

Moderne Anschauungen über die Konstitution der Seife.

Von Dr. J. LEWKOWITSCH, London.

(Eingeg. d. 11./5. 1907.)

Lange bevor die chemische Natur der Seife bekannt war, wurde Seife fabrikmäßig hergestellt. Wie bereits Plinius berichtet, wurde sie durch Kochen von Fett mit Holzasche (die durch Kalk in Ätzalkali übergeführt wurde) bereitet, und seitdem wurde Seife kurzweg als eine Verbindung von Fett und Alkali betrachtet.

Zwar hatte Joseph Geoffroy (Geoffroy der Jüngere) schon im Jahre 1741 beobachtet, daß die Fettsubstanz, die man durch Zersetzen von Seife mit Mineralsäuren erhält, sich von allen bekannten Fetten und Ölen durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol unterscheidet, und somit als der erste Darsteller der höheren Fettsäuren den Weg zur Erkenntnis der wahren Natur der Seife angebahnt. Diese wichtige Tatsache blieb jedoch unbeachtet und geriet in Vergessenheit; sie scheint nicht einmal Chevreul, der als der erste, wahre Entdecker der in den Handelssseifen vorkommenden Fettsäuren angesehen werden muß, bekannt gewesen zu sein. Erst seit dem Jahre 1811, als Chevreul jene denkwürdige Seifenanalyse ausführte, welche den Ausgangspunkt seiner epochemachenden Untersuchungen über die Zusammensetzung der Fette und Öle bildet, gelangte man zur Erkenntnis, daß die Seifen Alkalisalze der durch Verseifung der Fettkörper erhältlichen Fettsäuren sind.

Während Chevreuls Entdeckung zur Grundlage für die Kerzenindustrie und ihrer Nebenprodukte wurde, blieben seine Untersuchungen ohne wesentlichen unmittelbaren Einfluß auf die Seifenindustrie, trotz seiner sonst richtigen Behauptung: „J'ai vu que l'art du Savonnier recevait de ces connaissances une précision qu'il n'avait pu avoir tant que la nature des savons n'avait pas été parfaitement connue.“ Denn zu seiner Zeit war die Seifenfabrikation bereits zu einer verhältnismäßig hohen Entwicklung gelangt, obzwar nur als eine Kunst, deren Einzelheiten streng geheim gehalten wurden und wie ein Familienerbstück von Vater auf Sohn übergingen.

In den Seifensiedereien spielte damals der Verseifungsprozeß die wichtigste Rolle. Da die Alkalilaugen, die dem Seifensieder damals zur Verfügung standen, nicht nur Carbonat, das häufig gar nicht ausgenützt wurde, sondern außerdem Kochsalz, Glaubersalz und andere Verunreinigungen enthielten, so mußte ein Stillstand in dem Fortgang des Verseifungsprozesses bereits zu einer Zeit eintreten, da noch beträchtliche Mengen freien kaustischen Alkalis in dem Seifenkessel vorhanden waren. Daher ergab sich die Notwendigkeit, die so weit gebildete Seife zusammen mit unverseiftem Fett abzuscheiden. Die Unterlage mußte abgezogen und durch frische Alkalilaugen ersetzt werden, und dies wurde so lange fortgesetzt, bis alles Neutralfett verseift war. Infolgedessen dauerte die Verseifung einer Charge damals ebenso viele Tage wie heutzutage Stunden. Die tägliche Erfahrung an der Seifen-

pfanne schärfte das Auge des Sieders, und seine Arbeitsmethode erreichte einen solchen Grad von Vollkommenheit, daß man offen anerkennen muß, daß das unter solchen Umständen erhaltene Produkt von recht guter Qualität war. Wie wir später sehen werden, benutzte der Seifensieder schon damals, obzwar unbewußt, mit einer nicht zu unterschätzenden Geschicklichkeit die Lehren der chemischen Massenwirkung und der Phasenregel, welche wir heute als aprioristische Leitsätze an die Lösung der Aufgabe heranbringen würden. Das Seifensieden bietet eben, wie so manche andere der älteren chemischen Industrien, ein schönes Beispiel dafür, wie rohe Empirie Tatsachen auffinden ließ, die erst viele Jahre später auf dem Wege wissenschaftlicher Deduktion als theoretische Postulate hingestellt werden konnten.

Obleich Chevreul deutlich zeigte, daß Seife aus Alkalisalzen der Fettsäuren bestehe, übten seine Beobachtungen, wie bereits erwähnt, keinen direkten Einfluß auf die Kunst des Seifensieders aus. Auch ergaben Chevreuls wichtige Mitteilungen über die verhältnismäßig leicht eintretende hydrolytische Dissoziation des stearinsäuren Alkalis (in ein saures Salz [Alkalibistearat], freies Alkali und eine verschwindend kleine Menge freier Säure) einerseits und über die weniger leicht erfolgende hydrolytische Dissoziation der Oleate¹⁾ andererseits keinen unmittelbaren Nutzen für den Seifensieder, da man die aus ihnen folgende Regel, die Seifen in Anwesenheit von freiem Alkali (um Hydrolyse zu verhindern) abzurichten, schon längst gelernt und im Großen ausgeübt hatte. Sogar die wissenschaftlichen Chemiker übersahen und vergaßen Chevreuls Beobachtungen nach kurzer Zeit. Dies ist nicht der Ort, die Ursachen hiervon zu erörtern und zu zeigen, wie es möglich war, daß solch irrite Theorien wie die Rotondis und anderer zur Erklärung des Verhaltens der Seife vorgebracht werden konnten. Es genüge zu konstatieren, daß die neueren Untersuchungen Krafts und seiner Mitarbeiter die bereits von Chevreul gemachten Beobachtungen der Vergessenheit entrissen und ins richtige Licht stellten²⁾.

Kraft und Wiglow gingen sogar weiter als Chevreul und leiteten aus einigen Versuchen die Schlußfolgerung ab, daß die Hydrolyse der Seife zu einer vollständigen werden kann, wenn eines der beiden Spaltstücke des normalen Salzes entfernt wird, beispielsweise, wenn die freie Fettsäure der Seifenlösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Toluol entzogen wird. Diese Angabe erschien mir jedoch unvereinbar mit der wohlbekannten Tatsache, daß freies Alkali die hydrolytische Dissoziation der Seife verhindert. Man mußte auf Grund theoretischer Erwägungen erwarten, daß in einer Seifenlösung ein Gleichgewichtszustand zwischen der hydrolytischen Tendenz des Wassers einerseits und der entgegengesetzten des freien Alkalis andererseits eintreten müsse. Daraus folgt, daß nach

¹⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, daß Chevreul vorschlug, auf dieses verschiedene Verhalten der Stearate und Oleate eine Trennungsmethode der Stearin- und Ölsäure zu basieren.

²⁾ Chem. Technologie u. Anal. d. Öle, Fette u. Wachse. Bd. I, S. 78—91.

Zusatz einer gewissen Menge Wasser zu einer Seifenlösung nur eine bestimmte, nicht aber die gesamte Menge der Fettsäuren extrahiert werden könne, und daß ein gewisser Teil in Form von undissoziierter Seife zurückbleiben müsse, indem diese Seife durch das Alkali, welches bei der so weit eingetretenen

Hydrolyse in Freiheit gesetzt worden war, vor weiterer Hydrolyse geschützt wird. Um die Richtigkeit dieses theoretischen Postulates experimentell zu beweisen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Einzelheiten in folgender Tabelle verzeichnet sind:

Hydrolyse von 1 g wasserfreier Seife mittels Wasser.

Na ₂ O	Aus					
	Handelsölsäure		reiner Stearin- säure		reiner Palmitin- säure	
	400 cem Wasser	900 cem Wasser	400 cem Wasser	900 cem Wasser	400 cem Wasser	900 cem Wasser
	%	%	%	%	%	%
Mittels Phenolphthaleïn, in der Kälte . .	3,93	2,87	7,83	4,32	5,96	4,13
Mittels Phenolphthaleïn, nach dem Kochen	3,25	5,9	0,23	3,76	5,19	7,03
Mittels Methylorange	3,18	1,38	2,2	2,93	0,60	0,61
Total gefunden	10,36	10,15	10,26	11,01	11,75	11,77
Theorie	10,197		10,03		11,15	
A n h y d r i d e.						
Hydrolysiert	77,369	75,59	85,47	85,014	81,29	82,97
Nicht hydrolysiert	9,37	5,25	2,71	3,3	1,94	1,96
Unlöslich in Wasser und Äther.	0,17	0,84	1,43	0,18	1,5	0,29
Total gefunden	86,709	81,68	89,61	88,494	84,73	85,22
Theorie	89,803		89,87		88,85	

Diese Versuche beweisen, daß die gefundene Menge Natriumoxyds wenig mehr beträgt, als die Theorie verlangt; dies erklärt sich leicht aus der Einwirkung des Wassers auf die Glasgefäße. Der Betrag an Fettsäureanhydriden bleibt bei der Ölsäure weit hinter der Theorie zurück; dies kann nur einer beim Trocknen der Ölsäure stattgefundenen Oxydation zugeschrieben werden. Obgleich auch in den anderen beiden Fällen die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie nicht so gut ist, wie man wünschen möchte (infolge der großen Quantität des angewendeten Lösungsmittels und der großen Zahl von Operationen, die mit der kleinen Menge Fettsäure vorgenommen werden mußte, ist dies jedoch nicht verwunderlich), so beweisen die Versuche doch zur Genüge die Richtigkeit der theoretischen Forderung, daß eine vollständige Hydrolyse unter diesen Umständen nicht möglich ist. Bei der Palmitinsäure erreichte die Hydrolyse einen besonders hohen Grad, so daß die Angabe von Krafft und Wiglows, die gerade mit Palmitinsäure arbeiteten, leicht erklärt werden kann.

Einige Jahre bevor Krafft und seine Mitarbeiter die Arbeit Chevreuls wieder aufnahmen, hatten Alder Wright und Thompson eine Reihe von Beobachtungen über das Verhalten der Alkalisalze der Fettsäuren veröffentlicht, aus denen die meisten Regeln abgeleitet werden können, welche der praktische Seifensieder während vieler Jahrzehnte, ja sogar Jahrhunderte bereits am Kessel erlernt hatte. Da ich an anderer Stelle eine systematische Übersicht über alle die Untersuchungen, die der Theorie der Seifenfabrikation zugrunde liegen, gegeben habe, brauche ich hier die daraus abzuleitenden Schlüsse nur kurz anzudeuten. Es

wird am übersichtlichsten sein, sie in derselben Reihenfolge aufzuzählen, in der der Seifensieder seine Operationen ausführt. Seit langen Jahren war ihm bekannt, daß behufs vollständiger Verseifung der Neutralfette ein Überschuß kaustischen Alkalis erforderlich ist. Um zu zeigen, wie weit die Verseifung geht, wenn man gerade nur die theoretisch erforderliche Menge kaustischen Alkalis anwendet, habe ich die beiden folgenden Versuche an Talg (gemeinsam mit H. E. Clapham) und an Saffloröl (gemeinsam mit B. de Greiff) ausgeführt:

1. 2000 g Talg wurden mittels offenen Dampfes wie im Fabrikbetriebe mit 282 g reinen Natriumhydrats, der theoretisch zur Neutralisation der Fettsäuren erforderlichen Menge, gekocht. Das Sieden wurde länger, als im Großen üblich ist, fortgesetzt. Die Untersuchung des „Seifenleims“ führte zu folgendem Ergebnisse:

	%
Gesamte Fettmasse	33,00
Gesamtalkali, als Na ₂ O	3,708
Fettsäuren, als Seife	31,01
Gebundenes Alkali, als Na ₂ O	3,496
Unverseiftes Fett.	2,0
Freies Alkali, als Na ₂ O	0,212

Dieser Versuch zeigt, daß nur 94% des Talgs verseift worden sind. Durch Zusatz eines Überschusses an Ätzkali wird das Gleichgewicht der reagierenden Massen gestört, und es kann nun weitere Seifenbildung erfolgen, so daß bei Anwendung eines hinreichenden Überschusses — wie es im Großen geschieht — vollständige Hydrolyse des Fettes eintreten kann, worauf dann unmittelbar die Fettsäuren vollständig neutralisiert werden.

2. 3000 g Saffloröl (Verseifungszahl 192,37) wurden in ähnlicher Weise mit einer Lösung von 412,2 g Natriumhydrat gekocht. Nachdem alles Ätznatron zugefügt war, wurde eine Probe aus dem Seifenkessel genommen und untersucht. Diese Probe enthielt

Gesamt fettmasse	29,3%
bestehend aus	
Fettsäuren	25,18%
Unverseiftem Öl	4,05%
Gesamt alkali	3,09%
bestehend aus	
Gebundenem Alkali	2,86%
Freiem Alkali	0,23%
oder auf 100 Teile berechnet	
Verseiftes Fett 86,14%	Gebund. Alkali 92,56%
Unverseiftes Fett 13,86%	Freies Alkali 7,44%
100,00%	100,00%

Die im Seifenkessel verbliebene Masse wurde dann längere Zeit gekocht, ausgesalzen und der „Kern“ analysiert. Dieser enthielt:

Fettmasse	60,10%
bestehend aus	
Gebundenen Fettsäuren 54,92%	
Unverseiftem Fett	5,18%
Gesamt alkali	6,59%
bestehend aus	
Gebundenem Alkali	6,26%
Freiem Alkali	0,33%
Auf 100 Teile berechnet	
Verseiftes Fett 91,36%	Gebund. Alkali 95,0%
Unverseiftes Fett 8,64%	Freies Alkali 5,0%
100,00%	100,00%

Wie bereits bemerkt, war sich der praktische Seifensieder dieser Grundsätze wohl bewußt und arbeitete daher auch immer mit einem Überschusse von Alkali, selten mit einem ungeheuern Überschusse.

Zu der Zeit, als weder kaustisches Alkali, noch selbst die rohe Sodaasche (Alicante, Barilla usw.) der Strandpflanzen bekannt war, als man also mit Holzasche arbeiten mußte, hatte der Seifensieder bereits die Tatsache entdeckt und praktisch verwertet, daß Kaliseife mittels Natriumchlorid in Natronseife und Kaliumchlorid verwandelt werden kann. Da er nun kein anderes Alkali als das aus roher Pottasche erhältliche zur Verfügung hatte, stellte er zuerst weiche Seife — Kaliseife — her, die er dann durch wiederholtes Kochen mit Kochsalz in Natronseife überführte.

Als dem Seifensieder späterhin Sodaasche zur Verfügung stand, fand er durch praktische Erfahrung sehr schnell heraus, daß Soda (Natriumcarbonat) anders wirkt als Kochsalz, da sie die Überführung der Kaliseife in eine harte Seife nicht bewerkstelligen konnte. Denn die Carbonate der Alkalien zeigen das entgegengesetzte Verhalten der Chloride. Die Tendenz zur Bildung von Kaliseife und Natriumcarbonat herrscht vor, gleichviel ob Pottasche und Natronseife oder Soda und Kaliseife im molekularen Verhältnis miteinander zusammen-

gebracht werden. Wenn unser altmodischer Seifensieder die kaustischen Alkalien zur Verfügung gehabt hätte, wie sie sein Kollege von heutzutage besitzt, würde er zweifellos auch durch Erfahrung gefunden haben, was durch neuere Versuche bestätigt worden ist, nämlich daß die Affinitäten der kaustischen Alkalien zu den Fettsäuren, mit denen er zu tun hatte, nahezu die gleichen waren. Und wenn er äquivalente Mengen Ätznatron und Ätzkali zur Verseifung einer gegebenen Menge Öl oder Fett genommen hätte, so würde er, wie groß auch immer sein Alkaliüberschuß war, zweifellos gefunden haben, daß die erhaltene Seife aus annähernd gleichen Teilen von Kaliseife und Natronseife bestand.

Beim Arbeiten mit den Laugen, die man durch Kaustizieren von Barillasoda oder selbst von Le Blanc-Soda der ersten Jahrzehnte des vorigen Jahrhunderts erhielt, hatte der Seifensieder reichlich Gelegenheit, den Einfluß der Verunreinigungen wie Sulfat, Sulfit usw., zu studieren und muß auf diese Weise bald erkannt haben, daß Seife die Eigenschaft hat, durch einen Überschuß dieser Salze aus dem „Seifenleime“ abgeschieden zu werden. Ohne Zweifel bemerkte er auch, daß er größerer Mengen von Salzlösungen, welche beträchtliche Mengen von Natriumsulfat enthielten, zum „Trennen“ der Seifen bedurfte, als von reinen Kochsalzlösungen. Daher dürfen wir auch mit Sicherheit annehmen, daß die Erfahrung, die der altmodische Seifensieder besaß, ihn auch in den Stand gesetzt hätte, ein (vor etwa 25 Jahren patentiertes) Verfahren, welches das Aussalzen des Seifenleimes mit Natriumsulfat anstatt mit Kochsalz bezweckte, als wertlos zu verurteilen.

Das schwierigste Problem in der Reihe der Operationen, das „Abrichten“ der Seife, war auch im Laufe der Jahre erfolgreich gelöst worden. Sonder Zweifel waren zahllos mißglückte Versuche erforderlich gewesen, ehe der Seifensieder gelernt hatte, wie die Seife, die er durch Aussalzen mit Kochsalz oder Kochsalzlösung als unlöslichen „Kern“ erhalten hatte, wieder „abgerichtet“ werden mußte, um nach dem Absetzen und Erkalten die Handelsseife zu ergeben. Ohne natürlich mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts vertraut zu sein, hatte er gefunden, daß er, um eine richtige Handelsseife zu erhalten, zum Schluß, d. h. bei der Temperatur, bei der das Sieden beendet wurde, in seiner Pfanne ein mechanisches Gemenge zweier „Lösungen“ haben mußte, nämlich einen von Mineralsalzen und kaustischen Alkalien fast freien Seifenleim einerseits und eine an Mineralsalzen usw. reichen, dagegen an aufgelöster Seife arme, wässrige Lösung andererseits. Ließ er dann das Gemisch abkühlen, so beobachtete er die Trennung in zwei Schichten, eine obere, die ihm reine Seife lieferte, und eine untere, den „Leimboden“.

Nachdem man in den Stand gesetzt worden war, den Gehalt der Seife an Fettsäuren durch die chemische Analyse zu bestimmen, ergab es sich, daß es nicht möglich war, in der Seifenpfanne eine Seife mit einem höheren Gehalte an Fettsäuren als 63 bis 64% herzustellen. Die Handelsseifen wurden daher als eine Art krystallinischer Verbindung angesehen, die eine bestimmte Menge von Wasser als „Krystallwasser“ enthielt. Eine — allerdings nicht sehr starke — Stütze für diese Anschauung erblickte

man in der Tatsache, daß in Seifen, die den oben genannten Gehalt an Fettsäuren besaßen, „Fluß“, eine Art Krystallisation, wahrnehmbar war. Man nahm an, daß diese Krystallisationserscheinung durch die Ausscheidung der härteren Stearate und Palmitate — in krystallähnlicher Form — aus dem Magma der Oleate bedingt sei.

Im Laufe einer langen Reihe von Versuchen, die ich im Großen mit vielen Tonnen der verschiedensten Fettmaterialien ausgeführt habe, in der Absicht, eine Handelsseife von höherem Fettsäuregehalt als 63—64% im Seifenkessel selbst darzustellen, war es mir nie gelungen, eine Seife von einem höheren Gehalte zu erhalten. Daher leitete ich als die durchschnittliche, annähernd konstante Zusammensetzung von harten Seifen, die aus Glyceriden vom mittleren Molekulargewicht 860 hergestellt waren, die folgende ab³⁾:

Fettsäureanhydride	61,80%	} Wasserfreie Seife 69%
Natriumoxyd, Na ₂ O	7,21%	
Wasser usw. durch Differenz	30,99%	

Alle die verschiedenartigsten Handelsseifen, die ich hergestellt hatte, mußten daher praktisch denselben Wassergehalt haben, woraus ich schloß, daß dieses etwa als „Konstitutionswasser“ angesehen werden könnte, im Hinblick darauf, daß es nicht möglich war, im Seifenkessel eine Handelsseife mit geringerem Wassergehalte herzustellen.

Diese Anschauung wurde kürzlich als irrig von F. Merkle angegriffen in einer sehr bemerkenswerten Broschüre: „Études sur la Constitution des Savons du Commerce dans ses Rapports avec la Fabrication. Marseille 1906“. Die Ansichten, denen Merkle in seiner Monographie Ausdruck gibt, verdienen ein sorgfältiges und wiederholtes Studium. Es ist unnötig, hier ausführlich die Versuche zu beschreiben, die der Verf. ausführte. Um aber Merkle gerecht zu werden, will ich hier kurz die Hauptpunkte seiner Arbeit andeuten. Seine Grundanschauung, die er auf die Anwendung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts und der Phasenregel basiert, ist die folgende: Handelsseife ist kein Produkt von bestimmter Zusammensetzung; im Gegenteil, die Zusammensetzung ist eine sehr veränderliche. Die tatsächliche Zusammensetzung einer gegebenen Handelsseife hängt ab 1. von der Natur der Fettsäuren, 2. von der Zusammensetzung des „Leimbodens“ (der abgesetzten Seifen) und 3. von der Temperatur, bei der das Sieden beendet wurde. Ein anderer wichtiger Faktor der die endgültige Zusammensetzung beeinflussen müßte, würde der Druck sein; weil aber Seife stets unter gewöhnlichem Druck gesotten wird, kann dieser Faktor, der ja als Konstante angesehen werden muß, außer Acht gelassen werden⁴⁾. Die fertige Seife verhält sich wie ein Kolloid. (Die Ansicht, daß Seife auch als Kolloid angesehen werden könne, wurde zuerst von Krafft und Wiglow, Berl. Berichte 1895, 2573, ausgesprochen. Betreffs der

Einwände Kahlenbergs und Schreiners gegen diese Theorie und Kraffts Replik, vgl. Lewkowitsch, Jahr. d. Chemie 9, 35 [1899].) Handelsseife muß daher als ein „Absorptionsprodukt“ angesehen werden, dessen höchst charakteristische Eigenschaft seine beständige Veränderlichkeit ist. Da die Absorption von Wasser seitens des Kolloids Seife eine Funktion 1. der Natur und Strukturs des Kolloids, 2. der Natur des Lösungsmittels, 3. der Natur der Salze und Alkalien („Elektrolyte“) und 4. der Temperatur ist, so sind die Schwankungen in der Zusammensetzung der Handelsseife durch die Variation der oben genannten Faktoren zu erklären. Kurz gesagt, nach Merkle's Ansicht darf Seife nicht als eine Verbindung von Alkalisalzen der Fettsäuren, welche eine bestimmte Menge Wasser chemisch gebunden halten, angesehen werden, sondern muß vielmehr als ein „Absorptionsprodukt“ angesprochen werden, dessen Zusammensetzung eine Funktion des Massengemisches ist, in welchem sich die Alkalisalze der Fettsäuren im Moment des „Abrichtens“ gerade befinden.

Wir wollen kurz im Lichte dieser Ansichten die praktischen Operationen, die bei der Herstellung einer „abgesetzten“ Seife ausgeführt werden, betrachten. Es sei vorausgeschickt, daß die Verseifung selbst nichts mit diesen Anschauungen zu tun hat, da es ja für unseren Zweck belanglos ist, ob der Seifenleim, den man in der ersten Operation erhält, aus Neutralfett und Ätznatron oder aus Fettsäuren und Soda hergestellt ist. Allerdings besteht eine gewisse Verschiedenheit, sie berührt jedoch nicht das Prinzip der vorliegenden Frage, sondern von unserem Standpunkte aus nur untergeordnete Punkte, wie die Anwesenheit oder Abwesenheit von Glycerin, Verschiedenheit in der Zusammenstellung des Lösungsmittels u. a. m. (Es ist interessant, hier darauf hinzuweisen, daß bereits Chevreul die Herstellung von Seife durch Vereinigung von freien Fettsäuren mit Alkali skizziert hat, ein Verfahren, das schon in den Anfangsjahren der Stearinkerzenfabrikation durch Herstellung von Ölsäureseife ausgeübt wurde.) Der Seifenleim, der je nach Umständen einen Überschuß an Alkali oder auch keinen enthalten mag, wird mit Kochsalz behandelt. Letzteres absorbiert und entzieht dem „Seifenleime“ Wasser. Sobald eine bestimmte Konzentration der Salzlösung erreicht ist, wird der „Kern“ ausgeschieden. Er enthält verhältnismäßig wenig Wasser und viel Salz. Diese käseartigen Seifenklümpchen schließen natürlich Salzlösung ein. Je stärker die Salzlösung ist, desto weniger Wasser wird von dem „Kern“ zurückgehalten. Die Zusammensetzung des „Kerns“ ist in diesem Stadium eine Funktion der Zusammensetzung der Salzlösung, die je nach den Umständen auch freies Alkali, Soda und auch Glycerin usw. enthalten mag. Nach dem Abziehen der Unterlage wird zur Vorbereitung für die nächste Operation Wasser (und eine geringe Menge Alkali) zugesetzt. Die Seifenklümpchen absorbieren Wasser und geben Salz an das Wasser ab, bis die Salzlösung im Seifenkessel so verdünnt geworden ist, daß sie Seife aufzulösen imstande ist. So erhält man zum Schluß wieder eine homogene Masse, einen „Leim“. Die nächste Operation ist einfach eine Wiederholung des Aussalzprozesses, jedoch mit dem Unterschiede, daß man jetzt auf

³⁾ Chem. Technol. u. Anal. d. Öle, Fette u. Wachse. Bd. II, p. 674.

⁴⁾ Es mag an dieser Stelle angedeutet werden, daß Patente für die Darstellung von Seife unter Druck und im Vakuum genommen worden sind. (Jahrbuch der Chemie 1896, VI, S. 382).

eine verdünntere Salzlösung hinzielt, um so einen weniger „strammen“ Kern zu erhalten und das „Abbrichten“ zu erleichtern (siehe oben). Die Masse im Seifenkessel stellt in diesem Stadium ein zweiphasiges System dar, dessen beide Komponenten bereits oben charakterisiert worden sind. „Nur die quantitative Zusammensetzung der beiden „Phasen“ variiert, während sie ihrer Konstitution nach einander gleich sind. Beide enthalten dieselben Substanzen, nur in anderen Verhältnissen; beide sind kolloidale Lösungen von Natriumsalzen der Fettsäuren in einer alkalischen Salzlösung. Nur das Verhältnis von Salzen und Seife variiert; allerdings sind diese Variationen recht hoch (siehe unten).

Beim Abkühlenlassen der fertig gesottenen Seifenmasse sollte man daher nur zwei Schichten erhalten, reine Seife und „Leimboden“. Wie bekannt, werden aber häufig drei Schichten gefunden, indem sich alsdann unter dem „Leimboden“ eine konz. Salzlösung vorfindet. Das Auftreten dieser dritten Schicht ist leicht erklärt. Bei der Temperatur des Abbrichtens stellt der „Leimboden“ im wesentlichen eine alkalische Salzlösung dar, die geradeso viel Seife gelöst enthält, als bei der gerade im Kessel herrschenden Temperatur möglich ist. Sobald der „Leimboden“ sich abkühlt, kann das Gleichgewicht nicht länger ungestört bestehen, und es scheidet sich ein Teil der Salzlösung aus; infolgedessen hat der „Leimboden“ einen höheren Gehalt an Seife als er bei der höchsten Temperatur, die beim Sieden der Seife erreicht wurde, gehabt hatte. (Wenn die Seifenpfanne gegen Wärmeverluste gut geschützt ist, kann es wohl vorkommen, daß sich keine Salzlösung aus dem „Leimboden“ ausscheidet.)

Aus der großen Zahl von Versuchen, die Merkle n zur Stütze seiner Anschauungen veröffentlicht hat, mag als ein typisches Beispiel eine Talgseife angeführt werden.

Die fertige Seife ergab folgende Zahlen:

Wasser	36,10%	
Fettsäureanhydride	56,77%	} Wasserfreie Gebundenes Alkali, als Na_2O 6,59% Seife 63,36%
Freies Alkali	0,25%	
Natriumchlorid	0,29%	

(Es sei darauf hingewiesen, daß für eine gute Handelstalgkernseife der Betrag an „wasserfreier Seife“ sehr niedrig ist.)

Der „Leimboden“ bestand aus drei Schichten:

1. Die oberste Schicht gab folgende Werte:

Wasser	36,40%
Freies Alkali	0,28%
Natriumchlorid	0,29%
Wasserfreie Seife (Differenz)	63,03%

Diese Seife hat also nahezu dieselbe Zusammensetzung wie die „Kernseife“.

2. Die Mittelschicht des „Leimbodens“ lieferte folgende Zahlen:

Wasser	53,40%
Freies Alkali	0,73%
Natriumchlorid	0,90%
Wasserfreie Seife (Differenz)	44,97%

3. Die unterste Schicht, welche die dem Prak-

tiker wohlbekannte graue, schwammige Masse darstellte, ergab:

Wasser	68,30%
Freies Alkali	1,31%
Natriumchlorid	1,85%
Wasserfreie Seife (Differenz)	28,54%

Die Lauge unter dem „Leimboden“ enthielt:

Natriumcarbonat	0,86%
Natriumhydrat	1,87%
Natriumchlorid	3,40%

Die Zusammensetzung des „Leimbodens“ ist also offenbar eine Funktion der Temperatur; die Zusammensetzung variiert andauernd mit dem Sinken der Temperatur, und die allmähliche Änderung erreicht erst mit dem Festwerden der Masse ihr Ende.

Ähnliche Anschauungen wie die von Merkle n entwickelten, sind, sonderbarer Weise zu der gleichen Zeit und unabhängig von ihm, von Leim d ö r f e r veröffentlicht worden (Augsb. Seifens.-Ztg. 1906, Nr. 24, 25, 26, 27, 28, 29.) Doch zeichnen sich Leim d ö r f e r s Ausführungen nicht durch jene Klarheit aus, die wir in Merkle n s Buch finden. Sie sind in eine mehr populäre, ja fast zu populäre Form gekleidet. Auch sind keine experimentellen Daten beigebracht, und die Auseinandersetzung leidet vielfach an Verschwommenheit. Doch die Grundbegriffe sind dieselben. Als recht gelungen verdient besonders hervorgehoben zu werden die von Leim d ö r f e r gegebene Auseinandersetzung der Theorie der „Eschweger Seife“ („Savon marbré de Nantes“)⁵⁾. Diese Seife stellt bei der Siedetemperatur eine Mischung von zwei Seifenlösungen dar, welche durch die Kunst des Seifensieders so sorgfältig abgeglichen sind, daß sie bei einem nur wenig unter der Siedetemperatur liegenden Wärmegrade annähernd das gleiche spezifische Gewicht haben. Daher findet beim Erstarren der Masse keine Trennung der beiden Komponenten in zwei deutlich gesonderte Schichten statt. Die tatsächlich eintretende Absonderung erfolgt so langsam, daß die an Seife reichere Lösung fest wird und folglich die seifenärmere einschließt, ehe noch letztere Zeit gefunden hat, sich als eine untere Schicht abzusondern. Auf diese Weise wird die so geschätzte „Marmorierung“ in der Seife erhalten. (Ohne Zweifel wird die chemische Analyse den wissenschaftlichen Seifenfabrikanten befähigen, a priori festzulegen, was der praktische Seifensieder am Kessel gewissermaßen instinktiv abpaßt. Ich scheue mich nicht, diese Ansicht zuversichtlich zu äußern, da ich bereits vor etwa 15 Jahren eine sehr ansehnliche Zahl von Versuchen im Großen ausgeführt habe, bei denen ich jedes Stadium des Siedens in der Pfanne bis auf die kleinste verfolgte und sowohl Laugen wie Seife jedes „Wassers“ analysierte. Auf diese Weise befand ich mich bald in der Lage, v o r h e r festlegen zu können, welche annähernde Zusammensetzung die halbfertige Seife und die Laugen jedes „Wassers“ haben mußten, wobei natürlich die Analysen vorangegangener, erfolgreicher „Sude“ mir die Richtschnur gaben. Diese Versuche sind aus leicht ein-

⁵⁾ Vgl. auch A. A. Shukoff, Augsburger Seifensiederzeitung 1901, p. 22.

leuchtenden Gründen bislang noch nicht veröffentlicht worden.

Die Tatsache, daß die auf „Leimboden“ abgesetzten Handelsseifen annähernd den gleichen Prozentgehalt an Fettsäuren besitzen — die Abweichungen betragen nicht mehr als 1%, wenn sorgfältig gearbeitet wird —, kann nun im Lichte der *Merkmale* menschlichen Ansichten dadurch erklärt werden, daß wir bei der Fabrikation der abgesetzten Seifen als Konstanten nicht allein Temperatur und Druck festlegen, sondern weiterhin auch den Gehalt an freiem Alkali im „Leimboden“ und die Menge der im „Leimboden“ gelösten Seife. Die beiden letzten Bedingungen schließen *implicit*e die Bedingung ein, daß auch die Menge des Salzes annähernd konstant gehalten wird. Die unbedeutenden Abweichungen, die tatsächlich beobachtet werden, müssen dann geringen Abweichungen in der Zusammensetzung des „Leimbodens“, in der Menge des in der fertigen Seife enthaltenen Salzes usw. zugeschrieben werden. Es muß tatsächlich zugegeben werden, daß diese Faktoren in der Praxis ziemlich konstant sind, da in den großen modernen Seifenfabriken alle Einzelheiten in der Aufeinanderfolge der Operationen so genau beachtet werden, daß jahraus, jahrein Seifen von praktisch identischer Zusammensetzung ohne die geringste Schwierigkeit hergestellt werden können. Diejenigen Fette und Öle, die, allein verwendet, keine gute Handelsseife bilden, werden natürlich in der Praxis mit anderen Fetten und Ölen gemischt, so daß die Mischung eine „abgesetzte“ Seife von 63–64% Fettsäuregehalt ergibt.

Wenn wir es nun als Tatsache hinnehmen, daß ein Gehalt von 63–64% Fettsäuren das Maximum ist, das man in einer „abgesetzten“ Seife erhalten kann, so mag es gleichgültig erscheinen, ob wir das Wasser (oder korrekter ausgedrückt, die verdünnte Salzlösung), das eine abgesetzte Seife zurückhält, als den Höchstbetrag an Wasser (oder Lösung), welches das Kolloid — Natriumsalz der gemischten Fettsäuren — absorbieren kann, betrachten, oder ob wir es als „Konstitutionswasser“ ansehen. Wenn es jedoch möglich wäre, eine „abgesetzte Handelsseife“ von mehr als 63–64% Fettsäuren, d. i. von mehr als 69% wasserfreier Seife, herzustellen, dann muß die Theorie, welche den Wassergehalt als „Konstitutionswasser“ ansieht, fallen, und die Auffassung, daß Seife als ein Kolloid anzusehen ist, unbedingt vorgezogen werden.

Unter den Seifenanalysen, die *Merkmale* detailliert veröffentlicht hat, finden sich sehr viele, die weniger als 69% wasserfreier Seife enthalten, daneben aber auch sechs Analysen, die zu 71–74% wasserfreier Seife führen. Dies scheint mir unvereinbar mit der allgemeinen Erfahrung, auf die ich so häufig im Laufe dieser Abhandlung Nachdruck gelegt habe.

Meiner Schwierigkeit könnte man mit dem Einwande begegnen, daß die abgesetzten Seifen, die man im Handel antrifft, schon „frisch vom Schnitt“ zuviel Wasser enthalten, und daß sie mehr Wasser (oder besser, mehr Salzlösung) beim Absetzen in der Seifenpfanne abgeben haben würden, wenn sie nicht zu rasch erstarrten. Und es könnte angesichts dieser meiner Schwierigkeit ferner gesagt werden, daß das Kolloid, welches das Maximum

an Wasser und das Minimum an Salz absorbiert, dasjenige ist, welches beim „strammen“ Aussalzen (aus der konzentriertesten Salzlösung) erhalten wird. Natürlich schließt eine so ausgesalzene Seife Anteile der starken Salzlösung mechanisch ein und muß deshalb einen viel niedrigeren Prozentgehalt an Fettsäuren als 63–64% anzeigen.

Es schien mir, daß eine Lösung der Frage vielleicht dadurch herbeigeführt werden könnte, daß man eine ausgesalzene Seife behufs mechanischer Entfernung der eingeschlossenen Salzlösung stark auspreßt. In dieser Absicht wurden die folgenden Versuche angestellt, wobei die Menge von Kochsalz das in den drei aufeinander folgenden Versuchen angewendet war, schrittweise auf den möglichst geringsten Betrag reduziert wurde.

Reiner Talg wurde im großen in Handelskernseife übergeführt. Die fertige Seife enthielt:

Wasserfreie Seife	67,00 %
Natriumchlorid	0,934%

Ein Riegel dieser Seife wurde mit Wasser in einen homogenen „Leim“ übergeführt und dieser mit festem Kochsalz behandelt, bis sich am Boden der Salzlösung ein Überschuß an Salz vorfand. Der „Kern“ wurde abgepreßt, zuerst in einem Tuche mit der Hand, dann in einer Spindelpresse bis zu einem Drucke von $1\frac{1}{3}$ Atmosphären, dann von $2\frac{1}{3}$ Atmosphären und zum Schluß in einer hydraulischen Presse bis zu 75 Atmosphären. Die Prozentgehalte an Fettsäuren in dem sukzessive erhaltenen „Seifen“ waren 39,0, 58,6, 62,8, 65,4%.

Die Ränder des Preßkuchens wurden dann abgeschnitten, die Masse aufgebrochen und noch einmal bis zu 100 Atm. gepreßt. Die resultierende „Seife“ enthielt:

Wasserfreie Seife	73,10%
Natriumchlorid	22,18%

Die Masse war natürlich keine Handelsseife, sondern ein mechanisches Gemenge von 22,18% Natriumchlorid, 73,10% wasserfreier Seife und 4,72% Wasser.

Augenscheinlich war bei diesem Versuche zuviel Salz zum Aussalzen gebraucht worden. Daher wurde im folgenden Versuche zum Seifenleim (der wie oben bereitet war) eine gesättigte Salzlösung allmählich zugefügt, bis vollständige Abscheidung des „Kernes“ eingetreten war. Der „Kern“ wurde dann wie vorher gepreßt. Die bei 75 Atm. abgepreßte Masse enthielt 68,4% Fettsäuren; bei 100 Atm. gepreßt, ergab sie 69,6% Fettsäuren. Schließlich wurde durch Pressen bei 150 Atm. eine Masse von folgender Zusammensetzung erhalten:

Wasserfreie Seife	85,24%
Natriumchlorid	1,74%
Wasser (durch Differenz)	13,02%

Dieses Produkt war natürlich auch keine Handelsseife.

Da der Gehalt an Salz als zu hoch angesehen werden mußte, wurde das Ausgangsmaterial, die Handelskernseife, in feine Späne geschnitten und bei 150 Atm. gepreßt.

Die gepreßte Masse enthielt:

Wasserfreie Seife	73,88%
Natriumchlorid	0,87%
Wasser (Differenz)	25,25%

Diese Substanz war, gleichwohl, keine Handelsseife, sondern besaß annähernd die Zusammensetzung einer Seifenmasse, wie sie etwa bei der Fabrikation von Toilettenseifen in die Püliermaschine gebracht wird.

Die eben beschriebenen Versuche haben nicht die Schwierigkeit beseitigt, die sich mir gegen die unbedingte Annahme der *Merklen'schen* Anschauungen darzubieten scheint. Vorläufig ist es mir unmöglich, seine Angabe, sechs Handelsseifen mit höherem Seifengehalt als 69% erhalten zu haben, mit meiner eigenen Erfahrung in Einklang zu bringen.

Offenbar kann diese Schwierigkeit, wobei ich

von unbedeutenden Details, wie dem Einflusse der stets vorhandenen Metallseifen usw., völlig absehe, nur durch weitere Versuche beseitigt werden. Wie aber auch immer das Resultat neuer Experimente ausfallen mag, *Merklen's* Anschauungen können nicht verfehlen, zu neuen Forschungen über die Zusammensetzung der Seife anzuregen und so die Seifenfabrikation, die nur zu lange als eine Kunst betrachtet wurde, zu dem Range einer wissenschaftlich gut begründeten Industrie zu erheben, deren Operationen den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, der Phasenregel und der modernen Kolloidchemie unterliegen.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

H. Kinder. Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat. (Chem.-Ztg. 30, 631—632. 27./1. 1906. Ruhrort.)

Bei der Titerstellung der Permanganatlösung ist darauf zu achten, daß sie unter denselben Bedingungen geschieht, wie solche bei der Titration von Eisenerzproben vorliegen. Es war z. B. der Titer einer Permanganatlösung nach *Reinhardt* auf weiches Flußeisen gestellt gleich 0,01001 g Fe, auf Tetraoxalat gestellt gleich 0,010187 g Fe und auf Ferroammonsulfat gestellt gleich 0,01018 g Fe. Die Gehaltsbestimmung einer Eisensäure durch Fällen mit Ammoniak und gewichtsanalytischer Bestimmung als Eisenoxyd, wie *Meineke* empfiehlt ist nicht einwandfrei, weil Tonerde mit fallen kann. Die Titerstellung der Permanganatlösung auf Eisendraht ist nicht empfehlenswert, weil ein solcher Draht kaum rostfrei zu bekommen ist; gut geeignet sind dagegen Bohrspäne aus einem Stabe aus reinem Flußeisen. Um den Carbidgehalt der Späne unschädlich zu machen, gibt man beim Lösen des Eisens etwas chlorsaures Kalium hinzu; nach dem Auskochen des Chlors ist die Lösung zur Gehaltsbestimmung fertig. Bei der Gehaltsbestimmung von Eisenerzen sind Kupfer und Arsen vorher durch Schwefelwasserstoff zu entfernen; organische Substanzen und Schwefel werden durch Rösten entfernt. Muß das Erz durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen werden, so ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht durch Platin verunreinigt ist. Bei der Titration nach der *Reinhardt'schen* Methode muß die mit Zinnchlorür reduzierte Flüssigkeit nach dem Zusatz von Quecksilberchlorid wenigstens 25 Sekunden in mäßiger Bewegung erhalten werden, ehe sie in das mit Mangansulfat versetzte Wasser gegossen wird, weil die Reaktion zwischen dem überschüssigen Zinnchlorür und dem Quecksilberchlorid nicht momentan zu Ende geht. V.

Wilhelm Schulte. Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen. (Stahl u. Eisen 26, 985—991. 15./8. 1906.)

Die Anwendung von starker Salzsäure vom spez.

Gew. 1,19 bei der Schwefelbestimmung im Eisen wurde bereits von *C. Reinhardt* (Stahl u. Eisen 10, 430 [1890]) und *W. Schindler* (diese Z. 6, 11 [1893]) empfohlen. Durch eine größere Reihe von Versuchen konnte Verf. nun feststellen, daß beim Auflösen in viel starker HCl (1,19) praktisch kein organischer Schwefel entweicht, sondern der flüchtige Schwefel so gut wie ausschließlich in Form von H_2S entbunden wird. Das Glühen der entwickelten Gase ist daher überflüssig. Ein zwischen Auflösungskolben und Vorlage befindlicher Kochkolben enthält destilliertes Wasser, das selbst beim Sieden die mechanisch mitgerissene HCl zurück hält. Der Boden des Auflösungskolbens befindet sich 6 cm über dem obersten Rande des Bunsenbrenners. Die zwei erforderlichen Lösungen werden in folgender Weise hergestellt: I. 25 g Kadmiumacetat (oder billiger, doch gleich gut: 5 g Kadmiumacetat und 20 g Zinkacetat) werden in einer Literflasche mit 250 ccm destilliertem Wasser und 250 ccm Eisessig auf dem Wasserbade unter Erwärmen gelöst, die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser auf 1 l gebracht und filtriert. II. 120 g kristallisierter Kupfervitriol, gut zerrieben, werden in einer Porzellanschale mit 800 ccm destilliertem Wasser und 120 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade unter Umrühren gelöst, die Lösung in eine Literflasche gegossen, abgekühlt, auf 1 l aufgefüllt und filtriert. Die Arbeitsweise nach der jetzt vereinfachten H_2S -CdS-CuO-Methode wird eingehend beschrieben. Der einfache Apparat wird von der Firma *C. Gerhardt*, Bonn, geliefert. *Ditz.*

Jacob Petró. Schwefelbestimmung im Eisen. (Jernkontoret Annaler 1905, nach Stahl u. Eisen 26, 544—545. 1./5. 1906.)

Verf. hat die verschiedenen Schwefelbestimmungsmethoden einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Bei den Methoden der direkten Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und der Bestimmung der letzteren als $BaSO_4$ wurde gefunden, daß die Oxydation vollständig ist, wenn man zum Lösen HCl und $KClO_3$ verwendet und nach *Tamm* das Eisen zu der kochenden Lösung setzt, und zwar eingeschlossen in einem Röhrchen. Die Fällung des $BaSO_4$ erfolgt am besten in der Kälte bei Anwesenheit von 5—10 ccm Salzsäure in 200 ccm Flüssigkeit; man läßt 24—48 Stunden stehen. Es lassen sich Genauigkeiten von 0,002—0,003% erreichen.