

Alter, in welchem all ihre Fähigkeiten sich voll entwickelt haben. Eines Tages überraschte mich die Nachricht, daß ein Direktor sich im Alter von 45 Jahren zurückzuziehen beabsichtige. Was ist natürlicher, sagte man mir, er besitzt diesen Rang seit 15 Jahren. Er hat dabei Zeit gehabt, alle seine wertvollen Ideen zu verwirklichen. Jetzt würde er nur noch „routinier“ sein und die Initiative der Jungen brechen. So viele andere sind im Besitze interessanter neuer Ideen und Pläne, man muß ihnen zur Wirkung verhelfen, ehe ihre Kraft verbraucht ist. Übrigens ... wird die Erfahrung des sich zurückziehenden Direktors im Aufsichtsrat noch nutzbar gemacht, für den mehr Klugheit und Erfahrung als Initiative notwendig ist ... Ein bewundernswürdiger Gedankengang! Bewunderungswürdige Erfolge! So haben in einer für Frankreich glorreichen Zeit 25jährige Generale unsere Armeen gegen ganz Europa in den Kampf geführt und zum Siege! ... Nun ist es also heraus!

Doch um wieder zum Ernst des Themas zurückzukehren! Wenn es an anderer Stelle heißt: „das Geheimnis des Übergewichts ruht in der Organisation,“ so ist gewiß die Organisation sehr wichtig, aber hauptsächlich deshalb, weil sie der Wille eines Organisators ist, dessen Wirkungsweite und Machtfülle sich besonders unter der demokratischen Form der Aktiengesellschaften ins Ungemessene steigern kann. Interessant ist, daß gerade die Entwicklung der chemischen Industrie durch Beziehungen zur Bankwelt in erheblichem Umfange nicht beeinflusst wurde<sup>17)</sup>. Mit zäher Energie werden Millionen an die Ausarbeitung von Problemen gewagt — ich erinnere an den Indigo —, die eine jahrelange Belastung des Aktienkapitals bedeuten, und über deren Erfolg im Anfang nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Hier ist es immer der zielbewußte Optimismus eines Einzelnen, der kurzzeitiges Profitinteresse auszuschalten und die ihm zugänglichen Machtmittel großen Zielen dienstbar zu machen weiß.

Natürlich haben wir Deutschen nicht das Monopol in diesem Artikel; man weiß auch sonst nicht, wie der Einfluß der verschiedenen Faktoren sich verschieben könnte; deshalb ist die Zukunft auch stets ungewiß. Es findet ständig ein allgemeiner Ausgleich des wissenschaftlichen und technischen Besitzstandes aller Länder statt, der sowohl in einem natürlichen, als auch staatlich unterstützten Abfluß der höheren Technik zu kulturell niederen Ländern besteht, vergleichbar der Dissipation der Energie. Es wirken viele Tendenzen zum gleichen Ziel: Internationalität der Wissenschaft, Internationalität des Kapitals, staatliche Bemühungen, Absatzbedürfnis von Maschinenfabriken, Auswanderung technisch geschulter Kräfte usw., sie alle ziehen einen bestimmten Anteil des technischen Fortschritts ständig auf ein ausgleichendes, stets wachsendes Niveau, dem Wachstum der Entropie vergleichbar.

Man wird der Industrie jener Länder eine gute Zukunft prophezeien können, an deren Spitze tatkräftige, optimistische, zielbewußte Persönlich-

<sup>16)</sup> Kurt Biedenfeld, loc. cit.

<sup>17)</sup> Grabower, Die finanzielle Entwicklung der A.-G. der dtsh. chem. Ind. und ihre Beziehungen zur Bankwelt S. 131.

keiten stehen, die das richtige Augenmaß für die führende Rolle des Fortschrittes besitzen und sich mit der Wissenschaft ins freundschaftlichste Verhältnis zu setzen wissen. [A. 19.]

## Die moderne Entwicklung der Seifen- und Rohglycerinindustrie.

VON DR. FRANZ GOLDSCHMIDT,

(Vortrag, gehalten am 16. I. im Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien des Vereins deutscher Chemiker.)

(Eingeg. 2.2. 1912.)

Die Seifenherstellung wurde in Deutschland bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts ausschließlich handwerksmäßig betrieben. Erst um diese Zeit entstanden größere Unternehmungen, und heute haben wir bereits eine Anzahl von Kolossalbetrieben. Die Daten der Gewerbezahlungen zeigen in interessanter Weise das progressive Zurückgehen der Kleinbetriebe. Leider geben diese Zahlen kein für die Seifensiederei absolut deutliches Bild, weil in der Statistik die Talgschmelzerei und die Seifensiederei in einer Rubrik zusammengefaßt sind. Wir finden, daß in dieser Betriebsgruppe vom Jahre 1875 bis zum Jahre 1907 die Gesamtzahl der Betriebe von 2840 auf 1715 zurückgegangen ist. Die handwerksmäßigen Betriebe, welche nur 5 Personen und weniger beschäftigten, betrugen im Jahre 1875 noch über 92% aller Betriebe, während sie im Jahre 1907 nur noch etwa 61% betrugen. Noch im Jahre 1895 zählte man nur 15 Betriebe, welche mehr als 50 Personen beschäftigten, dagegen war 1907 die Zahl derselben bereits auf 49 angewachsen. Gegenwärtig wird die Zahl der Gewerbebetriebe in Deutschland, welche sich speziell mit Seifenherstellung beschäftigen, auf 1440 geschätzt, darunter befinden sich 11 Großbetriebe im engeren Sinne, 165 größere und 274 mittlere Fabrikbetriebe und 415 kleine Fabrikbetriebe. Der Rest sind handwerksmäßige Kleinbetriebe. Unter Fabrikbetrieb sind hier solche Betriebe zu verstehen, welche sich maschineller Hilfsmittel bedienen. Die Herstellung von Toiletteseifen wird von etwa 145 Fabriken betrieben, welche aber nicht etwa durchgängig reine Spezialfabriken sind, sondern sich auch zum größeren Teile noch mit Herstellung anderer Produkte befassen. Die gesamte Produktion der deutschen Seifenfabriken dürfte wesentlich mehr als 600 000 t betragen, wovon etwa ein Zehntel aus Toiletteseifen besteht<sup>1)</sup>.

Trotz der schon früher einsetzenden Entwicklung größerer Betriebe behielt man die stellenweise recht unrationellen Methoden des Handwerks noch sehr lange bei, und selbst in den Fabriken im engeren Sinne konnten sich chemische und maschinelle Verbesserungen nur sehr langsam durchsetzen. Noch vor 30 Jahren gab es recht wenige Seifenfabriken, welche mit Dampf arbeiteten und dabei den Dampf nicht nur zum Antrieb von Betriebsmaschinen, sondern auch zum Kochen der Seife verwendeten. Die Verwendung des käuflichen Ätznatrons und Ätzalkalis vermochte sich ebenfalls nur sehr allmählich

<sup>1)</sup> Vgl. P. Krebitz, Seifensiederztg. 1911, S. 851.

einzuführen, und selbst heute gibt es noch Fabriken, welche ihre Laugen selbst aus Alkalicarbonat und Kalk herstellen, ohne durch wirtschaftlichen Vorteil einen triftigen Grund hierfür zu besitzen. Ganz besonderen Schwierigkeiten aber begegnete die Einführung der Fetts p a l t u n g, d. h. der Zerlegung der Fette in Fettsäuren und Glycerin. Erst vor etwa 20 Jahren begann man die in der Stearinfabrikation bereits seit einem halben Jahrhundert bekannte Zerlegung der Fette auch der Seifenindustrie dienstbar zu machen und den doppelten Vorteil einer sicheren und bequemen Verseifungsmethode und einer Gewinnung des wertvollen Glycerins in verhältnismäßig reiner Form auszunutzen. Die Firma Franz Tellmann in Breslau war eine der ersten reinen Seifenfabriken in Deutschland, welche die Spaltung der Fette im Autoklaven zu Beginn der 90er Jahre einführte. Aber noch heute sträuben sich zahlreiche Fabrikanten gegen die Einführung der Fetts p a l t u n g, weil angeblich die aus Fettsäure erzeugten Seifen den aus Neutralfett gesottenen Seifen an Qualität nachstehen sollen, wenn auch wohl niemand mehr so töricht ist, das in den letzten Jahren immer wertvoller gewordene Glycerin mit der Unterlage in den Kanal laufen zu lassen, wie dies noch vor wenigen Jahrzehnten keine Seltenheit war. Eine Anzahl größerer Betriebe, welche sich nicht zur Fetts p a l t u n g entschließen konnten, haben daher bedeutende Anlagen zur Gewinnung des Glycerins aus den Unterlaugen geschaffen, so z. B. die bekannte Sunlightfabrik in Rheinau b. Mannheim; andere kleinere Betriebe bilden die Rohmateriallieferanten für spezielle Laugenglycerinfabriken, deren Produktion meist an Sprengstoffabriken abgesetzt wird.

Ein energischeres Interesse für die rationelle Ausgestaltung des Betriebes zeigte sich in der Seifenindustrie erst, als im Laufe des letzten Jahrzehntes die immer bedrohlicher werdende wirtschaftliche Lage eine große Anzahl von Betrieben vor die Existenzfrage stellte. Zwei Faktoren trugen hierzu in erster Linie bei. Der erste war die leider noch immer bestehende Zersplitterung der Industrie, denn wenn auch die Zahl der Kleinbetriebe wesentlich zurückgegangen war, so blieben doch noch immer genug und zuviel Betriebe übrig, um eine straffe Zentralisation und Organisation, wie wir sie in der Farbstoffindustrie oder anorganischen Großindustrie finden, zu einem Dinge der Unmöglichkeit zu machen. Bei dem fast völligen Fehlen eines Solidaritätsgefühles sind bis jetzt noch immer alle Versuche zur Herbeiführung von Preiskonventionen gescheitert, so daß tatsächlich der einzelne nur durch schärfste Ausnutzung aller technischer Vorteile seine Existenz behaupten kann.

Der zweite Faktor, welcher auf die gesamte Industrie in gleichmäßiger Weise einen schweren Druck ausübt, ist die in den letzten Jahren eingetretene exzessive Verteuerung des Rohmaterials. Bereits seit sehr langer Zeit ist ein größerer Export von Seife aus Deutschland so gut wie unmöglich, weil die auf den Ölen und Fetten ruhenden Zölle den Einstandspreis der Seife so stark erhöhen, daß eine Konkurrenz etwa mit den englischen, französischen oder italienischen Fabriken ziemlich aussichtslos erscheint. Nur die hochwertigen Toiletteseifen, bei denen der Preis

des Fettansatzes gegenüber dem Preise des Parfüms und der Ausstattung keine Rolle spielen, können exportiert werden. Die Folge hiervon ist natürlich eine Verschärfung der Konkurrenz auf dem inneren Markte. Immerhin war die Existenz der Seifenindustrie unter diesen Umständen so lange nicht in Frage gestellt, als die erforderlichen Rohstoffe in genügender Menge zur Verfügung standen. Dies hat sich nun völlig geändert, seit im Laufe der letzten zehn Jahre die Margarineindustrie und Pflanzenbutterindustrie sich in ungeahntem Maße entwickelt haben. Diese Industrien absorbieren nicht etwa nur den Talg besserer Qualität und das Cocosöl, sondern sie verarbeiten die verschiedensten Fettstoffe tierischer und pflanzlicher Provenienz, die nur einigermaßen durch Farbe, Konsistenz, Geruch und Geschmack als Nahrungsmittel geeignet scheinen. Wie sehr auch diese Industrien bereits unter Mangel an preiswerten Rohmaterialien leiden und auf Verwendung aller möglichen Rohstoffe angewiesen sind, zeigte vor nicht allzulanger Zeit die Affäre der Margarinevergiftungen, welche dadurch entstanden, daß eine Kunstbutterfabrik das giftige Cardamomöl als Rohmaterial zu benutzen versuchte.

Die Folge dieser Rohmaterialienknappheit ist eine noch nicht dagewesene Verteuerung aller Öle und Fette. Das wichtigste Rohmaterial des Seifensieders, das Palmkernöl, erreichte 1910 einen Preisstand von einigen 80 M pro 100 kg, nachdem es noch im Jahre 1903 zu 45 M erhältlich gewesen war. Heute zahlt man für dieses Öl noch immer einen Preis von einigen 70 M. Argentinischer Ochsentalg, welcher im Jahre 1905 mit 52 M bezahlt wurde, kostete im Jahre 1910 78 M. Auch das Leinöl, das Hauptmaterial der Schmierseifenfabrikation, wurde enorm verteuert. Sein Preis stieg von Oktober 1909 bis Dezember 1910 von 52 auf 93 M. Der Grund dieser Preissteigerung lag hauptsächlich wohl in einer unzureichenden Ernte.

Die Zahl der verfügbaren Öle hat sich gegen früher allerdings erweitert, da eine ganze Anzahl exotischer Öle in neuerer Zeit als verwendbar für die Seifenfabrikation gefunden wurde, welche man früher kaum dem Namen nach kannte. Für die deutsche Seifenindustrie kommen diese Öle allerdings wenig in Betracht, da sie nicht regulär und nicht in genügender Quantität zur Verfügung stehen. Nur ein Öl ist neuerdings zu ungeahnter Bedeutung gekommen, nämlich das S o j a b o h n e n ö l. Dieses Öl wird aus einer hauptsächlich in der Mandschurei kultivierten Bohnenart gewonnen. Dieses Land produziert jährlich etwa 1,5 Mill. Tonnen Bohnen, welche auch als Nahrungsmittel einen bedeutenden Wert besitzen. Bis zum Ende des Jahres 1908 war der Import dieser Bohnen nach Europa fast gleich Null. Im Jahre 1909 nahm die Einfuhr aber, nachdem Japan die wirtschaftliche Ausnutzung der Mandschurei in die Hand genommen hatte, auf einmal ungeheure Dimensionen an und dürfte gegenwärtig etwa eine halbe Million Tonnen betragen, von denen etwa die Hälfte von den englischen Ölmühlen verarbeitet wird. Die Ölausbeute der Sojabohne beträgt bei einmaliger Warmpressung 10—12%, bei Extraktion 15—18%. Das Öl hat eine Verseifungszahl von etwa 191 und eine Jodzahl von etwa 123. Die flüssigen Fettsäuren bestehen

aus Ölsäure und Linoläure, die festen Fettsäuren, welche etwa 11% der Gesamtfettsäuren ausmachen, bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure. In seinem Verhalten in der Seifenfabrikation steht es etwa in der Mitte zwischen Leinöl und Cottonöl und hat sich als ausgezeichnetes Schmierseifenmaterial bewährt. Bei der plötzlichen Verteuerung des Leinöls bedeutete das Aufkommen des Sojabohnenöls geradezu eine Rettung für die Schmierseifenindustrie.

Es war nun ganz natürlich, daß bei der immer größer werdenden Rohmaterialnot die Seifenindustrie sich zur Verarbeitung von Rohstoffen entschließen mußte, deren Benutzung sonst fast als ausgeschlossen erschienen war<sup>2</sup>). Von besonderer Bedeutung wurden die verschiedenen Arten von Abfallfetten. Hier ist in erster Linie zu nennen das sog. abfallende Cocosöl, ein Produkt, welches in den Cocosbutterfabriken bei der Raffination des rohen Cocosöles gewonnen wird. Diese Raffination besteht im wesentlichen in einem Neutralisationsprozeß, indem man die freien Fettsäuren durch Alkalien, Kalk oder Magnesia bindet und die entstandenen Seifen entfernt. Die Kalkseifen oder Magnesiaseifen, welche natürlich noch eine bedeutende Menge Neutralfett in emulgierter oder adsorbierter Form festhalten, werden dann mit verd. Schwefelsäure zersetzt, und die so entstandene neutralfetthaltige Fettsäure wird unter der Handelsbezeichnung „abfallendes Cocosöl“ in den Verkehr gebracht. Natürlich enthält dieses Produkt auch eine bedeutende Menge von Verunreinigungen; es ist daher nicht nur in der Farbe, sondern auch in dem Gehalt an versciffbarem Fett bedeutend geringerwertig als frisches Cocosöl oder Palmkernöl. Es wird deshalb zu billigeren Preisen verkauft, jedoch ist die Preisdifferenz in der Regel der Minderwertigkeit nicht äquivalent. Das abfallende Cocosöl kann daher nicht als günstiges Rohmaterial bezeichnet werden und kann nur von solchen Fabrikanten mit Nutzen verwendet werden, welche den Einkauf unter schärfster chemischer Kontrolle und vorsichtigster Bewertung vornehmen.

Schon seit bedeutend längerer Zeit befindet sich ein Raffinationsrückstand im Handel, welcher bei der Raffinierung des Baumwollsaamenöls abfällt. Dieses unter dem Namen Soapstock bekannte Produkt besteht zu einem großen Teile aus Natronseife und ist daher auch stark wasserhaltig. Der Gesamtfettgehalt schwankt zwischen 40 und 65%, welche teils in Form von Seife, teils in Form von Glyceriden darin enthalten sind. Da das rohe Cottonöl stark gefärbt ist, ist natürlich auch der Soapstock dunkel gefärbt. Er stellt eine bald dunkelrote, bald blauviolette konsistente Schmiere dar. Biweilen findet man im Handel auch den sog. „konzentrierten Soapstock“, welcher aus dem rohen Soapstock durch Zersetzen der Seifen mit Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie das oben erwähnte abfallende Cocosöl gewonnen wird. Dieses Produkt enthält natürlich bedeutend mehr Fettsäuren. Immerhin ist bei der Feststellung des Rein-

fettgehaltes von Soapstock Vorsicht am Platze. Soapstock enthält nämlich große Mengen verharzter Substanzen, welche sich bei der Äthermethode wie Reinfett verhalten, für die Seifenfabrikation aber fast ganz wertlos sind. Zum größeren Teile dürften diese verharzten Produkte wohl aus Polyoxxyfettsäuren bestehen, welche bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren des Cottonöles entstehen, und deren Seifen nicht aussalzbar sind<sup>3</sup>). Stiepel hat eine interessante Methode zur Reinfettbestimmung in Soapstock angegeben<sup>4</sup>). Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß die unveränderten Fettsäuren sich leicht durch alkoholische Salzsäure verestern lassen, was die verharzten Stoffe nicht tun. Es ist dies das gleiche Prinzip, auf welchem die Trennung von Fettsäuren und Kolophonium nach Wittchell beruht. Verestert man die Rohfettsäure des Soapstock und wäscht das Reaktionsprodukt mit Lauge, so kann man die verharzten Stoffe auswaschen und behält die reinen Fettsäuren in Form ihrer Äthylester zurück, welche gewogen werden. Natürlich findet sich bei den Äthylestern auch das im Soapstock vorhanden gewesene Quantum unveränderter Glyceride. Die nach dieser Methode vorgenommene Bewertung ist vielleicht etwas zu ungünstig, weil die verharzten Stoffe immerhin bei der Herstellung von Leimseifen, welche nicht ausgesalzen werden, einen gewissen, wenn auch geringen Wert haben. Für Kernseife dagegen scheint mir allerdings die Bewertung nach Stiepel als das einzig Richtige, da beim Aussalzen die Salze der Polyoxxyfettsäuren mit der Unterlauge verloren gehen.

Aus dem überaus großen Gebiete der Abfallfette sei nur noch eine interessante Fettgattung erwähnt, welche zwar bei uns in Deutschland noch nicht fabrikmäßig hergestellt wird, aber in Amerika bereits in größeren Mengen gewonnen werden soll. Es ist dies das Fäkal Fett, welches aus dem Kanalschlamm großstädtischer Klärbeckenanlagen gewonnen werden kann. Bechhold in Frankfurt hat bereits Anfang der 1890er Jahre Ja auf diese bedeutende Fettquelle hingewiesen. Er fand in der Trockensubstanz des Klärbeckenschlammes je nach Entnahmestelle und Jahreszeit zwischen 3 und 27% Fett, im Durchschnitt 17%. Die Maschinenfabrik von Beck & Henkel in Kassel betrieb vor etwa 10 Jahren eine Versuchsanlage, in welcher der getrocknete Schlamm mit Benzol extrahiert wurde. Dieses Verfahren erwies sich aber als unrentabel. Dagegen scheint es nicht ausgeschlossen, daß die Extraktion des nassen Schlammes Aussicht auf rentable Gewinnung des Fettes bietet. Hierauf haben Bechhold und Voß<sup>5</sup>) hingewiesen. Sie wiesen nach, daß die Klärbeckenanlage einer Stadt wie Frankfurt a. M. eine Jahresausbeute von 1,5 Mill. Kilo Rohfett ergeben würde, welche, gering gerechnet, einen Wert von mehr als einer halben Million Mark repräsentieren.

Natürlich ist die Verarbeitung von Abfallfetten für die Seifenfabriken nicht ohne weitere Vorbehand-

<sup>2</sup>) Über die Rohstoffe der Seifenindustrie vgl. Ubbelohde und Goldschmidt, Handbuch der Öle und Fette, Bd. III; (Fettsäuren, Glycerin, Türkischrotöl und Seifen, herausgeg. von F. Goldschmidt).

<sup>3</sup>) Vgl. Fahrion, Seifensiederztg. 1910, S. 696.

<sup>4</sup>) Vgl. Ubbelohde und Goldschmidt, Handbuch der Öle und Fette, Bd. III, S. 300.

<sup>5</sup>) Diese Z. 21, 1315 (1908).

lung derselben möglich. Zum Teil ist hieran das einfältige Vorurteil des seifenkaufenden Publikums schuld, welches sich einredet, daß hellfarbige Seifen besser sind als dunkelgefärbte, und welches daher nur helle Seifen kauft. Ohne dieses Vorurteil könnte der Seifenfabrikant eine ganze Anzahl brauchbarer tierischer oder pflanzlicher Fette von dunkler Farbe ohne weitere Umstände verarbeiten. Zum Teil ist aber auch die Verarbeitung abfallender Fette ohne weitere Vorbehandlung wegen ihres ekelregenden Geruches in der Haushaltungsseifenindustrie nicht möglich. Derartige übelriechende Fette sind z. B. das vorhin erwähnte Fett aus Klärbeckenschlamm, ferner das Extraktionsknochenfett, welches leider vielfach aus unzweckmäßig behandelten und deshalb angefaulten Knochen gewonnen wird, schließlich auch die große Klasse der *Trane* und Fischöle. Die letztere Gattung von Fetten bildet ein Kapitel für sich. Die Geruchlosmachung der *Trane* ist bis jetzt im technischen Maßstabe noch nicht in befriedigender Weise gelungen, doch wird an diesem Problem lebhaft gearbeitet, und man wird wohl auch in absehbarer Zeit zum Resultate kommen.

Der Geruch der *Trane*<sup>6)</sup> beruht nicht, wie man früher angenommen hat, auf verunreinigenden Aminen, welche man durch Verflüchtigung oder durch Zerstörung mit Hilfe von salpetriger Säure beseitigen könnte, wie dies vorgeschlagen worden ist. Der Geruch wird vielmehr hervorgerufen durch Oxydationsprodukte einer stark ungesättigten Fettsäure mit vier Doppelbindungen, der sog. Klupanodonsäure,  $C_{18}H_{28}O_2$ , deren nähere Kenntnis wir M. Tsujimoto verdanken. Diese Oxydationsprodukte, welche aldehydartiger Natur zu sein scheinen, lassen sich wohl vorübergehend entfernen, bilden sich aber immer wieder nach. Die bisher erzielten sog. desodorierten *Trane* ergeben daher Seifen, welche der Wäsche beim Waschen den bekannten widerwärtigen Fischgeruch in unveränderter Weise mitteilen. Eine wirksame Desodorierung der *Trane* läßt sich nur dadurch erzielen, daß man die vier Doppelbindungen der Klupanodonsäure absättigt. Dies ist im kleinen Maßstabe dadurch gelungen, daß man mit Hilfe von Katalysatoren an die Doppelbindungen Wasserstoff anlagert und so zu einer gesättigten Fettsäure kommt. Derartige Reduktionsmethoden sind z. B. das Verfahren von Paal, welcher als Wasserstoffüberträger kolloides Palladium verwendet, ferner das ähnliche Verfahren von Skita oder das Verfahren von Willstätter, welcher Platinschwarz verwendet. Bei diesen Verfahren werden die flüssigen Fette mit Wasserstoff behandelt. Man hat aber auch versucht, nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens den Fettsäuredampf mit Nickel als Überträger zu hydrieren. Trotzdem die zuerst erwähnten Edelmetallverfahren kostspieliger scheinen, haben doch die Vereinigten chemischen Werke in Charlottenburg auf eine Ausführungsform derselben ein Patent genommen, und es scheint nicht ganz ausgeschlossen, daß dieses wohl in erster Linie zur Erzeugung von Kerzenmaterial aus flüssigen Fettsäuren ins Auge gefaßte Verfahren praktisch ausführbar ist<sup>7)</sup>.

Bei den sonstigen übelriechenden Fetten, deren

Geruch nicht von der Fettsäure selbst bedingt wird, sondern von Verunreinigungen herrührt, läßt sich der Geruch durch Zerstörung der riechenden Stoffe entfernen. Eine in den meisten Fällen zum Ziele führende Methode besteht darin, daß man die Fette spaltet, mit konz. Schwefelsäure säuert (acidifiziert), auswäscht und die Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Hierbei erhält man bei gutgeleiteter Destillation eine geruchsschwache Fettsäure von schöner heller Farbe. Der Grund, aus welchem sich die Fettsäuredestillation in der Seifenindustrie noch fast gar nicht eingeführt hat, trotzdem dieselbe den Kreis der verfügbaren Rohmaterialien beträchtlich erweitern würde, liegt wohl darin, daß die Seifenfabriken, von wenigen Firmen abgesehen, Betriebe von nur mittlerem Umfange darstellen, während sich die Destillation infolge der nicht geringen Anlagekosten nur bei einer hinreichend großen Produktion rentiert. Es kommt noch hinzu, daß die meisten Destillationssysteme ziemlich feuergefährlich sind und infolgedessen das Feuerversicherungskonto nicht unerheblich belasten. Es gibt allerdings ein Destillationssystem, bei welchem die Feuergefahr außerordentlich herabgemindert ist, nämlich das System der Aktienmaschinenfabrik in Sangerhausen, bei welchem die Destillierblase nicht direkt beheizt wird. Boden und Wandungen der Blase sind bei diesem System von Frederickingschen patentgeschweißten, in die Blasenwandung eingegossenen Heizwasserrohren durchzogen. In diesen zirkuliert heißes Druckwasser, welches in einem außerhalb des Destillationsraumes liegenden Heißwasserofen auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. Außer der Verringerung der Feuergefahr hat dieses System noch den Vorzug, daß lokale Überhitzungen des Blasenbodens durch Stichflammen nicht eintreten können, so daß qualitätsmindernde thermische Zersetzungen des Destillationsgutes vermieden werden, und das Material gesont wird.

Großes Interesse bringt man in der Seifenindustrie den chemischen Bleichungsmethoden<sup>8)</sup> entgegen, welche bei Verarbeitung mißfarbiger Rohstoffe die Destillation, wenn auch unvollkommen, ersetzen müssen. Hier haben wir außer den althekannten Bleichungsmethoden mit Lauge, Schwefelsäure, Chromsäure, Permanganat, Chlorkalk usw. einige neue Bleichmethoden zu verzeichnen. Die eine dieser Methoden beruht auf der Anwendung von Superoxyden bzw. Persalzen. Ziemlich bekannt geworden ist das Luzidol der vereinigten chemischen Werke in Charlottenburg. Dieses Luzidol ist Benzoylsuperoxyd. Es wird in dem zu bleichenden Öle aufgelöst und wirkt bei einigen Ölen recht gut. Wenig günstig ist der Erfolg bei Leinöl und stark ungesättigten Ölen, offenbar weil hier der Sauerstoff Nebenreaktionen mit den Doppelbindungen liefert. Auch auf freie Fettsäuren

<sup>7)</sup> D. R. P. 236 488. Weiteres über Hydrierung von Fetten vgl. Ubbelohde und Goldschmidt, l. c. 152.

<sup>8)</sup> Die Adsorptionsbleichung durch Floridaerde, Al-Mg-Hydrosilicat usw. kommt für Seifenfabriken kaum in Betracht, weil dort meist die Aufarbeitung der Rückstände nötigen Ex-

<sup>6)</sup> Vgl. hierüber Ubbelohde und Goldschmidt, l. c. 532.

wirkt Luzidol nicht. Das Problem der Bleichung des Benzinknochenfettes, welche bisher immer nur mangelhaft geglickt ist, behauptet Dr. Volland in Schierstein durch die Anwendung von Bariumsuperoxyd (D. R. P. 222 669) gelöst zu haben. Das Mittel liefert bei einzelnen Benzinknochenfetten gute Resultate, scheint aber nicht bei allen Fetten gleichmäßig zu wirken.

Statt das Fett zu bleichen, kann man auch die verseifte Masse im Kessel mit Bleichmitteln behandeln. Ganz gute Resultate hat man bei Anwendung alkalischer Lösungen von Persulfaten erzielt. Die Persulfate werden unter dem Namen „Palidol“ von den Vereinigten Chemischen Werken in Charlottenburg an die Seifenfabriken geliefert. Allerdings dunkeln die so gebleichten Seifen bisweilen am Lager mit der Zeit nach.

Eine andere Methode zur Bleichung der Seife im Kessel besteht in der Anwendung von wasserfreiem Natriumhydrosulfit, wie solches von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen „Blankit“ geliefert wird. Die hiermit erzielten Resultate sind im allgemeinen recht befriedigend, es genügen schon geringe Mengen, nämlich 0,1 bis 0,3% vom Fettansatz. Nicht bewährt hat sich in der Seifenfabrikation die „Bleichlaug S“ der Höchster Farbwerke, eine ammoniakalische Lösung von Hydrosulfit. Infolge der großen Sauerstoffempfindlichkeit des gelösten Hydrosulfits geht nämlich der Titer dieser Lösung rasch zurück.

Wohl die durchgreifendste Umwälzung, welche die Seifensiederei in letzter Zeit erfuhr, war die Einführung der Fettspaltung. Mit dem Bekanntwerden des Twitchellschen Verfahrens stand ein auch kleineren Fabriken zugängliches Verfahren zur Verfügung, dessen Installationskosten nicht allzu hoch waren. Ganz besonders ausschlaggebend für die Aufnahme der Fettspaltung war die starke Aufwärtsbewegung der Glycerinpreise in den letzten Jahren. Der Glycerinkurs, für welchen die Pariser Börsennotierung maßgebend ist, hatte seit den 80er Jahren, in denen er eine ungewöhnliche Höhe erreicht hatte, sich in der Regel in der Nähe von 100 Frs. für 100 Kilo saponifiziertes Rohglycerin gehalten und war sogar im Jahre 1906 auf etwa 70 Frs. gesunken, so daß in den Glycerinpreisen kein besonderer Anreiz zur Aufnahme der Fettspaltung lag. Mit dem Jahre 1907 setzte aber eine starke Aufwärtsbewegung ein, welche nach einem vorübergehenden Rückgange im Sommer 1908 bis zum Jahre 1910 andauernd anhielt. Im Dezember 1910 zahlte man über 200 Frs., und wenn auch inzwischen der Kurs zurückgegangen ist, sind die Preise doch immer noch auf einem guten Durchschnittsniveau. In den letzten vier Jahren wurde daher eine große Anzahl neuer Fettspaltereien eingerichtet, ohne daß dadurch eine wesentliche Überfüllung des Marktes stattgefunden hätte.

Der Seifenindustrie stehen zur Gewinnung von Saponifikatorglycerin vier Methoden zur Verfügung: Die Fettspaltung im Autoklaven, die Fettspaltung nach Twitchell, das fermentative Fettspaltungsverfahren und schließlich die Glycerinerogewinnung aus Kребitz<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> Vgl. über diese Verfahren Ubbelohde-Goldschmidt, l. c. 3—81.

Das älteste dieser Verfahren ist das Autoklavenverfahren, welches in der Stearinindustrie bereits seit etwa 60 Jahren allgemein angewandt wird. Anfangs war eine große Mannigfaltigkeit der Apparate vorhanden. Man suchte den Spaltprozeß durch die verschiedensten Arten mechanischer Rührung oder durch Zirkulation des Autoklaveninhaltes zu befördern. Die verschiedenen hierfür angewendeten Apparate waren recht kompliziert und wenig betriebssicher. Auch chemisch herrschte eine gewisse Mannigfaltigkeit der Spaltungsmittel. Außer den heute noch üblichen Oxyden — Kalk, Magnesia und Zinkoxyd — versuchte man, zur Spaltung eine Anzahl anderer Mittel anzuwenden, z. B. Natriumaluminat, Bisulfit, Ammoniak usw. Einige Techniker spalteten auch ohne jeden Zusatz lediglich durch Anwendung sehr hoher Drucke bzw. Temperaturen. Das heute übliche Autoklavenverfahren ist gekennzeichnet durch den Verzicht auf besondere Rühr- oder Mischvorrichtungen. Die Mischung wird lediglich durch den einströmenden Dampf bewirkt, von welchem man durch einen kleinen Auspuffhahn gerade so viel entweichen läßt, daß der notwendige Betriebsdruck noch erhalten bleibt. Allenfalls läßt man den Dampf am Ende des Einströmungsrohres durch eine Art Reaktionsrad ausströmen, ein sog. autodynamisches Rührwerk, wie es besonders von Dr. Lach in Wien empfohlen wird. Die angewendeten Drucke sind durchaus mäßig, über 5—6 Atm. Überdruck geht man nicht hinaus, da eine zu hohe Erhitzung die Farbe der Fettsäure ungünstig beeinflusst. Als spaltendes Agens verwendet man in den Seifenfabriken heute überwiegend Zinkoxyd, welches im Handel in großer Reinheit erhältlich ist und die hellsten Fettsäuren ergibt. Magnesia und Kalk sind in der Regel mit kleinen Eisenmengen verunreinigt, welche die Farbe der Fettsäuren schädigen. Kalk hat außerdem den Übelstand, daß er beim Auswaschen der metallseifenhaltigen Rohfettsäure mit Schwefelsäure unlöslichen Gips als Rückstand ergibt, welcher das Arbeiten erschwert. Der Mechanismus der Autoklavenverseifung wurde durch die schönen Untersuchungen von Stiepelklargestellt. Dieser zeigte, daß das eigentliche spaltende Mittel der Wasserdampf ist, und daß der Zusatz von Metalloxyden lediglich den Zweck hat, das Fett durch die zunächst gebildeten Metallseifen mit dem Wasser in innige Emulsion zu bringen und auf diese Weise der Reaktion eine große Oberfläche zu bieten.

Die Erzielung einer guten Emulsion von Fett und Wasser war auch das von Twitchell angestrebte Ziel. Schon seit längerer Zeit war es bekannt, daß die sogenannte „Sulfoölsäure“, d. h. das Reaktionsprodukt der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Ölsäure (Oxystearinschwefelsäureester) eine stark emulgierende Wirkung besitzt. Bei der Spaltung der Fette mit konz. Schwefelsäure verläuft die Reaktion so, daß die eigentliche Spaltung hauptsächlich beim Kochen der mit Wasser emulgierten sulfurierten Masse erfolgt, wobei die Wasserstoffionen der anwesenden Säure den Spaltungsprozeß durch das Wasser katalytisch beschleunigen. Nun verläuft aber dieser Vorgang in genügendem Umfange nur bei Anwendung von relativ großen Schwefelsäuremengen, welche die Qualität des Fettes durch Nebenreaktionen schädigen, indem

sie teilweise Verkohlungen und Teerbildungen bewirken. Mit kleinen Schwefelsäuremengen ist eine befriedigende Spaltung nicht zu erzielen, weil die gebildete „Sulfoölsäure“ sehr rasch hydrolytisch zerfällt unter Bildung von Oxystearinsäure und Schwefelsäure, wodurch die Emulsion beeinträchtigt wird. Twitchell hat nun gefunden, daß man einen vortrefflichen Emulsionsbildner erhält, wenn man ein Gemenge von Ölsäure und aromatischen Kohlenwasserstoffen der gemeinsamen Sulfurierung unterzieht. Die so gebildete Substanz, welche der Erfinder als „aromatische Sulfofettsäure“ bezeichnet, über deren chemische Konstitution die Angaben der Patentschrift aber keinen rechten Anhalt gewähren, bewirkt schon in kleinen Mengen (0,5 bis 1%) bei 24- bis 36stündiger Kochung des Fettes eine sehr weitgehende Spaltung des Fettes. Die Emulsion ist ganz vorzüglich und die katalytische Wirkung der Sulfofettsäure auf die Spaltung ebenso stark wie die von Salzsäure.

Ein großer Vorteil des Twitchellschen Verfahrens liegt in der Einfachheit der Apparatur. Es sind keinerlei Druckgefäße erforderlich, die Kochung erfolgt vielmehr durch Einleiten von offenem Dampf in einen einfachen offenen Bottich von Pitchpineholz, der mit einem gewöhnlichen Holzdeckel bedeckt ist, welcher den Zutritt von Luft verhindern soll. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Fett sich bei Luftzutritt in Gegenwart des Reaktivs in saurer Lösung leicht bräunt. Nach beendeter Spaltung neutralisiert man die Masse mit Bariumcarbonat und kann dann der Luft ungestraft Zutritt gestatten.

Ein vor etwa Jahresfrist von den Vereinigten Chemischen Werken angemeldetes Patent will als Emulsionsmittel sulfurierte Wachsalkohole, speziell aus dem Wollfett stammende, verwenden. Die genannte Firma bringt dieses Reaktiv jetzt unter der Bezeichnung „Pfeilringfettspalter“ in den Handel. Nach einer in dem Fachblatt „Der Seifenfabrikant“ (1912, Nr. 1) erschienenen Mitteilung sollen die damit erzielten Ergebnisse hinsichtlich Farbe und Spaltungsgrad der erhaltenen Fettsäuren gut sein.

Das fermentative Fettspaltungsverfahren, auf welches man bei seinem Aufkommen vor etwa 9 Jahren große Hoffnungen setzte, hat sich doch nicht in dem erwarteten Maßstabe eingeführt. Das Verfahren beruht auf der fettspalenden Wirkung eines im Ricinussamen enthaltenen Enzyms, welche, wie Connsstein und Hoyer gefunden haben, bei Zusatz gewisser aktivierender Substanzen, z. B. von Säuren oder Mangansulfat, in Erscheinung tritt. Das Fett wird bei 20–30° mit der sog. Fermentmilch, d. h. einer wässrigen Aufschlammung, welche die wirksamen Bestandteile des Samens enthält, unter Zusatz der aktivierenden Substanz in Emulsion gebracht und unter zeitweiligem Umrühren ein bis zwei Tage der Ruhe überlassen. Nach beendeter Spaltung wird die Emulsion durch Aufkochen mit Schwefelsäure und offenem Dampf getrennt. Die gebildete Fettsäure schwimmt dann obenauf, das Glycerinwasser liegt am Boden des Gefäßes, dazwischen befindet sich eine emulsionsartige Mittelschicht, welche ein Gemenge von Fett, Glycerinwasser und Fermentsubstanz ist. Die Unbequemlichkeit, welche die Aufarbeitung dieser Mittelschicht bewirkt, ist einer der Gründe, welche

der Einführung des Verfahrens an manchen Stellen hinderlich waren. Ein zweites Moment ist die Empfindlichkeit, welche dieser Reaktion wie allen biochemischen Reaktionen anhaftet. Abweichungen von der optimalen Reaktionstemperatur nach oben oder unten stellen das Resultat der Spaltung in Frage, welches auch sehr von der Aufrechterhaltung einer guten Emulsion abhängig ist. Diese Momente fallen besonders ins Gewicht bei der Verarbeitung hochschmelzender Fette, wie Palmöl oder Talg, für welche das Verfahren kaum geeignet ist. Das erhaltene Glycerin war in der ersten Zeit des Verfahrens, als man noch nicht mit Fermentmilch, sondern in primitiver Weise mit gemahlenem Samen arbeitete, minderwertig, weil es stark durch aus dem Samen stammende Extraktstoffe verunreinigt war. Dieser Übelstand hat sich durch Einführung der Fermentmilch gebessert. Als großer Vorzug des Verfahrens muß hervorgehoben werden, daß die Fette bei ihm keinerlei längerdauernde Erhitzung erfahren, so daß die entstandenen Fettsäuren von ebenso schöner heller Farbe sind, wie das verwendete Neutralöl, während beim Autoklaven- oder Twitchellverfahren die Fettsäuren infolge der langdauernden Erhitzung immerhin eine Schattierung dunkler ausfallen als das Neutralfett. Dadurch empfiehlt sich das fermentative Verfahren besonders für solche Fabriken, deren Kundschaft auf helle Farbe der Seife Wert legt, und die dabei überwiegend flüssige Öle verarbeiten. (Z. B. Fabriken, welche die unter den Namen Salmiakseifen oder Silberseifen bekannten Fabrikate herstellen.) Die besten Resultate hat man bei der Spaltung von Cottonöl erzielt, welches bei den anderen Spaltungsverfahren weniger befriedigende Resultate ergibt.

Schließlich ist noch das Krebitzsche Glyceringewinnungsverfahren zu erwähnen. Krebitz verseift die Fette mit der äquivalenten Kalkmenge bzw. mit einem kleinen Überschuß und erhält durch Einhaltung gewisser Arbeitsbedingungen eine lockere poröse Kalkseife, welche sich leicht in einer geeigneten Mühle zu Pulver mahlen läßt. Aus diesem Pulver wird das Glycerin in geeigneten Berieselungsapparaten ausgewaschen und dann die Kalkseife mit Soda unter Salzzusatz gekocht, wobei sich Natronseife und ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk bildet. Dieser Niederschlag stellte anfangs die Ausführbarkeit des Verfahrens in Frage, weil er stets bedeutende Mengen von Seife mitriß, welche verloren gingen. Nachdem Krebitz die Wiedergewinnung dieser Seife durch Auswaschen des Niederschlages gelungen war, stand der praktischen Ausführung des Verfahrens nichts mehr im Wege, und dieses hat sich in einer größeren Anzahl von Fabriken gut bewährt.

Das Glycerin wird bei den erwähnten Verfahren in Form einer ziemlich verd. Lösung gewonnen, welche durch Eindampfen konzentriert wird und durch Behandeln mit Blutkohle oder einem anderen Bleichpulver gereinigt wird. Früher dampfte man das Glycerin in offenen Pfannen ein und erlitt dabei durch Verdampfung Glycerinverluste von 10% und darüber. Man dampft daher jetzt nur noch bis zu 12° B<sub>e</sub> in der offenen Pfanne ein und beendet dann die Eindampfung in Vakuumapparaten, bis man 28° B<sub>e</sub>, welche handelsüblich sind, erreicht hat.

Große Fabriken verwenden auch die aus der Zuckerindustrie bekannten Dreikörperapparate.

Nicht nur das Kребitzverfahren, sondern auch die auf Fettsäure arbeitenden Spaltungsverfahren bieten dem Seifenfabrikanten den Vorteil, das teure Ätznatron bei der Verseifung durch das billigere  $\text{Na} \text{ t r i u m c a r b o n a t}$  ersetzen zu können. Ätznatron kostet etwa 22 M pro 100 kg, dagegen Soda etwa 9 M. Die Verseifung von 100 kg Palmkernölfettsäure mit Ätznatron kostet gegen 4 M, mit Soda dagegen nur etwa 2,25 M. Trotz der evidenten Vorteile der sog. kohlensauren Verseifung beanspruchte ihre Einführung doch geraume Zeit, weil die handwerksmäßig arbeitenden Seifensieder sich nicht darauf einrichten konnten. Wenn man, wie es ursprünglich geschah, die Sodalösung in die Fettsäure laufen läßt, statt umgekehrt zu verfahren, erhält man infolge Bildung saurer Seifen durch den anwesenden Fettsäureüberschuß kein befriedigendes Resultat. Eine zweite Schwierigkeit bildet das starke Aufschäumen der Masse beim Entweichen der Kohlensäure. Durch vorsichtiges Arbeiten unter Einleiten von offenem Dampf oder Preßluft ist man dieser Schwierigkeit Herr geworden.

Einen ganz wesentlichen Fortschritt hat die Seifenindustrie in den letzten acht Jahren dadurch erzielt, daß es gelungen ist, durch künstliche Kühlung<sup>10)</sup> in weniger als einer Stunde flüssige Seifen in feste schnittfähige Ware zu verwandeln. Früher geschah dies dadurch, daß man die flüssige Seife in großen Eisenkästen, den sog. Formen, von 1000 bis 5000 kg Inhalt, der langsamen Erstarrung überließ. Dies nahm natürlich längere Zeit in Anspruch, und in der warmen Jahreszeit brauchte ein solcher größerer Kasten nicht selten zwei bis drei Wochen, bis er schnittreif war. Während dieser Abkühlungsperiode mußten natürlich das für das Rohmaterial aufgewandte Kapital und die Betriebskosten verzinst werden, und so ergaben sich ganz beträchtliche Zinsverluste, da natürlich jede Seifenfabrik von den verschiedensten Sorten größere Quantitäten auf Lager halten mußte. Heute ist man in der Lage, auf Bestellung innerhalb von 3 Tagen jede gewünschte Sorte von Kernseife verkaufsfähig zu liefern. Von diesen 3 Tagen ist der erste für den Siedeprozess erforderlich, während des zweiten läßt man die Seife im Kessel absetzen, während des dritten wird die Seife in der Kühlmaschine gekühlt, in Stücke geschnitten und verpackt. Leimseifen, welche nicht ausgesalzen werden, kann man sogar im Laufe eines Tages sieden und durch Kühlung in feste Seife verwandeln.

Das erste bekannt gewordene derartige Kühlverfahren rührte von dem Ingenieur *S e h n e t z e r*, von der Schiehltschen Seifenfabrik in Aussig her. Dieser ließ die flüssige Seife in einem Apparate erkalten, welcher den Kerzengießmaschinen nachgebildet war. Die flüssige Seife erstarrte in wasserspülten Blechrohren von rechteckigem Querschnitt. Man erhielt so fertige verkaufsfähige Seifenriegel und brauchte diese nicht erst durch Schneiden aus einem größeren Block oder aus einer Platte herzustellen. Trotz dieser Bequemlichkeit hat man dieses System wieder verlassen. Die erhaltenen

Seifenriegel zeigten nämlich den Übelstand, daß ihre Flächen sich beim Lagern konkav einbogen. Der Querschnitt des Riegels zeigt eine aus konzentrischen Ellipsen bestehende Struktur, welche beweist, daß infolge der schichtenweise erfolgenden Abkühlung der Riegel inhomogen ist.

Glücklicher war in der Lösung des Problems, aus flüssiger Seife unmittelbar verkaufsfähige Riegel bzw. Stücke herzustellen, *R u d o l f B a l h o r n* in Breslau. *B a l h o r n* verzichtet auf eine künstliche Kühlung der Seife und bewirkt eine genügend rasche Erstarrung lediglich dadurch, daß er die Seife in sehr kleinen Massen zur Erstarrung bringt. Er füllt nämlich die flüssige Seife unmittelbar in die für den Verkauf bestimmten Kartons und läßt sie darin erstarren. Bei Wahl eines geeigneten Papierses macht dies keine Schwierigkeiten, wenn die Seife richtig hergestellt ist. In der Papierpackung erstarrt die Seife in etwa 4 Stunden zu einem gleichmäßigen und festen Stück, und die Übelstände, welche die in Riegelkühlmaschinen hergestellten Seifenriegel infolge der raschen Abschreckung zeigen, treten beim *B a l h o r n* sehen Verfahren nicht ein. Natürlich läßt sich bei diesem Verfahren eine genügende quantitative Leistungsfähigkeit nur erzielen, wenn das Füllen der Papierkartons nicht von Hand vorgenommen wird, sondern mit Hilfe einer geeigneten Maschine erfolgt. *B a l h o r n* hat hierfür eine zweckmäßige und einfache Maschine konstruiert. Die flüssige Seife befindet sich in einem ev. heizbaren Vorratskasten und wird von diesem in eine Pumpe gesaugt, deren Kolben die Seife beim Niedergang in den darunter befindlichen Papierbeutel spritzt. Der Kolbenhub der Pumpe, und damit der Füllraum ist durch einen Exzentermechanismus genau verstellbar, so daß die Füllung der Pumpe genau nach dem zu erzielenden Gewichte des Seifenpaketes eingerichtet werden kann. Die Papierbeutel, welche in einen geeigneten Kasten eingesetzt sind, werden nun unter dem Mundstück der Pumpe durch eine Kette ohne Ende mit Hilfe der an dieser befindlichen Mitnehmer in rhythmischer Weise vorbeigeschoben, und zwar so, daß gerade immer ein Papierbeutel unter dem Pumpenmundstück steht, wenn der Pumpenkolben niedergeht. Der Kasten mit den Kartons bewegt sich in dieser Weise über einen Tisch hinweg, an dessen Ende er gefüllt von einem Arbeiter fortgenommen wird, während gleichzeitig auf der anderen Seite ein zweiter Arbeiter einen neuen Kasten mit leeren Kartons auf die Förderkette aufsetzt. Leider ist die Anwendbarkeit des Verfahrens insofern beschränkt, als das seifenkonsumierende Publikum wenigstens in Deutschland daran gewöhnt ist, nur bessere Spezialseifen in Kartonpackung zu kaufen, während die ordinären Seifengattungen lieber unverpackt gekauft werden, da sich der Käufer gern von der Härte und der Farbe der Seife durch den Augenschein überzeugt.

Während die künstliche Kühlung von Seifenriegeln sich in der Technik nicht einzubürgern vermochte, hat ein anderes Kühlverfahren, nämlich die Kühlung von Seife in verhältnismäßig dünnen Platten, rasch große Ausbreitung erlangt. Der erste, welcher eine Plattenkühlmaschine konstruierte, war der Seifenfabrikant *K l u m p p* in Lippstadt. Seine erste Kühlpresse hatte etwa die Form einer Kopierpresse, deren Boden und Preßplatte

<sup>10)</sup> Vgl. hierüber *U b b e l o h d e* und *G o l d s c h m i d t*, l. c. 660 ff.

von Kühlwasser durchströmt waren. Der Abstand von Ober- und Unterplatte war genau regulierbar. Die Seife floß der Presse aus einem heizbaren Behälter zu und wurde bis zur vollkommenen Erstarrung dauernd unter hydraulischem Drucke gehalten. Hierdurch wurde eine Deformation der Platte infolge Schwindung bei der Abkühlung vermieden. Die erhaltenen Seifenplatten präsentieren sich sehr günstig. Sie werden auf den üblichen Schneidmaschinen durch Drähte in Riegel und Stücke zerlegt. Diese Kühlpresse hat nur den einen Nachteil, daß sie quantitativ wenig leistungsfähig ist. Man findet sie daher heute nur noch in kleineren Betrieben, wo sie sich sehr gut bewährt. Bei der neueren Ausführungsform der Klumpschens Presse ist die horizontale Kühlkammer durch mehrere vertikalstehende Kammern ersetzt, an Stelle des hydraulischen Druckes wird Spindeldruck angewendet. In dieser mehrkammerigen Ausführung ist die Presse bedeutend leistungsfähiger. Die Klumpschens Presse hat den Vorteil, daß die Dicke der zu erzielenden Seifenplatten durch entsprechende Einstellung der Kammern beliebig regulierbar ist.

In Betrieben mit sehr gleichmäßiger Produktion, welche große Posten von Platten gleicher Dicke herstellen, bedient man sich heute mit Vorliebe eines anderen Typus von Kühlmaschinen mit unveränderlicher Plattendicke. Diese Maschinen sind nach Art einer Filterpresse konstruiert, und zwar wechseln in ihnen ab die vom Wasser durchströmten Kühlkammern und offene Rahmen. Der Raum, in welchem die Seife erstarrt, wird also begrenzt von den Stirnwänden je zweier Kammern und dem Rahmen. Die Seife wird in die Maschine durch ein geeignetes Zuflußrohr bzw. einen in den Kammern und Rahmen ausgesparten Kanal eingefüllt. Zum Ausgleich der Schwindung bei der Erstarrung bleibt die erstarrende Seife während der Kühldauer mit dem Vorratsbehälter in Kommunikation. Dieser Vorratsbehälter wird durch einen Luftkompressor unter Druck gehalten, so daß während der Erstarrung noch Seife nachfließen kann. Da man in einem solchen filterpressenartigen Apparat eine große Anzahl von Kühlkammern und Rahmen vereinigen kann, sind diese Art von Maschinen bedeutend leistungsfähiger als die vorhin geschilderten Typen.

Durch einige besondere Eigenschaften unterscheiden sich die künstlich gekühlten Seifen von den langsam erstarrten. Zunächst bieten sie den Vorteil einer helleren Farbe und einer größeren Festigkeit, welche infolge der raschen Abschreckung erzielt werden. Man ist so in der Lage, einen größeren Prozentsatz flüssiger Öle, welche billiger als feste Fette sind, anzuwenden als ohne Benutzung einer solchen Maschine. Als zweites auffallendes Merkmal künstlich gekühlter Seifen ist ihre glatte Struktur zu nennen, die ebenfalls mit der raschen Kühlung zusammenhängt. Bei der langsamen Erstarrung in Formen vollziehen sich nämlich in der Seife gewisse bei rascher Kühlung ausbleibende Homogenitätsstörungen, welche der festen Seife eine strahlige oder andeutungsweise marmorierte Struktur geben, welche übrigens von manchen Konsumenten als vermeintliches Kennzeichen einer reinen Kernseife sehr geschätzt wird und unter dem Namen „Silberfluß“ bekannt ist.

Diese Homogenitätsstörungen sind bedingt einerseits durch Koagulationsvorgänge, welche bei der Abkühlung in der Seife durch die von ihr beim Herstellungsprozeß absorbierten Salze und durch freies Alkali bewirkt werden, solange die Seife in der Form noch flüssig oder halbflüssig ist. Ferner scheinen in der bereits im Erstarren begriffenen, aber noch ziemlich weichen und warmen Seife echte Kristallisationsvorgänge stattzufinden, welche durch die Salze der festen Fettsäuren verursacht werden. Bei den erwähnten Koagulationsvorgängen trennt sich nun die vorher homogene Seife in ein elektrolytarmes Koagulum und eine mehr oder weniger seifenarme Lösung, welche in der Form zu Boden zu sinken vermag, solange die Seife noch warm und dünnflüssig ist. Am Boden einer Seifenform findet man daher häufig eine weniger konsistente, beim Fingerdruck stark nässende Seife, welche als „Leimboden“ bezeichnet wird, oder auch klare Unterlage. Dieses Absetzen in der Form findet besonders dann leicht statt, wenn die Seife im Kessel sich mangelhaft abgesetzt hat, also noch Leim oder Unterlage beim Auspumpen des Kessels enthielt. Die in der Seife verbliebenen Salze können sich nun bei künstlicher Kühlung nicht aus der Seife abscheiden und machen sich bei künstlich gekühlten Seifen dadurch störend bemerkbar, daß die Seifen auf dem Lager zu schwitzen beginnen und Tröpfchen einer alkalischen Salzlösung ausscheiden, welche beim Verdunsten einen weißen Beschlag hinterlassen, der die Seife für den Verkauf wesentlich entwertet. Die künstliche Seifenkühlung kam aus diesem Grunde zur Zeit ihrer Einführung etwas in Mißkredit, bis man gelernt hatte, den Übelstand zu vermeiden und nur solche Seifen zur Kühlung zu bringen, welche gut abgesetzt und nicht zu elektrolythaltig waren.

Interessante Neuerungen finden wir in der modernen Seifenpulver- und Waschmittelindustrie, in welcher heute die Seifenpulver mit bleichenden Zusätzen und die extraktionsmittelhaltigen Waschmittel im Vordergrund des Interesses stehen. Wohl auf wenigen Gebieten kommen derartige Mengen unreeller und schwindelhafter Fabrikate an den Markt, wie auf dem Gebiete der Seifenpulver und Spezialwaschmittel. Die Seifenpulver sind daher nicht ganz mit Unrecht etwas in Verruf gekommen. In neuerer Zeit macht sich aber doch besonders bei den größeren Firmen das Bestreben geltend, ein reelleres Fabrikat mit angemessenem Fettsäuregehalt zu liefern. Die Herstellung des Seifenpulvers ist äußerst einfach. Man stellt durch Verseifung von Fett oder Fettsäure mit Ätznatron bzw. Soda einen Seifenleim her, mischt diesen in einem Mischwerk mit calcinierter Soda, eventuell auch noch mit Wasserglas, und läßt die Masse in flachen Formen in dünner Schicht erstarren, wobei man sie durch Umschäufeln mit einem Spaten in grobe Brocken zerteilt. Das Wasser wird bei der Krystallisation der Soda hierbei gebunden. Die Brocken werden in einer Mühle, welche zur Zerteilung größerer Stücke zweckmäßig mit einem Vorbrecher versehen ist, zu feinem Pulver gemahlen. Dieses Pulver kommt dann in Papierbeuteln zum Verkauf. Das Füllen des Pulvers in die Beutel wird heute in der Regel maschinell besorgt. Die Füllmaschinen für Seifenpulver bestehen in der Regel aus einem großen



Trichter, welcher das Seifenpulver aufnimmt, unter dessen Mündung eine verstellbare Füllkammer durch ein mittels Exzenterwirkung bewegtes Gestänge regelmäßig hin und her geschoben wird. Die Füllkammer füllt sich mit Pulver, während sie sich unter der Mündung des Trichters befindet, und wird dann über einen Entleerungsschacht geschoben, durch welchen ihr Inhalt in die Kartons fließt.

Man hat auch versucht, die Mahlung des Seifenpulvers zu umgehen, indem man eine entsprechend zusammengesetzte Lösung von Soda und Seife unter Druck fein zerstäubt und rasch erkalten läßt. Die Firma Gebr. Körting hat neuerdings die Verwertung eines Patentes von L ü r i n g in die Hand genommen, welchem dieser Gedanke zugrunde liegt. Das erhaltene Produkt ist recht gut, doch hat sich vorläufig das Verfahren noch wenig eingeführt.

Einen ganz außerordentlichen Erfolg hatte in den letzten Jahren das Waschmittel „Persil“ der Firma Henkel & Co. in Düsseldorf. Dieses Persil besitzt nach L e i m d ö r f e r folgende Zusammensetzung:

Reinseife . . . . .	24,0%
Wasserglas . . . . .	8,4%
Soda . . . . .	27,2%
Wasser . . . . .	30,1%
Natriumperborat . . . . .	10,4%

Ähnliche Waschmittel mit noch höherem Seifengehalt sind Ozonit und Dixin, welche etwa 38% Reinseife enthalten. Das Natriumperborat ist ein äußerst milde wirkendes Oxydationsmittel, welches eine bedeutende Bleichwirkung besitzt, ohne die Faser allzu stark anzugreifen. Das im Handel befindliche reine krystallinische Perborat entspricht der Formel  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und enthält über 10% aktiven Sauerstoff. In wässriger Lösung spaltet es Wasserstoffsuperoxyd ab; der dabei gebildete Borax hat auf die Faser keine schädigende Wirkung. Dadurch ist das Perborat dem Natriumsuperoxyd außerordentlich überlegen, welches in wässriger Lösung die Faser stark angreifendes NaOH abspaltet. Die natriumsuperoxydhaltigen Waschmittel, deren bekanntestes das seinerzeit mit großer Reklame angepriesene „Ding an sich“ ist, sind daher mit Recht durch die perborathaltigen Waschmittel stark in den Hintergrund gedrängt worden. Das Natriumsuperoxyd hat außerdem noch den großen Nachteil, daß es nicht ungefährlich ist. Es reagiert äußerst stürmisch und hat auch verschiedentlich zu Unglücksfällen Anlaß gegeben. Auch läßt es sich nur schwer unzersetzt aufbewahren und erfordert infolgedessen besondere Maßregeln für Verpackung und Aufbewahrung.

Die Herstellung perborathaltiger Seifenpulver ist äußerst einfach. Das Perborat wird mit dem trockenen Seifenpulver in einem Mischtroge zusammengemischt. Zusatz des Perborats zu der flüssigen oder halbflüssigen Masse ist natürlich unstatthaft, weil es sich dabei zersetzen und einen Teil seines aktiven Sauerstoffgehaltes abgeben würde. Um eine Reduktion des Perborates im fertigen Seifenpulver zu vermeiden, tut man auch gut, für den Fettsatz nur gesättigte Fettsäuren zu verwenden. Als solche kommen, wenn ein genügendes Schaumvermögen des Pulvers erzielt werden soll, nur C o s e t t s ä u r e und Palmkernölfettsäure in Be-

tracht. Harz ist auszuschließen, ebenso solche Öle, welche einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren haben.

Die Herstellung von Waschmitteln, welche die reinigende Wirkung von Seife mit der entfettenden Wirkung eines Extraktionsmittels verbinden, hat man schon vor langer Zeit versucht. Fabrikate dieser Art sind die verschiedenen Petroleumseifen, Benzinseifen, Terpentinseifen usw. Wirkliche Erfolge hat man aber auf diesem Gebiete nie erzielt, teils wegen der Flüchtigkeit, teils wegen der Gefährlichkeit der Extraktionsmittel<sup>11)</sup>, und dann auch wegen des mangelhaften Aufnahmevermögens gewöhnlicher Seifen für Kohlenwasserstoffe. Es war daher ein großer Fortschritt, als die Krefelder Textilseifenfabrik Stockhausen & Traiser vor etwa 8 Jahren unter dem Namen Tetrapol eine Seifenlösung in den Handel brachte, welche 12—20% eines sehr wirksamen Extraktionsmittels, nämlich Tetrachlorkohlenstoff, enthielt. Die Herstellung dieser Lösung war nur möglich durch Ersetzung der gewöhnlichen Seife durch die sog. Monopoleife. Diese der genannten Firma patentierte Seife wird hergestellt durch Sulfurierung von Ricinusöl; die hierbei verwendeten Mengen Schwefelsäure sind größer als die bei der Herstellung gewöhnlicher Türkischrotöle angewendeten Quantitäten. Abweichend von der Fabrikation der Türkischrotöle wird das Sulfurierungsprodukt nicht mit zur Neutralisation unzureichenden oder gerade ausreichenden Mengen Alkali in der Kälte versetzt, sondern mit überschüssigem Alkali erhitzt, wodurch eine gelatineartige Seife erhalten wird, über deren chemische Konstitution man noch keine präzisen Kenntnisse hat<sup>12)</sup>. Das Tetrapol enthält von dieser Seife ungefähr 20 bis 30%. Neuerdings findet man im Handel auch Präparate, welche an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff andere Extraktionsmittel enthalten, z. B. Trichloräthylen oder Perchloräthylen. Das Tetrapol und ähnliche Präparate haben sich besonders in der Textilindustrie zur Entfettung und Reinigung der Faserstoffe ausgezeichnet bewährt<sup>13)</sup>.

Die in der Seifenindustrie seit Beginn des Jahrhunderts eingetretenen Umwälzungen, sowohl in der Art des verwendeten Rohmaterials, wie in den Arbeitsmethoden und der apparativen Ausgestaltung des Arbeitsprozesses haben dieses alte Gewerbe ganz erheblich umgestaltet. Von Tag zu Tag wird der alte handwerksmäßige Empirismus mehr und mehr durch eine rationelle Arbeitsweise verdrängt, und selbst beim eigentlichen Siede-prozeß im engeren Sinne, zu dessen Durchführung heute noch immer ein guter Teil Empirie gehört, dürfte die bewußte Anwendung rationaler Methoden nur noch eine Frage der Zeit sein<sup>14)</sup>. So steht zu hoffen, daß die Seifenindustrie in einigen Jahren mit Recht den Namen einer chemischen Industrie führen wird.

<sup>11)</sup> Eine Schiffsladung amerikanischer Naphtha-seife geriet vor einigen Jahren in Brand.

<sup>12)</sup> Vgl. hierüber auch U b b e l o h d e und G o l d s c h m i d t, l. c. 360.

<sup>13)</sup> Vgl. über entfettende Waschmittel die sehr eingehende Monographie von F. E r b a n, Die Anwendung von Fettstoffen in der Textilindustrie. Halle 1911.

<sup>14)</sup> Vgl. F. M e r k l e n, Die Kernseifen. Übersetzt von F. G o l d s c h m i d t. Halle 1906.