulfonat
0,25% Relatinflocken
10-14% Wasser
Rest Kaolin oder Ton

Großversuche, die wir durchgeführt haben, zeigten, daß diese Seife auf den vorhandenen Seifenmaschinen ohne weiteres herstellbar ist. Es wird vermutlich zunächst für das Land Sachsen probeweise einmal eine solche Einheits-Feinseife hergestellt werden.

3.) Flüssige Handreinigungsmittel:

Der Umsatz unseres Rivotit hat sich immer mehr gesteigert. Der Engpass für die Herstellung lag in der beschränkten Liefermöglichkeit von Nortol durch Henkel. Der Ersatz von Nortol durch Relatinflocken der verschiedensten Herstellung führte leider nicht zu einem brauchbaren Rivotit. Es traten Ausflockungen im Handelapre-

im Handelsprodukt auf, und darüber hinaus führte der Salzgehalt des Rivotit in manchen Fällen zu Hautreizungen. Es wurde deshalb von Henkel ein salzarmes Relatin hergestellt, welches auf einer provisorischen Entsalzungsanlage behandelt wird und mit dem sich ein einwandfreies Rivotit herstellen ließ.

4.) Handwaschpulver

Um bessere Verpackungsmöglichkeiten als bei einem flüssigen Handreinigungsmittel zu haben, wurde ein pulverförmiges Handwaschmittel entwickelt. Das Produkt enthält 3-10% FA in Form von FAS und als Hauptfüllkörper zerstäubtes Kaolin. Es ist wichtig, daß das Kaolin zerstäubt wird. Um ein angenehmes Gleiten des Pulvers auf der Hand zu erreichen, werden bestimmte niedrige Mengen Gleitmittel dem Pulver zugegeben. Besonders gut bewährt hat sich das polymere Metaphosphat der Firma Albert, aber auch feinstgepulvertes Hortol und Natrium-Alginat haben sich bewährt. Besonders einfach scheint die Frage des Gleitmittels durch Einsatz von hochquellfähigem Nentomit gelöst zu werden.

5.) FAS-Waschfolien

Mit dem DRP 724 117 wurde der Firma Linhart die Herstellung von Waschfolien auf Basis Texapon und Colloresin SF geschützt. Es war zu erwarten, daß für diese Zwecke auch andere filmbildende Körper geeignet sind. Es wurde deshalb Hortol bzw. Natrium-Alginat für diese Zwecke erprobt und gefunden, daß man auch auf dieser Basis gute Waschfolien erhalten kann.

6.) Fettverbrauch pro Wäsche bei Einsatz verschiedener Waschmittel

Um eine Vergleichsmöglichkeit zu erhalten, wieviel mg Fett pro einmaliger Wäsche verbraucht werden bei Anwendung der verschiedenartigsten Waschmittel, wurden die verschiedenen Handwaschmittel unter bestimmten gleichen

505

Bedingungen eingesetzt, und aus verschiedenen Versuchsreihen, die von mehreren Beobachtern durchgeführt wurden wurde dann der Durchschnitts-Fettverbrauch pro Wäsche ausgerechnet. Es ergibt sich folgendes:

Art des Handwasmittels	Fettverbrauch in mg pro Wäsche
Friedens-Feilletteife (Basis Fettsäure)	500
Fotalcol 123 (25% Fettalkohol)	300
Rif-Einheits-Feinseife (14% Wilttoner Fettsäure)	100 - 200
Rif-Einheits-Feinseife (3% Fettalkohol)	30 - 50
Rivonit flüssig (5 ccm pro Wäsche)	90
Rivonit Pulver (0,5g mit 3% FA pro Wäsche)	30
Waschfolien Basis FAS	30

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei Einsatz von FAS jeweils pro Wäsche weniger Fett verbraucht wird als bei Seife auf Basis Fettsäure. Ganz besonders gering ist der Fettverbrauch pro Wäsche bei Einsatz von Rivonit-Pulver bzw. von Waschfolien.