

senden muß. Man hat darum bei uns in Europa unter sehr großen Kosten mitten in den Städten große Viehställe eingerichtet. Notwendigerweise sind da der Grund und Boden, die Häuser, ebenso das Futter, das Einstreumaterial der Ställe, die Abfuhr des Düngers und die Unterhaltungskosten für das Personal viel höher. Es hat den Vorteil, daß man die Milch in kürzerer Zeit an die Konsumenten abliefern kann, als dies vom Lande aus angängig erscheint. Der andere Weg, wie man an die Konsumenten wirklich gute Milch liefern kann, besteht darin, daß man die Kühe auf dem Lande hält, jedoch Mittel und Wege findet, um sie in vollständig unverdorbenem Zustande in die Stadt zu bringen. Das ist der Modus, den die größte Anstalt der Welt, die es zur Gewinnung von guter Milch gibt, die Walker Corton Co., in Amerika einhält. Man versendet dort Milch auf Entfernungen, wie von Dresden nach München oder von Berlin nach Königsberg. Es wird dadurch möglich, daß die Eisenbahnen die Milch mit Expreszügen wohl gekühlt nach den Städten bringen. Zum Teil hat man für diesen Zweck eigens eingerichtete Wagen, zum großen Teil verfährt man jedoch sehr einfach, indem man die großen blechernen Milchkrüge in die gewöhnlichen überdeckten Waggons stellt und einfach große Eisstücke darauf schichtet. Das durch das Abtauen entstehende Wasser läuft durch den Boden des Wagens ab, wo es eine passende Öffnung findet. Übelstände sind dabei nicht zu bemerken.

Wollten sich unsere Eisenbahnverwaltungen dazu entschließen, diesen Modus zuzulassen, so wäre die Frage mit einem Schlage für uns gelöst. Leider verlangen jedoch unsere Verwaltungen, daß bei uns kein Tropfen Wasser aus einem etwaigen Transportkasten abfließt. Unsere Post geht sogar so weit, daß sie verlangt, daß die zum Transport von Milch dienenden Kasten herumgedreht werden können, ohne daß ein Tropfen von dem aus dem beigegebenen Eis entstandenen Schmelzwasser herausfließen kann. Es bildet dies eine ganz enorme Erschwerung der ganzen Frage.

Eine sehr schöne Einrichtung, die man in allen größeren Städten der Vereinigten Staaten findet, sind sogen. Milchlaboratorien, wo nach Vorschrift des Arztes unter Einhaltung peinlichster Sauberkeit beliebige Mischungen von Milch gemacht werden, so daß sie genau bestimmte Mengen von Fett, Milchzucker, Casein und Albumin enthält.

Unzweifelhaft ist es das beste, die Milch von gesunden Tieren möglichst rein zu gewinnen und in möglichst frischem Zustande zu verbrauchen. Das ist aber nur an wenigen Orten ausführbar, da, wenn die Milch selbst in den großen Städten gewonnen wird, trotzdem halbe und ganze Tage vergehen, ehe die Milch in die Hände des Konsumenten gelangt.

Nach den Beobachtungen über die Veränderungen, die die Milch durch Kochen und Pasteurisieren erleidet, müssen alle Manipulationen ausgeschlossen werden, bei denen die Milch durch Erwärmen haltbar gemacht werden soll. Als einziges Mittel bietet sich die Konservierung durch Abkühlung.

Man kann die Milch durch Gefrieren konservieren, wenn sie rein gewonnen und sehr schnell abgekühlt wird, nach dem Auftauen kann keinerlei Änderung ihrer Eigenschaften wahrgenommen wer-

den. Schmutzig gewonnene Milch und solche, die durch längeres Stehen bereits einen gewissen Grad der Säuerung erlangt hat, schlickert nach dem Frieren bei dem Auftauen. Die Milch konnte in gefrorenem Zustande in einem Gefrierraum 5 Wochen gehalten werden, ohne daß sie an Geschmack verlor, der Bakteriengehalt hatte dabei sogar sehr bedeutend abgenommen. Ein großer Vorteil dieser Methode ist dabei, daß in der festen Milch sich der Rahm nicht von der Magermilch scheiden kann.

Zur Gewinnung möglichst einwandfreier Milch soll man Tiere verwenden, die auf Tuberkulose nicht reagieren, und an denen ein erfahrener Tierarzt keinerlei Krankheitsanzeichen erkennen kann. Die Tiere sollten, wenn es das Wetter irgend erlaubt, alle Tage ins Freie auf eine Wiese gebracht werden, da selbst der bestgebaute Stall niemals die Einwirkung der frischen Luft mit unbeschränkter Bewegung im Freien ersetzen kann. Die Tiere müssen gut gefüttert, gepflegt und täglich gereinigt werden. Das Melken wird man am besten in einem besonderen Raum ausführen; der besondere Melkraum wirkt erzieherisch, da die einen ganz sauberen Raum betretenden Personen das Gefühl des Unpassenden haben, wenn sie selbst nicht ganz sauber sind. Die Euter der Tiere müssen vor dem Melken jedesmal gewaschen werden. Euterentzündung tritt dabei nicht ein, wenn man nur mit ganz reinem Wasser wäscht und reinen Tüchern abtrocknet.

Ist rein gemolken, so ist das wichtigste Moment, die Milch sofort möglichst stark zu kühlen. Im Sommer kann das Kühlen nur mit Eis oder in Kühlmaschinen geschehen, da Wasserkühlung zuviel Zeit braucht.

Auf dem Rittergut Ohorn in der Oberlausitz sind diese Ideen seit 4 Jahren im Großen durchgeführt.

Zurzeit ist eine der schwierigsten Fragen, die der einzelne nicht ohne die Mithilfe des Staates lösen kann, der Transport der Milch auf den Eisenbahnen.

Was unseren deutschen Eisenbahnen nach dieser Richtung fehlt, sind Kühlwagen.

Ich bin der Meinung, man sollte noch einen Schritt weiter gehen und geradezu Gefrierwagen bauen, die gleichzeitig den Transport von Fleisch, Fischen, Früchten, Blumen usw. in mustergültiger Weise ermöglichen würden. Der Bau der Kältemaschinen ist heute so vervollkommen, daß sie sich in einem ganz kleinen Raum oder unter den Wagen anbringen ließen. Bei guter Isolation dürften die Betriebskosten in keinem Verhältnis stehen zu dem Gewinn, der dadurch erzielt werden kann, daß der Ausgleich der notwendigsten Nahrungsmittel zum Wohl aller Klassen in billigster Weise erfolgen könnte.

Theoretische Betrachtungen über den Kernseifensiedeprozess¹⁾.

Von Dr. F. GOLDSCHMIDT, Breslau.

(Eingeg. 5./7. 1907.)

Auffallend ist die Tatsache, daß trotz der sehr regen wissenschaftlichen Tätigkeit auf fettchemi-

¹⁾ Vortrag, gehalten im Bezirksverein für Mittel- und Niederschlesien des Vereins deutscher Chemiker.

schem Gebiete die Rolle des Chemikers in der Seifenfabrikation noch immer eine recht bescheidene geblieben ist. Der Theoretiker, der sich zum ersten Male in dieses Arbeitsgebiet wagt, geht meistens von der Voraussetzung aus, daß eine gründliche Kenntnis der Konstanten der Rohmaterialien und gute analytische Kenntnisse hinreichend sein müßten, um eine gute Seife zu produzieren. Nun ist aber Seife ein Handelsartikel, der keineswegs nach chemischem Gehalt gehandelt wird. Dem Käufer einer Seife genügt es nicht, daß er ein gewisses Quantum fettsauren Alkalis kauft, er verlangt von der Seife auch verschiedene physikalische Eigenschaften, deren Vereinigung den konventionellen Typ handelsfähiger Ware ergibt.

Die Herstellung eines derartigen Produktes ist nun keineswegs auf Basis rein theoretischer chemischer Betrachtungen möglich, immer noch ist hier die Routine des Praktikers erforderlich, und so bleibt auch heute noch der Siedemeister der eigentliche technische Leiter des Betriebs, während dem Chemiker in der Seifenfabrik wesentlich die Rolle eines Hilfsbeamten zukommt, soweit er nicht im Fettspaltungsbetriebe ein eigenes Arbeitsfeld findet. Diese schwierige Lage, in welcher sich der Chemiker befindet, wenn er in die Seifenpraxis gestellt wird, wäre schwer verständlich, wenn wir in der Seife effektiv ein Produkt von konstanter chemischer Zusammensetzung vor uns hätten. Die Auffassung, daß dem so sei, rührt her von Chevreul, der in weitgehendem Optimismus an seine Entdeckung der Konstitution der Fette bemerkenswerte Aussichten für die Seifenpraxis anknüpfen zu dürfen glaubte. Inzwischen sind 6—7 Jahrzehnte verstrichen, ohne daß diese erhoffte Entwicklung auf theoretischer Basis eingetreten wäre. Heute, wo bescheidene Ansätze zu einer physikalisch-chemischen Betrachtungsweise des Seifenfabrikationsprozesses vorhanden sind, beginnt man zu begreifen, warum Chevreuls Hoffnungen sich nicht erfüllen konnten. De facto haben wir nämlich in einer Seife, mag sie auch noch so rein sein, kein chemisches Individuum vor uns. Die Kernseifen, deren Zusammensetzung eine annähernd konstante ist, und welche scheinbar ein definiertes Verhältnis des Wassergehalts zum fettsauren Alkali aufweisen, galten bis heute als reine, krytallwasserhaltige Salze. Ein gewisser Ansatz zu krytallinischer Struktur, wie er bei diesen Sorten Seife zu finden ist, bestärkte diese Auffassung, die ein wesentliches Hemmnis einer weiteren Entwicklung darstellt. Heute sind wir in der Lage, in den Kernseifen erstarrte Lösungen zu erkennen, in welchen partielle Krytallisationen das Vorhandensein einer krytallwasserhaltigen Verbindung vortäuschen können. Man hat kleine Mengen von Salzen, welche sich stets in den Kernseifen finden, bisher regelmäßig als accidentelle Verunreinigungen aufgefaßt. Da ist es nun von großem Interesse, festzustellen, daß ein festes Stück Kernseife eine ausgesprochene elektrolitische Leitfähigkeit zeigt. Steckt man in eine festes Stück Seife zwei als Elektroden dienende Schneiden, so kann man, wenn auch unscharf, immerhin mit befriedigender Genauigkeit die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit feststellen. Bei den sogen. gefüllten Seifen, deren Auffassung als erstarrte salzhaltige Gelatinen ja näher liegt, findet man recht bedeu-

tende Leitfähigkeiten, bei Kernseifen findet man Leitfähigkeiten, deren Größenordnung ungefähr die einer entsprechend konz. Lösung der als Verunreinigung betrachteten Salze ist. Wir haben die Kernseife zweifelsohne als eine hochkonzentrierte Lösung von Seife in einer verdünnten Lösung von Elektrolyten aufzufassen. Diese Lösung stellt die eine Phase eines zweiphasigen Systems dar, welches durch den Kesselinhalt nach beendetem Siede-prozeß gebildet wird. Die zweite Phase ist entweder eine seifenfreie, hochkonzentrierte alkalische Salzlauge, die sogen. Unterlauge, oder eine etwas schwächere alkalische Salzlösung, die immer noch gewisse Seifenmengen gelöst enthält, beim Erkalten gelatiniert und in der seifensiederischen Praxis als Leimniederschlag bezeichnet wird. Ein im vorigen Jahre erschienenen Buch²⁾ von F. Merkle, Direktor einer der größten Marseiller Seifenfabriken, betrachtet nun dieses System „Seife-Leimniederschlag“ unter den Gesichtspunkten der Phasenlehre. Die Zahl der Bestandteile ist gleich 4, nämlich Wasser, Seife (resp. Fettsäure), Ätzalkali und Kochsalz. Nach der Phasenlehre ist das System quadri-variant. Sind Druck und Temperatur gegeben, so muß, um eine definierte Zusammensetzung zu ermöglichen, noch die Konzentration zweier Bestandteile bekannt sein. Nachdem man nun in der Praxis usuell mit fast stets gleichbleibender Konzentration von Ätzalkali und Salz arbeitet, ergibt sich, daß dadurch auch die Zusammensetzung der Phasen eine annähernd konstante wird, und daß so der Schein einer definierten, krytallwasserhaltigen Verbindung bei der Seifenphase vorgetäuscht wird. Die Anwendung der Phasenlehre auf kolloidale Lösungen, wie die Seifenlösungen sie darstellen, ist streng nicht zulässig, erscheint aber zum Zwecke einer annähernden Veranschaulichung mit demselben Rechte gestattet, mit dem man etwa bei Feststellung des Verteilungsverhältnisses zwischen einer Farbstofflösung und einer Faser die Konzentration des ja ebenfalls kolloidal gelösten Farbstoffes als aktive Masse in die Rechnung einsetzt.

Aus der Tatsache des kolloidalen Charakters der Seifenlösungen läßt sich schließen, daß die Präzipitation der Seife, also der Aussalzungsprozeß der Praxis, unter dieselben Gesetzmäßigkeiten fällt, unter denen im allgemeinen die Sedimentation resp. Fällung der Kolloide durch Elektrolyte steht. Die bei Herstellung von Seifen aus verschiedenen Ölen in der Praxis beobachteten Variationen in der Konzentration der zu verwendenden Ätzalkalilösungen und Salzlösungen erklären sich durch die nach der Natur der konstituierenden Fettsäuren verschiedene Stabilität der einzelnen Seifen gegenüber der fällenden Wirkung von Elektrolyten. Durch Sammlung experimentellen Materials werden sich also auch hier feste Normen finden lassen, welche gestatten, durch analytische Betriebskontrolle die organo-

²⁾ Etudes sur la constitution des Savons du commerce dans ses rapports avec la fabrication, par François Merkle. Marseille 1906. Eine deutsche Übersetzung des Buches erscheint demnächst unter dem Titel: „Die Kernseifen, ihre Zusammensetzung und Fabrikation vom Standpunkt der physikalischen Chemie“ bei W. Knapp in Halle.

leptischen Methoden des Seifensieders zu ersetzen. Der Seifensieder prüft heute die Alkalität seiner Seifenleime durch Stich, d. h. die Wirkung auf die Zunge. Er bemißt den Salzzusatz nach gewissen optischen Merkmalen. Die Ausarbeitung entsprechender rascher analytischer Orientierungsmethoden am Kessel wird es auch dem über handwerksmäßige Routine nicht verfügenden Chemiker gestatten, gute praktische Resultate zu erzielen. Über den Rahmen der Kernseifensiederei hinausgehend, kann man auch bei der Schmierseifensiederei als interessante mit dem kolloidalen Zustande zusammenhängende Erscheinung die Wirkung der sogen. Abrichtung erklären. Unter Abrichtung versteht der Seifensieder einen Überschuß an freiem Ätzalkali, welcher zur Erzielung einer gewissen Konsistenz der Seife notwendig ist, welcher also einen integrierenden Bestandteil der Seife darstellt. Stellt man durch Verseifung eines Ölsatzes, wie er in der Schmierseifensiederei üblich ist, unter Zusatz der gewöhnlich in Schmierseifen auch enthaltenen Quantitäten Alkalicarbonat eine Seife her, indem man darauf hält, daß die Menge des Ätzalkalis die stöchiometrischen Verhältnisse nicht überschreitet, so erhält man eine dünne, salbige Masse. Ein Zusatz überschüssigen Ätzalkalis bewirkt, daß diese Masse zu der handelsüblichen Konsistenz einer Schmierseife erstarrt. Dieser Versuch beweist, daß wir es bei der Abrichtung zweifelsohne mit einem Koagulationsphänomen zu tun haben.

So verspricht die Durchforschung der Seifentechnik unter kolloid-chemischen Gesichtspunkten noch eine reiche Ausbeute. Interessante Versuche liegen von Merkle n unter anderem bereits darüber vor, welchen Einfluß die Anwesenheit von Nichtelektrolyten, wie Glycerin, in der Siedelauge besitzt, in welcher Weise durch Wasseraufnahme und -abgabe und entsprechend durch Salzaufnahme- oder -abgabe eine fertige feste Seife durch Einlegen in Salz- resp. Alkalilösungen sich verändert, in welcher Weise schließlich die Temperatur von hervorragendem Einfluß auf die Operationen der Seifensiederei ist. Eine Untersuchung der in Frage kommenden Punkte an definierten Seifen, d. h. Seifen aus reinen, charakterisierten Fettsäuren mit einheitlichen Lösungen definierter Elektrolyte scheint die nächste Aufgabe zu sein für eine theoretische Förderung der Seifenchemie.

Die Verwendung von Calciumnitrat bei Oxydationsschmelzen.

Mitteilungen aus der analytischen Praxis.

Von Professor Dr. A. STUTZER-Königsberg.

(Eingegang. d. 2./8. 1907.)

In vegetabilischen Stoffen kommen Phosphor und Schwefel zum Teil in organischer Bindung, zum Teil als Sulfat und Phosphat vor. Die Gesamtmenge von Phosphor und Schwefel läßt sich nur durch eine Oxydationsschmelze genau feststellen, da die Gefahr vorliegt, daß bei dem sonst üblichen Veraschen geringe Mengen des Phosphors und Schwefels in Verlust geraten, falls die Asche nicht eine stark alkalische Beschaffenheit hat.

Man pflegt die Oxydationsschmelzen in der Weise zu machen, daß man die organische Substanz mit Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat unter Zugabe von Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat mischt und die Mischung allmählich in kleinen Portionen in eine heiße Platinschale einträgt. Handelt es sich um die Zerstörung größerer Mengen von organischer Substanz, so muß ihre Verpuffung mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden.

In meinem Laboratorium waren viele Analysen auszuführen, bei denen die Menge des Gesamtschwefels in vegetabilischen Stoffen ermittelt werden mußte. Mit sehr gutem Erfolge bedienten wir uns hierbei des basischen Calciumnitrates, welches nach dem Verfahren von Birkeland-Eyde fabrikmäßig in großer Menge unter Verwendung des Stickstoffs der atmosphärischen Luft hergestellt wird.

5 g der gemahlenen vegetabilischen Substanz werden in einem größeren Tiegel mit 35 g Calciumnitrat gemengt und weitere 15 g des Calciumnitrates als Decke oben aufgeschüttet. Man erhitzt zunächst mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, dann steigert man die Hitze unter Anwendung eines Teclubrenners. Die Masse wird einige Male mit einem Platinspatel umgerührt; wenn die Entwicklung von braunen nitrosen Dämpfen beginnt, entfernt man die Flamme und läßt erkalten. Ein lebhaftes Verpuffen oder Verspritzen findet nicht statt, trotzdem man die ganze Masse auf einmal erhitzt, da die bei der Oxydation der organischen Substanz sich entwickelnde Kohlensäure von dem basischen Kalksalpeter sofort als CaCO_3 gebunden wird.

Man läßt die Schmelze erkalten und übergießt sie mit Wasser.

Zum Schmelzen bedienen wir uns Tiegel aus getriebenem Eisen 6 cm hoch und 8 cm weit im oberen Durchmesser. Die Schmelze dehnt sich beim Erkalten aus, bei häufigem Gebrauch leiden dadurch die Platinschalen, während Porzellantiegel dabei gar zu leicht zugrunde gehen. Die Eisentiegel sind recht widerstandsfähig, und es war für die von uns bei diesen Analysen zu verfolgenden Zwecke ohne Bedeutung, daß eine geringe Menge Eisen beim Schmelzen oxydiert wird.

Das basische Calciumnitrat wird sich auch für manche andere Oxydationsschmelzen gut verwenden lassen. Vor den bisher üblichen Mischungen für Oxydationsschmelzen hat es den Vorteil, daß diese bereits unter 100° schmilzt, und größere Mengen von Gasen nicht entwickelt werden.

In meinem Laboratorium haben die Assistenten Dr. Reich und Seidler eine große Zahl von Oxydationsschmelzen in dieser Weise ausgeführt; wir sind mit dem Verfahren sehr zufrieden.

Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Sulfide des Natriums und des Calciums und von Schwefelwasserstoff auf Natriumcarbonat.

Von E. BERL und A. RITTENER.

Die in der Rohsodalauge des Leblanc-Verfahrens enthaltenen Verunreinigungen, wie Nat-