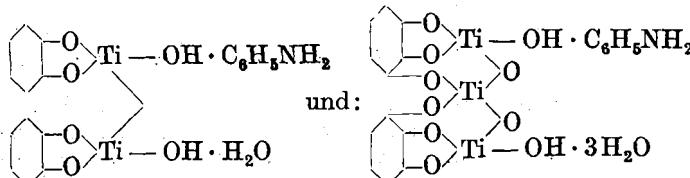
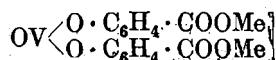


barte Oxygruppen enthalten. Die große Beständigkeit des Komplexes geht daraus hervor, daß auf Zusatz von Ammoniak aus den wässerigen Lösungen keine Titansäure abgeschieden werden kann, und daß auch die charakteristische Färbung unverändert bleibt — beides im Gegensatze zu den immerhin auch schon beständigen Dittitansalicylaten. Neben der großen Beständigkeit ist noch die relativ große Acidität auffallend, welche ausreicht, um schwache organische Basen, wie Pyridin und besonders Anilin, in verdünnter wässriger Lösung zu binden. Die Analyse der Anilinsalze der Verbindungen der Titansäure mit Brenz-
catechin und Pyrogallol führte zur Erkenntnis, daß diesen Verbindungen die folgenden Strukturformeln:

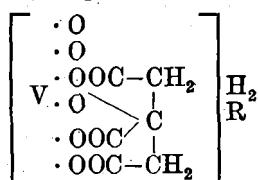


zukommen. Wie in den komplexen Titanphenol- bzw. naphtholcarbonsäuren tritt das Titan auch in diesen Verbindungen als sechswertige Oxytitangruppe auf; dagegen unterscheiden sie sich von den Titanphenolcarbonsäuren dadurch, daß bei ihnen die salzbildenden Hydroxylgruppen direkt an Titan gebunden sind. Dementsprechend sind diese Verbindungen im Gegensatze zu den Titanphenolcarbonsäuren als Phenoltitansäuren aufzufassen.

Wie G. A. B a r b i e r i³⁸⁾ berichtet, ist das Vanadylradikal VO^{\cdot} imstande, den Wasserstoff der phenolischen Hydroxyle zu ersetzen. Die mit Salicylsäure entstehenden komplexen Verbindungen der allgemeinen Formel:



sind im Gegensatze zu den sonst bekannten Vanadysalzen in festem Zustande weiß oder gelb, in Lösung grün. Das Thalliumsalz ist wasserfrei, ein Beweis dafür, daß das in den übrigen Verbindungen enthaltene Wasser kein Konstitutionswasser ist. Die Vanadysalicylate sind ziemlich stabil; können aus Wasser umkristallisiert werden und werden sogar von schwachen Basen nicht zerlegt. Diese Beständigkeit, die mit derjenigen der komplexen Tartrate vergleichbar ist, deutet auf das Vorliegen von Nebenvalenzbindungen zwischen organischem Radikal und Metall im Sinne der A. W e r n e r schen Anschauungen hin. — G. A. B a r b i e r i³⁹⁾ fand ferner, daß sich aus der Lösung von Ammoniummetavanadat in Citronensäure eine gut kry stallisierende komplexe Verbindung $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{H}_2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet, und daß auch andere Salze der Vanadinsäure in dem gleichen Sinne zu reagieren vermögen. Die Konstitution dieser Salze ergab sich aus der Beobachtung, daß sich Vanadinsäure in Bernsteinsäure nicht löst, wohl aber in vielen Alkoholen unter Esterifikation, und daß sie namentlich mit tertiären Alkoholen beständige Verbindungen zu liefern imstande ist. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Bindung der Vanadinsäure an die Citronensäure auf Kosten der alkoholischen Hydroxylgruppen erfolgt, und daß sich bei den Citrovanadaten die drei Koordinationsvalenzen des Zentralatoms mit den drei Carboxylen der Citronensäure absättigen können, wie das Formelbild:

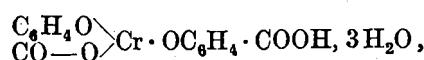


anzeigt. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht die Tatsache, daß es auch gelang, ein neutrales Silbersalz von der Zusammensetzung $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{Ag}_3$ darzustellen. —

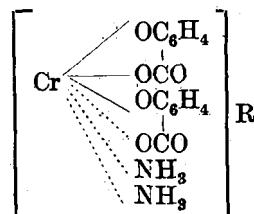
³⁸⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 23, II, 408 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 733.

³⁹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 24, I, 724 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 179.

Chromalaun und Alkalosalicylat reagieren den Befunden nach, über welche G. A. B a r b i e r i⁴⁰⁾ ebenfalls Mitteilung gemacht hat, unter Bildung einer Chromosalicylsäure,

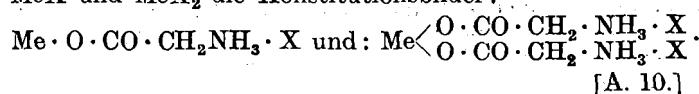


welche den schon bekannten Ferrisalicylaten entspricht, und deren Ammoniakderivate von besonderem Interesse sind. Die Säure liefert eine Verbindung mit 3 Molekülen Ammoniak. Von diesen ist eines als Form von Ammonium vorhanden, denn es läßt sich durch Alkalimetalle oder Silber ersetzen; die beiden anderen Ammoniakmoleküle müssen dagegen mittels sekundärer Valenzen an das Chrom gebunden sein, da sie bei den doppelten Umsetzungen unverändert bleiben. Da die Koordinationszahl des Chroms 6 ist, da ferner das Chrom in der Regel koordinativ gesättigte Verbindungen liefert, und da schließlich das Silbersalz wasserfrei ist, Wasser also nicht zu dem komplexen Anion gehört, muß für die Salze die nachstehende Formel an-



genommen werden, in welcher R ein einwertiges Metall bedeutet. Die Ammoniakderivate gehören somit zu den Tetraciodiamminsalzen und sind nach der A. W e r n e r schen Nomenklatur als Disalicylatodiamminchromate zu bezeichnen.

P. Pfeiffer⁴¹⁾ endlich hat mit F. Wittka und J. von Modelschi die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide studiert und die Frage nach der Konstitution der Neutralsalzverbindungen erörtert, die zur Gruppe der Molekülverbindungen der Alkali- und Edelmetallalkalisalze gehören. Was die Bindung des Metallatoms des Salzes an die organische Komponente betrifft, so ist dieses entweder mit einem der beiden Sauerstoffatome oder aber mit dem Stickstoffatom der Aminosäure verknüpft. Letztere Ansicht, nach welcher Metallammoniakate der Formel $\text{X}_n\text{Me}(\dots\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_m$ vorliegen würden, kann nicht richtig sein. Bei den Neutralsalzverbindungen muß also das Metallatom an den Sauerstoff der Aminosäure gebunden sein, und so ergeben sich für Verbindungen mit MeX und MeX_2 die Konstitutionsbilder:



Über Eisencyanfarben.

Von LAURENZ BOCK.

(Eingeg. 1.8. 1916.)

Die im Fabrikbetriebe hergestellten Eisencyanfarben werden bezeichnet als Pariserblau, Berlinerblau und Stahlblau. Wissenschaftlich macht man nur die Unterschiede zwischen Berlinerblau und Turnbullsblau.

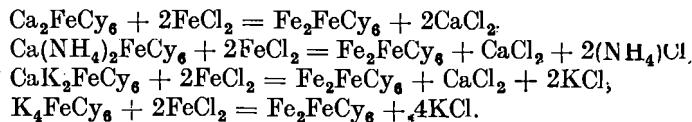
Der Unterschied zwischen Pariserblau und Berlinerblau liegt bei vielen Blaufabriken in der Reinheit der betreffenden Farben, die wiederum von den Ausgangsmaterialien abhängt. Während man für die reineren Pariserblausorten nur reines krystallisiertes Ferrocyanikalium oder -natrium verwendet, kann man für die meist trüberen Berlinerblaus je nach zu erzielenden Qualitäten schon von den rohen Ferrocyanocalciumlaugen ausgehen. Billigere Pariserblau-Zwischensorten lassen sich noch herstellen aus dem Ferro-

⁴⁰⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 24, I, 605 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 186.

⁴¹⁾ Ber. 48, 1289 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 591.

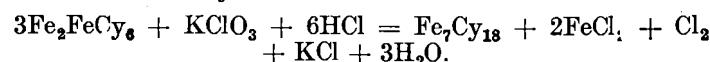
cyancalcium-Ammonium- und Ferrocyanocalcium-Kalium-doppelsalz. Aus der Verwendungsmöglichkeit dieser verschiedenen Ferrocyanverbindungen geht schon hervor, daß die fabrikmäßige Herstellung der Eisencyanfarben nur lohnend ist bei der Selbstfabrikation der Ferrocyanalsalze, wozu sich naturgemäß nur ein Großbetrieb eignet.

Bei der Herstellung von Ferrocyanalkalium aus Gasreinigungsmassen bilden sich je nach dem Gange dieser Fabrikation auch dünne, Ferrocyanverbindungen enthaltende Laugen, deren Weiterverarbeitung auf reine Salze nicht lohnt. Diese Laugen werden am praktischsten mit Eisenoxydulsalz niedergeschlagen und durch nachfolgende Oxydation auf billigere Berlinerblausorten weiter verarbeitet.



Die Calciumsalze in den dünnen Laugen schlägt man zur Herstellung von Berlinerblau der bequemeren Verarbeitung wegen am besten mit Eisenchlorür nieder, um Gipsbildung im Niederschlage zu vermeiden, da sonst bei Verwendung von Eisenvitriol das Auswaschen des Niederschlages zu umständlich wäre. Da diese Laugen sowohl überschüssigen Kalk enthalten als auch Schwefelverbindungen, so werden sie vor dem Niederschlagen mit Salzsäure neutralisiert oder schwach angesäuert und dann zur Entfernung des abgeschiedenen Schwefels filtriert.

Der Fe_2FeCy_6 -Niederschlag wird nun mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert:

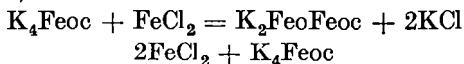


Das FeCl_2 oxydiert sich dann zu FeCl_3 .

Für die Verarbeitung von reinem Ferrocyanalkalium oder -natrium zu Blau kann man sowohl Eisenchlorür als auch Eisenvitriol (Ferrosulfat) verwenden. Bei Verwendung von Eisenvitriol oxydiert man den Weißteig (Fe_2FeCy_6) zweckmäßig mit Kaliumchlorat und Salzsäure, der Gipsbildung wegen, während bei Eisenchlorürfällung man auch Chlor-kalk zur Oxydation benutzen kann. Im übrigen richtet sich die Frage der Verwendung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol hauptsächlich nach den Gestehungskosten für diese Salze, welche man vorteilhaft selbst herstellen kann.

In den Eisencyanfarben kommt das Eisen teils im Komplex mit 6CN verbunden, teils als Eisenion vor. Müller und Stanisch¹⁾ nennen es im ersten Falle intraradikal, im zweiten extraradikal²⁾; Ferrocyanalkalium wird geschrieben K_4Feoc ; Ferricyanalkalium wird geschrieben K_3Feic ; $\text{Fe}_4^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_3 = \text{Fei}_4\text{Feoc}_3$.

Werden Ferrosalzlösungen mit überschüssigem Ferrocyanalkalium gefällt, so bildet sich $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$ (Kaliumferro-ferrrocyanid).



sollte eigentlich geben = $\text{Feo}_4\text{Feoc} + 4\text{KCl}$.

Nach Müller-Stanisch scheint aber der Niederschlag $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$ zu sein nach der Gleichung:



Hier möchte ich auch noch besonders hinweisen auf die eingehenden Studien von K. A. Hoffmann in Lieb. Annalen.

Bei der Fällung des Ferrocyanocalcium-Ammoniumdoppelsalzes in Salmiak, sowie bei der Bildung des schwerlöslichen Ferrocyanocalcium-Kaliumdoppelsalzes durch Chlor-kalium bleibt immer eine Ferrocyanocalcium- oder Ammoniumsalz enthaltende überstehende Flüssigkeit, die außer den bekannten Bestandteilen oft auch noch mehr oder weniger Carbonylferrocyanverbindungen enthält, die sich ableiten vom Carbonylferrocyanwasserstoff, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}$, aus welchem sich eine violettblaue Eisenverbindung erhalten läßt, $\text{FeFe}(\text{CN})_5\text{CO}$; je mehr von letzterer Carbonylverbin-

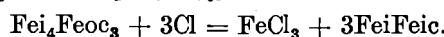
dung diese Abfalllaugen enthalten, um so violettstichigere Abfallblaus erhält man daraus.

In der Literatur findet man heute noch die verschiedensten Oxydationsmethoden für den Weißteig angegeben, welche im modernen Fabrikbetriebe meistens nicht mehr angewandt werden³⁾. Als Oxydationsmittel werden da angegeben:

Schwefelsäure und Salpetersäure,
Eisenoxydsulfat,
Eisenchlorid,
Chlor (Chlorkalk und Salzsäure) auch mittels Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser),
Kaliumbichromat und Schwefelsäure,
Kaliumchlorat und Salzsäure.

Die meisten dieser Oxydationsmethoden sind verlassen worden, teilweise wegen der Unsicherheit der Verfahren, teilweise wegen der Kosten. Unsicher sind manche Verfahren deshalb, weil die einen zu leicht nicht genügend oxydiertes Blau ergeben, wodurch man farbschwache, unansehnliche Produkte erhält infolge eines Gehaltes an unoxydiertem Weißteig. Andere Oxydationsmittel können wieder zu leicht zur Überoxydation führen, wobei das Blau zunächst schwärzlich-grünlich und bei zu weit fortgeschritten Überoxydation Grün wird, welches praktisch wertlos, in wissenschaftlicher Hinsicht aber ein interessanter Körper ist.

Dieses sog. Berlinergrün, auch Pelouzegrün genannt, zählt ebenfalls zu den Körpern, die beim Zusammentreffen von einfachen Eisenionen mit komplexen Eisencyanionen entstehen. Die Untersuchungen von Messner über diese Verbindung⁴⁾ führten zu dem Resultat, daß dieser Körper Ferriferricyanid, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oder FeiFeic , ist.



Die Untersuchungen von Friedrich Seidel⁵⁾ konnten zwar nicht zur Aufstellung einer bestimmten Formel führen, haben aber andererseits die Auffassung Messners als nicht haltbar erwiesen.

Das Berlinergrün entsteht sowohl durch Zusammenbringen von Fei und Feic wie auch durch Oxydation des Berlinerblaus. Die Auffassung Seidels ist folgende:

1. Schon die Färbung weist darauf hin, daß zweiwertiges und dreiwertiges Eisen, eines extra-, eines intraradikal vorhanden ist. Wird doch die Farbe allgemein auf einen möglichen Valenzwechsel zurückgeführt.

2. Das Grün ist kein einheitlicher Körper. Denn Berlinerblau geht über in Grün, ob es nun mit wenig oder viel eines Oxydationsmittels oxydiert wird.

Es handelt sich höchstwahrscheinlich um ein Gemisch von Berlinerblau und einem anderen Stoff. Dafür spricht, daß das Grün durch Kaliumfluorid blau wird, wobei Feic in Lösung geht.

3. Dieser andere Stoff enthält nicht mehr die Hexacyan-gruppen der Ferro- oder Ferricyanide, sondern diese sind in irgendeiner Weise verändert und zwar in eine labile Form übergegangen, denn

a) das Grün wird beim Verreiben im Achatmörser teilweise blau;

b) es wird beim Liegen an der Luft blau, obwohl es — wäre es FeiFeic — wie seine Komponenten Ferrisalz und Ferricyanid beständig sein müßte.

Die genaue Erkennung des Endpunktes der Oxydation des Weißteiges zu fertigem Blau hat nach den bisherigen Ausführungen ihre Schwierigkeiten. Die üblichen Reaktionen eines kleinen Teiles des Filtrates mit Kalilauge oder mit Ferrocyanalkalium — mit dem einen Reagens vergleicht man die Farbenunterschiede zwischen den Niederschlägen von Eisenoxydulhydrat und Eisenoxydhydrat und deren Zwischenfärbungen im Verlaufe des Oxydationsprozesses, mit dem anderen Reagens erkennt man den allmählichen

¹⁾ Siehe auch: „Handbuch der Farbenfabrikation“ von Zerr u. Rübencamp; ferner: „Technologie der Cyanverbindungen“ von Bertelsmann.

²⁾ J. Messner, Z. anorg. Chem. 9, 132 [1895].

³⁾ Friedrich Seidel, „Studien über Berlinergrün“, Dissertation Dresden 1914.

¹⁾ Dissertation, Stuttgart 1909, Berlinerblau und Turnbullsblau.

²⁾ Siehe auch: J. prakt. Chem. 79, 92 [1909].

Übergang in fertiges Blau — sind ja immer nützliche Hilfsmittel, im allgemeinen aber entscheidet das praktisch geübte Auge, ob der erstrebte Handelstyp erreicht ist.

Sollen exakte Studien über die Konstitution von Berlinerblau angestellt werden, so ist es zweckmäßig, um einerseits sicher zu sein vor nicht genügend oxydiertem Blau, andererseits vor teilweise überoxydiertem Blau, als Ausgangsmaterial das direkt gefällte Blau aus Ferrisalz mit Ferrocyanikalium zu benutzen.

Im Fabrikbetriebe wird das Berlinerblau immer indirekt hergestellt durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit einem Ferrocyanalsalze und Oxydation des dadurch entstandenen sog. Weißteiges. In der Literatur findet man die auf diesem Wege hergestellte Farbe auch als „basisches Blau“ bezeichnet, eine Benennung, für welche es noch keine genügend geklärte Begründung gibt.

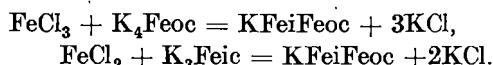
Schon die vielen Handelsmarken in den verschiedensten Tonabstufungen lassen sich nur indirekt herstellen, da man je nach Temperatur der Lösungen sowie Konzentration derselben, Behandlung des Weißteiges, Oxydationsdauer usw. die verschiedensten im Handel gebräuchlichen Typen erzielt. Wenn auch dieses indirekte Verfahren seine großen Schwierigkeiten hat, so werden dennoch die auch in der technischen Literatur noch viel erwähnten direkten Methoden der Blauherstellung im heutigen Fabrikbetriebe nicht mehr benutzt. Das direkt gefällte Blau heißt in der Literatur auch „neutrales Berlinerblau“.

Auch das in der Literatur bekannte, zuletzt von Müller-Schanz untersuchte Turnbullsblau⁶), entstanden aus Eisenoxydulsalz mit Ferricyankalium, wird heute industriell nicht mehr hergestellt.



Im Handel kommen noch einige helle Blausorten unter den Namen Stahlblau und Miloriblau vor; diese Blaus, viel heller als Pariser- und Berlinerblau, zeigen bei lebhafter zarter Nuance einen eigentümlichen, rötlichen Stich; dabei ist die Ware besonders leicht und weich. Über die Entstehung dieser Blaufarbensorten herrscht große Unklarheit. Nach Zerr und Rübenca am p⁷) soll sich bei der Analyse dieser Stahlblaus ein bestimmter Gehalt an Zinnoxyd nachweisen lassen. Nach meinen Untersuchungen hat ein etwaiger Gehalt an Zinnoxyd in diesen Blausorten mit den Eigenschaften derselben nichts zu tun. Die Zugabe von Zinnsalz bei der Fällung ist ganz unnötig; auch ist in den Stahlblausorten der führenden Blaufarbenwerke kein Zinn nachzuweisen. Der Unterschied zwischen Stahlblau und Berlinerblau ist physikalischer Natur, hervorgerufen durch geeignete voluminöser Fällung des Stahlblauniederschlages, wodurch auch das weichere, helle und leichte Endprodukt entsteht; ein Kunstgriff, den man in der Fabrikation der chemischen Mineralfarben vielfach angewandt findet. Dieser Unterschied im spez. Gewichte zwischen den verschiedenen Blausorten zeigt sich auch in der Verarbeitung auf Teigblau, das meistens in der Buntspapier- und Tapetenindustrie gebraucht wird; während Pariserblau sich als Teigfarbe bis auf 30% Trockengehalt abpressen lässt, kann man Stahlblau in Teig mit durchschnittlich 25% Trockengehalt herstellen bei gleicher Konsistenz. Nach anderen Untersuchungen scheint im Stahlblau mehr Kalium und weniger Eisen enthalten zu sein.

Bei der Fällung von Eisenchlorid mit überschüssigem Ferrocyanikalium oder von Eisenchlorür mit überschüssigem Ferricyankalium erhält man nach vollkommener Auswaschung des Niederschlages ein in Wasser lösliches Blau. In der Literatur findet man noch Vorschriften angegeben zur Herstellung von wasserlöslichem Berlinerblau auf der einen oder der anderen Basis:



Das gleiche wasserlösliche Blau erhält man aber auch durch Behandlung von fertigem Berlinerblau mit einer Lösung von Ferrocyanikalium: $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3 + \text{K}_4\text{Feoc} = 4\text{KFeiFeoc}$.

⁶⁾ Dissertation, Stuttgart.

⁷⁾ Handbuch der Farbenfabrikation.

In der Blaufarbenindustrie macht man aus praktischen Gründen von letzterer Reaktion Gebrauch. Bei weiterer Behandlung von KFeiFeoc mit K_4Feoc besteht nach Müller und Stanisch noch folgende Reaktionsmöglichkeit: $\text{KFeiFeoc} + \text{K}_4\text{Feoc} \xleftarrow{} \text{K}_2\text{FeoFeoc} + \text{K}_3\text{Feic}$. Durch diesen Vorgang gelangen wir also zum weißen Kaliumferroferrocyan auf sekundärem Wege.

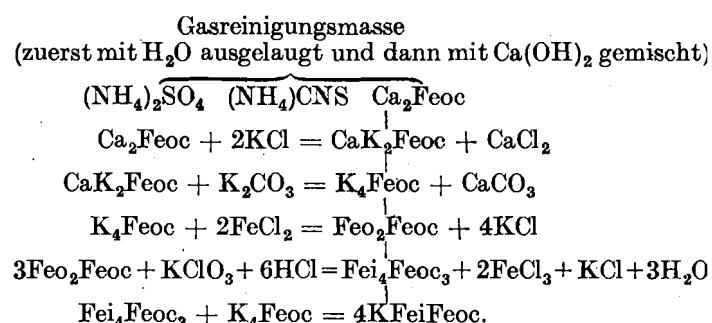
Soweit es sich um die blauen Eisencyanverbindungen handelt, erhält man nach Müller und Stanisch als Reaktionsprodukte der einfachen Eisensalze mit Ferro- oder Ferricyankalium drei einheitliche Körper:

1. $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4\text{Feoc} = \text{Fei}_4\text{Feoc}_3 + 12\text{KCl} =$ unlösliches Berlinerblau.
2. $4\text{FeCl}_2 + 3\text{K}_3\text{Feic} = \text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3 + 8\text{KCl} =$ unlösliches Turnbullsblau.
3. $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4\text{Feoc} = \text{KFeiFeoc} + 3\text{KCl}.$
 $\text{FeCl}_2 + \text{K}_3\text{Feic} = \text{KFeiFeoc} + 2\text{KCl}.$

Nach diesen beiden Gleichungen (Nr. 3) erhält man also in beiden Fällen das gleiche wasserlösliche Blau.

Die Eisencyanfarben des Handels sind keine diesen Formeln genau entsprechenden Produkte; alle enthalten noch mehr oder weniger Wasser, das man als Konstitutionswasser auffassen kann, worüber besonders K. A. Hofmann eingehende Untersuchungen angestellt hat; dieser Forscher kommt bei diesen Studien auch zu interessanten Erklärungen über die fargebgebende Gruppe im Blaumolekül⁸).

Der normale fabrikatorische Gang der Entstehung von Berlinerblau, vom Ausgangsmaterial, der Gasreinigungsmasse begonnen, lässt sich durch folgendes Schema kurz ausdrücken:



In diesen Ausführungen machte ich es mir zur Aufgabe, die neuesten wissenschaftlichen Forschungen über die Eisencyanfarben in kurzen Umrissen in Beziehung zu bringen zu den Methoden der Praxis, um einerseits dem wissenschaftlichen Forscher in dieser Hinsicht genügend Anhaltspunkte geben zu können und die notwendigen Aufklärungen gegenüber den sich noch immer durch die Fachliteratur ziehenden veralteten als auch falschen Methoden und Ansichten; andererseits wollte ich auch dem in dieser Industrie tätigen Fachmannen damit Gelegenheit geben, aus den letzten Forschungsergebnissen auf diesem noch immer komplizierten Gebiete seine praktischen Nutzanwendungen machen zu können.

Zusammenfassung:

Wissenschaftlich wird für $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$ die Bezeichnung Berlinerblau gebraucht. In der Praxis wird vielfach noch unterschieden zwischen Pariserblau und Berlinerblau, je nach Verwendung der verschiedenen Ferrocyanalsalze als Ausgangsmaterialien. Die Ferrocyanfarben des Handels in ihren vielfachen Schattierungen werden auf indirektem Wege aus Ferrisalz mit Ferrocyanalsalz hergestellt und nachfolgender Oxydation des Weißteiges Feo_2Feoc . Die Existenz eines Weißteiges der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$ ist noch nicht sicher nachgewiesen. Turnbullsblau hat keine praktische Bedeutung mehr. Berlinergrün entsteht in der Blaufarbenindustrie nur durch fehlerhafte Fabrikation.

Die Bezeichnung Pariserblau sollen wir überhaupt vermeiden für eine Farbe deutscher Erfindung. Man kann die besseren Blausorten benennen: Preußischblau oder Berliner-

⁸⁾ Lieb. Annalen 337, 1 [1904].

blau (mit abgestuften Bezeichnungen wie bei anderen Farben, z. B. I, II usw. oder A, B usw.); der Franzose kennt ja nur das Bleu de Prusse.

Nachtrag: Als diese Abhandlung dem Drucke übergeben war, erschien das Werk von Prof. Rose, Straßburg: „Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen“²²⁹), worin auch von Pet. Woringer die Eisencyanfarben ausführlicher behandelt werden, worauf ich hiermit noch besonders hinweise. [A. 31.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegs- jahr 1915.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 160.)

Seifen.

K. Löffl²²⁹) tritt für die Verwendung der Sulfitcellulose ablaug für Waschzwecke ein. Wenn man sie mit Kieselgur, Kreide oder feinem Sand zur Pastenkonsistenz eindickt, so ist das Produkt zehnmal billiger als Schmierseife; durch Zusatz von 1—2% Soda läßt sich seine reinigende Wirkung verstärken.

Als Füllmittel für Schmierseifen versuchte man an Stelle des verbotenen Kartoffelmehls Karagheenmoss-auszug und Talc zu verwenden, ohne aber dasselbe damit zu erreichen. Auch Wasserglas wurde empfohlen. Aber in einer Polemik über das bekannte Minlos-waschpulver wurde durch eine ganze Anzahl von Urteilen die schädliche Wirkung des Wasserglasses erneut betont²³⁰). Auch die Behauptung, daß es bleichend wirke, wurde zurück gewiesen²³¹). Nach W. Kind²³²) verbessert es indessen die Haltbarkeit von Natriumsuperoxyd und Natriumperborat. Als Ersatz für das Natriumperborat schlägt J. Auer²³³) Peretetraborsäure, bzw. deren Natriumsalz, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_11 + 6\text{H}_2\text{O}$, mit über 16% aktivem Sauerstoff (anstatt $10\frac{1}{2}$) vor.

Die Anregung Stiepels (1914), während des Krieges anstatt der normalen Kernseife eine Natronkaliseife herzustellen, fiel auf fruchtbaren Boden, und eine ganze Anzahl von Fachleuten hat sich über die zweckmäßige Herstellung dieser „Kriegskernseife“ geäußert. E. Schuck²³⁴) beschreibt die Herstellung zweier amerikanischen Spezialseifen, nämlich der „neutralen Ölseife“ und der „Schwimmseife“. Letztere ist eine vollständig neutrale Seife, welche durch Einverleibung von Luft leichter als Wasser gemacht wird. In Europa dagegen versteht man unter Schwimmseife eine auf halbwarmem Wege hergestellte Toilettenseife, welche mit Wasser verdünnt und durch mechanische Vorrichtungen zu Schaum geschlagen wird. Auf einen Artikel von A. Ewers²³⁵): Fabrikation von Seifenpulvern und Waschpulvern, sei verwiesen, ebenso auf einen solchen von J. Schaal²³⁶): Herstellung von Seifenblättern (speziell fürs Feld geeignet).

Aus einer größeren Arbeit von Fendler und Frank²³⁷) über Wascherei und Waschmittel mag folgendes erwähnt sein. Das beste Waschmittel ist reine gute Seife. Soda ist, besonders in die Wärme, ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel, da sie die mechanische Waschoperation durch ihre schmutzlösende Wirkung unterstützt. Sie vermag die Seife vollständig zu ersetzen, aber nicht ohne Schädigung der Wäsche.

Kalte, mäßig konzentrierte Sodalösung wirkt zwar auf Baumwollgewebe nicht schädigend ein, weil die Dissoziation gering ist, dagegen macht konzentrierte heiße Sodalösung die Baumwoll- und noch mehr die Leinfasern hart und spröde; außerdem vergilbt die Wäsche und wird stark abgerieben. Dagegen wirkt die Seife wie ein Schmiermittel, sie hält die Faser ein und verhindert eine zu starke Reibung. Wasserglas wirkt sehr schädlich, weil es weitgehend dissoziiert ist und daher eine starke Ätzwirkung ausübt, während die abgeschiedene Kieselsäure den Verschleiß beschleunigt. Fettlösende Mittel sind unschädlich, aber in den Seifen zu teuer. Es gelang aber, Terpentinöl den Waschläugen derart beizumischen, daß es sich löst oder fein verteilt. Ob die Perborate die Wäsche schädigen, steht noch nicht fest, sie für sich zu verwenden, scheint zuviel Zeit zu erfordern. Da der Schmutz der menschlichen Kleidungsstücke zum großen Teil aus Fett- und Eiweißresten besteht, so läßt sich nach O. Röh²³⁸) die Waschwirkung durch verdaulende, tryptische Enzyme, z. B. Pankreatin, vermehren. Das Wesen der Waschwirkung ist bekanntlich noch strittig, die Erkenntnis schreitet aber fort. H. Pick²³⁹) berichtete über neuere Forschungen über die Konstitution der Seifenlösungen, insbesondere über die wertvollen Arbeiten von McBain (1914). Es soll hier nur folgendes ausgeführt werden. Die ideale Seife zum Händewaschen ist das myristinsaure Kalium; das Palmitat eignet sich schon weniger, das Stearat noch weniger. Das capronsaure Kalium ist in konzentrierter Lösung eine ausgesprochene Seife, beim Verdünnen büßt es aber diese Eigenschaft ein. Caprylsaures Kalium hat noch mehr Seifencharakter und ist in der homologen Reihe das erste Kalisalz, welches einen typischen, wenn auch noch wenig beständigen Schaum gibt. Die Annahme, daß die Leitfähigkeit der Seifenlösungen auf das freie Alkali zurückzuführen sei, ist endgültig widerlegt. Aber auch von Fettsäureionen kann sie nicht herrühren, sondern vermutlich von einer neuen Art von elektrizitätsführenden Aggregaten oder Micellen, welche beim Verdünnen der Lösung in Ionen zerfallen. Bei ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit können freie Fettsäuren in den Seifenlösungen nicht zugegen sein; ob saure Seifen existieren, ist nicht sicher, wahrscheinlich handelt es sich um feste Lösungen. Kochsalz beeinflußt die Viscosität der Seifenlösungen in äußerst charakteristischer Weise.

Bechhold²⁴⁰) hat erneut festgestellt (1912, 1913), daß es nicht gelingt, durch Seife in wässriger oder alkoholischer Lösung die Hände des Chirurgen genügend zu desinfizieren. Auch Alkohol allein ist nicht genügend zuverlässig, es sind vielmehr chemische Mittel notwendig. W. Schrauth²⁴¹) hat seine Studien über medikamentöse Seifen fortgesetzt. Um bei der Grundseife ein Minimum an Reduktionswirkung gegenüber gewissen Quecksilber-salzen zu erreichen, müssen stark ungesättigte Fettsäuren und freies Alkali vermieden werden; z. B. eignete sich hydriertes Cocosfett gut. Nach W. Hanauer²⁴²) hat die Afridoseife von Bayer-Elberfeld (Patent Schrauth, 1914) ungefähr dieselbe desinfizierende Kraft wie Sublimat.

Über die Stiepelsche Schaumzahl (1914) hat M. Steffan²⁴³) eine größere Arbeit geliefert. Er arbeitete nur mit kaltem Wasser, ließ nach dem Schütteln 5 (anstatt 3) Minuten stehen und verwendete bei harten Seifen nur 0,5%ige Lösungen. Die Schaumzahl wird erniedrigt durch Zusatz von hartem Wasser und von Saponin, erhöht durch Zusatz von Ricinolsäure. Die Beständigkeit des Schaums ist sehr verschieden, eine Seifenlösung kann stärker schäumen als eine andere und doch nach 5 Minuten eine geringere Schaumzahl geben. Bei Oleinseifen und Waschpulvern beeinträchtigt Soda die Beständigkeit des Schaums,

²²⁹) Leipzig 1916, Verlag von Otto Spamer.

²³⁰) Seifensiederztg. 42, 431 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 380 [1915].

²³¹) Seifensiederztg. 42, 98 [1915].

²³²) Seifensiederztg. 42, 477 [1915].

²³³) Seifensiederztg. 42, 598 [1915].

²³⁴) D. R. P. 281 134; Angew. Chem. 28, II, 79 [1915].

²³⁵) Seifensiederztg. 42, 323, 410 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 298, 379 [1915].

²³⁶) Seifensiederztg. 42, 723 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 628 [1915].

²³⁷) Seifensiederztg. 42, 577 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 516 [1915].

²³⁸) Seifensiederztg. 42, 697 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 628 [1915].

²³⁹) D. R. P. 283 923; Angew. Chem. 28, II, 298 [1915].

²⁴⁰) Seifensiederztg. 42, 477 [1915].

²⁴¹) Seifensiederztg. 42, 369 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 380 [1915].

²⁴²) Seifensiederztg. 35, 113 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 221 [1915].

²⁴³) Seifensiederztg. 42, 1 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 220 [1915].