

Es liegt somit eine durch den Kriegszustand herbeigeführte entschuld- bare Unterlassung vor. Da das Versehen erst am . . . bemerkt worden ist und die durch den Krieg bedingten Störungen des Geschäftsbetriebes mindestens bis zu diesem Zeitpunkt bestanden haben, sind auch die gesetzlich vorgeschriebenen Fristen gewahrt.

Da das Verfahren in einer gemäß § 16 des Patentgesetzes erhobenen Beschwerde gebührenfrei erfolgt, war die gezahlte Beschwerdegebühr zurückerstattet.

Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung ist sehr zu begrüßen. Sie zeichnet sich durch verständnisvolles Eingehen auf die besonderen schwierigen Verhältnisse der Industrie im Kriege und entsprechende Auslegung der Bundesratsverordnung vom 10. September 1914 aus, deren Absicht und Zweck es gewesen ist, den zuständigen Stellen des Kaiserlichen Patentamtes die rechtliche Grundlage zu schaffen, um Härten, Schäden und Hindernisse zu beseitigen, die der Krieg herbeigeführt hat, und die die ordnungsmäßige Behandlung der Patentangelegenheiten stören oder unmöglich machen. Der Gesetzgeber kann natürlich nicht im einzelnen aufzählen, wer zu Anträgen nach der genannten Bundesratsverordnung aktiv legitimiert ist, und wer nicht; der Gesetzgeber kann ferner unmöglich auch nur gruppenweise alle die Hindernisse voraussagen oder gar aufzählen, die der ordnungsmäßigen Erledigung der Geschäfte gerade im Kriege in so überaus erhöhtem Maße entgegenstehen; er kann nur allgemein der entscheidenden Stelle im Patentamt das Mittel an die Hand geben.

Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung spricht für sich selbst, und besonders erfreulich ist der Grundsatz: Die Bundesratsverordnung soll heilend wirken, die durch den Wortlaut der Bundesratsverordnung gezogenen Grenzen sprechen nicht dagegen, daß dieser besondere Fall innerhalb der Grenzen der Möglichkeit der Heilung liegt, infolgedessen wird geheilt.

Ein alter Wunsch lebt bei Betrachtung der Bundesratsverordnung und ihrer praktischen Folgen wieder auf. Es möge die Wiedereinsetzung in den vorigen Stand, die das Patentgesetz in Friedenszeiten nicht kannte, im neuen Gesetz nicht vergessen werden. Auch im Frieden sind hin und wieder große Härten gerade bei Verspätung von Gebührensahlungen entstanden, und während die Möglichkeit der Wiedereinsetzung in den vorigen Stand bei versäumten Fristen unserem sonstigen Rechtsleben nicht fern ist, fehlte sie gerade im Patentgesetz. Eine solche Vorschrift würde auch im Frieden manche Härte mildern können, ohne daß die gewiß im öffentlichen Interesse liegende Ordnung in der Patentrolle und Übersichtlichkeit der tatsächlichen Rechtsverhältnisse darunter zu leiden hätte. [A. 27.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1916.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung von S. 140.)

Was die Verwendung der Cumaronharze anbelangt, so betont Mh.¹⁰¹⁾, daß sie auch nur für „Kriegsanstriche“ brauchbar seien. Manche lösen sich glatt und dauernd in Benzin, andere nur in Benzol und Solventnaphta. Die weichen Cumaronharze werden zweckmäßig mit Kopal oder Bernstein bei nicht zu hoher Temperatur gemischt. Ein Verkochen, wie bei den echten Kopallacken, ist unmöglich, weil sich dabei beträchtliche Mengen Cumaronharz verflüchtigen würden. Harte Cumaronharze können mit einer öligen Komponente zu lackartigen Produkten verarbeitet werden; am besten ist Leinöl; Trane u. dgl. geben nur Schmierer. — Krumharr¹⁰²⁾ erklärt die Cumaronharze für ein ausgezeichnetes Streckungsmittel; mit Zusatz von Leinöl, Linoxyn, Kopallack liefern sie sehr brauchbare Fabrikate, wenn sie auch später bei wirklicher Qualitätsware wieder ausscheiden werden. Das beste Lösungsmittel ist Solventnaphta I, Siedepunkt 120–160°, auch II, Siedepunkt 130–180°, mit stärkerem Geruch, ist noch brauchbar. Aber Standöl gibt mit diesen Lösungsmitteln verhältnismäßig dickere Lösungen als ein zähflüssiges Cumaronharz. Wichtig ist die Transparenz; ein dunkles, aber transparentes Harz kann eine hellere Lösung liefern als ein helles Harz mit dunkleren Anteilen. Auch dicken manche Sorten, trotz der chemischen Indifferenz, mit Farben ein. — Über die Herstellung von Zelluloid- bzw. Zaponlacken schrieb aus-

führlieh O. Prager¹⁰³⁾, die betreffenden Patente hat M. Schall¹⁰⁴⁾ zusammengestellt, ebenso die patentierten Verfahren zur Gewinnung von Lederlacken¹⁰⁵⁾.

Trockenprozeß.

C. L. Schumann²³⁾ fand, daß polymerisiertes Holzöl beim Einblasen von Luft nur wenig Sauerstoff aufnimmt und vermutet, daß die infolge Polymerisation verschwundenen Doppelbindungen mehr zur Autoxydation geneigt waren als die übrig gebliebenen. (In dem nicht polymerisierten Anteil hat sich der Ölsäuregehalt stark angereichert. D. Ref.) In Übereinstimmung hiermit fand er ferner, daß das dimolekulare Glycerid der α -Elaeostearinsäure (s. früher) in dünner Schicht nur sehr langsam trocknet, aber einen sehr widerstandsfähigen Film liefert und nicht weiß wird. Das Weißwerden beim Trocknen des gewöhnlichen Holzöls erklärt er durch die Entstehung von β -Elaeostearinsäure.

Über das Verhalten des Cumaronharzes beim Trocknen der Anstriche macht Krumharr¹⁰²⁾ folgende Mitteilungen. Das Paracumaron ist wohl einer weiteren Polymerisation fähig, nimmt aber keinen Sauerstoff auf. Dagegen ist das Parainden fähig, in dünner Schicht Sauerstoff aufzunehmen und zu einem festen Körper zu verharzen. Gleichzeitig verdunsten die noch vorhandenen Schwerbenzolbestandteile, und die Gesamtheit dieser Vorgänge sieht wie ein richtiger Trockenprozeß aus. Der Film des Paraindens ist klebfrei, während der des Paracumarons nachklebt, sich aber im Lauf der Zeit weiter verfestigt.

Die Fehler, welche der Film eines Lackanstrichs zeigen kann, werden durch G. Scott¹⁰⁶⁾ folgendermaßen charakterisiert. Das Ausblühen wird veranlaßt durch Feuchtigkeit, eine zu kalte Streichfläche, Anwesenheit von Zinkresinat oder zu kurzes Lagern der Lacke. Wie der Wein, so wird auch der Lack erst durch das Lagern gebrauchsfertig. Abblättern oder Fleckigwerden kann als Ursache haben: einen saugenden Untergrund, zu viel Verdünnungsmittel, zu kalte oder zu feuchte Streichfläche, Einwirkung schädlicher Gase oder Dämpfe, bei Holzöllacken zu geringes Erhitzen des Holzöls. Das letztere Moment kann auch eine Hautbildung veranlassen, als weitere Ursachen kommen hierfür in Betracht: Verwendung von Rohharz oder von zu viel Trockenstoff. Wenn infolge ungenügender Erhitzung bei Herstellung des Lacks Öl und Harz nicht richtig verbunden sind, so fließt er nicht richtig aus dem Pinsel und trocknet streifig oder strähnig. Der Film kann Luftbläschen, „Tränen“, aufweisen, besonders Lacke, welche Erdölprodukte enthalten, zeigen diesen Übelstand. Zu wenig Verdünnungsmittel, also zu viel Harz und Trockenstoff, kann das Treiben des Lacks veranlassen. Runzeln des Films rühren von einem zu hohen Leinölgehalt her. Ein Lack „schwitzt“, wenn der Film nach dem Abreiben mit Bimsstein wieder glänzend ausschlägt. „Poren“, d. h. kleine Löcher, kann der Film zeigen, wenn der Lack zu stark geführt wurde.

Fettreduktion.

Der Streit Erdmann-Normann (1915) ist zu einem gewissen, wenn auch vielleicht nicht endgültigen Abschluß gelangt. Theoretisch blieb Normann Seger, denn sein Satz: Keine Fethärtung ohne freies Metall! darf heute als bewiesen angesehen werden. Auf der anderen Seite erhielt aber Erdmann bzw. die Gesellschaft Ölverwertung, G. m. b. H. in Magdeburg ein Patent¹⁰⁷⁾ mit folgendem Anspruch: Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden aus den entsprechenden ungesättigten Verbindungen durch Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß als Wasserstoffüberträger ein fein verteiltes Metall-oxyd verwendet wird.

W. Normann¹⁰⁸⁾ wandte sich zunächst gegen Siegmund und Suida (1915). Die von ihnen untersuchten gebrauchten Katalysatoren enthielten viel organische Substanz, welche die Leitfähigkeit des gleichzeitig vorhandenen metallischen Nickels stark herabdrückt. Siegmund und Suida selbst gaben für ein Gemisch, das mindestens 50% Nickelmetall enthielt, eine „geringe Leitfähigkeit“ an. Auch die spezifischen Gewichte seien ohne Beweiskraft,

¹⁰³⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 263–264, 286–287, 331–332; Angew. Chem. 29, II, 326 [1916].)

¹⁰⁴⁾ Kunststoffe 6, 113; Angew. Chem. 29, II, 445 [1916].)

¹⁰⁵⁾ Kunststoffe 6, 157; Angew. Chem. 29, II, 445 [1916].)

¹⁰⁶⁾ Ref. Farben-Ztg. 21, 940 [1916].)

¹⁰⁷⁾ D. R. P. 292 649 vom 17./3. 1911; Angew. Chem. 29, II, 324 [1916].)

¹⁰⁸⁾ Chem.-Ztg. 40, 381; Angew. Chem. 29, II, 324 [1916].)

¹⁰¹⁾ Farben Ztg. 21, 1011; Angew. Chem. 29, II, 487 [1916].)

¹⁰²⁾ Farben-Ztg. 21, 1086; Angew. Chem. 29, II, 487 [1916].)

Ni₂O₃ hat 4,8, NiO 6,4—6,7 und Ni 8,6—8,8, der Wert für das hypothetische Suboxyd müßte demnach zwischen 6,4 und 8,6 liegen, aber alle angeführten Zahlen liegen wesentlich tiefer. 100 g synthetisch dargestelltes, reines, neutrales Triolein wurden mit 1 g reinen Nickeloxys bei 250° gehärtet. Schon nach wenigen Minuten gab das Produkt bei 50° die Carbonylreaktion, und als die Härtung bis zur Jodzahl 37 und dem Schmelzpunkt 54° fortgeführt wurde, zeigte der gebrauchte Katalysator deutliche Leitfähigkeit. Sowohl Siegmund und Suida wie Erdmann geben die Bildung metallischen Nickels zu, aber nur in geringer Menge. Daß aber auch eine geringe Menge genügt, wurde durch einen Härtungsversuch mit Sesamöl gezeigt. Die Menge des Katalysators betrug 1% des Öls und sein Gehalt an Ni nur 0,8%, also 0,008% des Öls. Trotzdem führte die Härtung bei 180° schon in 2 Stunden bis zum Schmelzpunkt 41°. Wenn aber die Gegenwart metallischen Nickels bewiesen, die Existenz des Nickelsuboxyds dagegen unbewiesen ist, so ist es unlogisch, dem letzteren die katalytische Wirkung zuzuschreiben. Auch die Behauptung Erdmanns, das Normannsches Patent habe jahrelang ein papiernes Dasein gefristet, wies Normann zurück. Das Patent sei im Gegenteil sehr lebendig und schon im Jahre 1908 derart entwickelt gewesen, daß später nach dem Verfahren Millionen von Zentnern Öl gehärtet werden konnten. Es habe nur zu Anfang an einem brauchbaren Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff gefehlt. Auch die Behauptung Erdmanns, der Nickel-Kieselgur-Katalysator sei eine Erfindung E. C. Kayzers, sei unrichtig, der Erfinder sei vielmehr R. E. Markel. Aber man könne das Kieselgur auch durch andere Träger ersetzen und auch ohne jeden Träger härten. — In einer weiteren Arbeit¹⁰⁹⁾ kam Normann zu folgenden Schlüssen: Mit metallischem Nickel ohne Träger ist die Ölhärtung, auch technisch, sehr wohl ausführbar. Es gibt Oxyde, aus denen bei der Hydrierung ein Metall entsteht, welches an katalytischer Wirksamkeit dem Oxydkatalysator unterlegen ist. Unter allen denjenigen Arbeitsbedingungen aber, welche für die Technik in Betracht kommen, zeigt sich der Metallkatalysator regelmäßig als der wirksamere. Metallkatalysatoren auf Trägern sind den Oxydkatalysatoren mit oder ohne Träger überlegen. Die vielfach verbreiteten Ansichten über die Empfindlichkeit des Metallkatalysators gegenüber Verunreinigungen sind teils übertrieben, teils unzutreffend. — Nachdem W. Siegmund¹¹⁰⁾ nochmals die Behauptung vertreten hatte, die Reduktion des Nickeloxys bei der Fetthärtung bleibe beim Nickelsuboxyd stehen, wandte sich Normann¹¹¹⁾ erneut gegen ihn. Siegmund selbst fand bei der Analyse eines gebrauchten Katalysators 97,1% Ni und 2,9% O. Dieser Katalysator muß unbedingt Nickelmetall enthalten haben. Ferner gab Siegmund selbst an, daß Nickel, das dem Nickeloxyd-Katalysator zugesetzt wurde, im gebrauchten Katalysator nicht mehr nachweisbar war, seine Methoden können also nicht zuverlässig sein. Vielmehr gilt stets: Keine Fetthärtung ohne freies Metall!

G. Frerichs¹¹²⁾ stellte sich auf Grund einer umfangreichen Arbeit vollkommen auf die Seite Normanns. Die Behauptung Erdmanns, das Öl verhindere die völlige Reduktion des Nickeloxys, ist falsch, vielmehr entsteht auch im Öl metallisches Nickel. Sowohl das Nickelsuboxyd als seine Hydrure (1915) sind hypothetisch, vielmehr darf als erwiesen gelten, daß lediglich das Metall die Katalyse bewirkt. — Auch J. v. Bertalan¹¹³⁾ erklärt metallisches Nickel, frisch aus dem Oxyd reduziert, für einen besseren Katalysator als Nickeloxyd. Die allmähliche Erschöpfung der Katalysatoren schreibt er einem Verlust an Elektronen zu, auch die verschiedene katalytische Wirkung verschiedener Metalle lasse sich durch die Elektronentheorie erklären. — Ebenso erhielt C. Hamburger¹¹⁴⁾ bei der Ölhärtung mit Nickel bessere Resultate als mit Nickeloxyd. Beim Molybdän, Wolfram, Thorium, Uran, Zirkon, Titan, Vanadium, Mangan fand er keine katalytische Wirkung.

Es war die Behauptung aufgestellt worden, daß bei der Fetthärtung auch Fettsäureanhydride und Lactone entstehen. Nach Normann und Hugel¹¹⁵⁾ ist dies aber nicht der Fall. — Jurgens und Meigen¹¹⁶⁾ kamen bei Härtungs-

versuchen mit Oxyfettsäuren bzw. mit Ricinolsäure und Rizinusöl zu folgenden Resultaten: Bei der Hydrierung des Rizinusöls mit Nickelkatalysator unterhalb 200° wird im wesentlichen nur die Doppelbindung abgesättigt, oberhalb dieser Temperatur wird auch die Hydroxylgruppe reduziert, sogar oft noch schneller als die Doppelbindung. Die Ricinolsäure selbst wird bei niedriger Temperatur nur wenig angegriffen, bei höherer wird auch bei ihr vorzugsweise die Hydroxylgruppe reduziert. Bei Verwendung von Nickeloxys als Katalysator wird die Hydroxylgruppe erheblich schneller reduziert als die Doppelbindung. — H. J. Backer¹¹⁸⁾ konstatierte, daß bei der Härtung der Fette die Säurezahl zu —, der Brechungsindex abnimmt. Eine Ausnahme macht das Rizinusöl, dessen Brechungsindex bei der Härtung zunimmt, weil hier auch die Hydroxylgruppe reduziert wird. Gehärtete Fette zeigen oft einen doppelten Schmelzpunkt, z. B. gehärtetes Rizinusöl 43 und 67,5°.

C. Kelber¹¹⁷⁾ betont auf Grund seiner Hydrierungsversuche, die sich allerdings auf Fette und Fettsäuren nicht erstreckten, die Wichtigkeit eines Trägers für den Katalysator. Nickelmetall, bei 450° im Wasserstoffstrom gewonnen, hatte nur eine minimale katalytische Wirkung. Verteilt man aber basisches Nickelcarbonat vor der Reduktion auf Infusorienerde, Floridaerde, Blutkohle od. gl., so ist die katalytische Kraft des so erhaltenen Nickels eine hervorragende. Auch ist der so erhaltene Katalysator gegen Katalysatorgifte, z. B. Cyankalium, Blausäure, Schwefelwasserstoff ungemein widerstandsfähiger als der ohne Träger reduzierte. Andererseits ist ein ohne Träger bei 310° reduzierter Katalysator widerstandsfähiger als ein bei 450° reduzierter. Kelber vermutet daher, daß bei letzterer Temperatur einzelne Teilchen der Katalysatoroberfläche in der Art verändert werden, daß sie keinen Wasserstoff mehr zu übertragen vermögen und daß diese Veränderung durch den Träger hintangehalten wird.

F. H. van Leent¹¹⁸⁾ fand bei der Untersuchung gehärteter Trane, daß die Clupanodonsäure bei der Hydrierung keine reine Stearinsäure liefert, sowie daß in manchen Fällen auch die Stearine bei der Härtung angegriffen werden; z. B. wurde aus dem Candelit so wenig Cholestearinacetat erhalten, daß eine Schmelzpunktbestimmung unmöglich war (vgl. Marcusson und Meyerheim, 1914). Auch der Befund von Klimont und Mayer (1914), daß die gehärteten Trane hochschmelzende Glyceride enthalten, welche aus der Acetonlösung auskristallisieren, wurde bestätigt gefunden. Die kolorimetrische Nickelbestimmung mittels Dimethylglyoxim ergab für Linolit 4, Talgol 3, Candelit 1 und gehärtetes Bauwollsamöl 0,045 mg Ni auf 1 kg.

Gegenüber Bosshard und Fischli (1915) bemerkt H. Schönfeld¹¹⁹⁾, daß Nickelborat allerdings durch Ölsäure zersetzt werde, nicht aber durch Neutralfette. Vielmehr lassen sich die letzteren bei 170—180° in Gegenwart des Salzes NiB₂O₄ glatt härten, und die Härtungsprodukte enthalten weniger Nickel als die in Gegenwart von Nickel oder Nickeloxys gehärteten Fette.

Pekelharing und Schut¹²⁰⁾ fütterten Hunde, Ratten und Mäuse mit gehärteten Fetten und konstatierten eine gute Ausnutzung ohne jede Schädigung. Aber im Gemisch mit weichen Fetten war die Ausnutzung eine noch bessere. (Es liegen schon analoge Versuche am Menschen vor, vgl. K. B. Lehmann, 1914).

Mannich und Thiele¹²¹⁾ führten Fetthärtungsversuche bei 100° mit Palladium als Katalysator und Tierkohle als Katalysatorträger aus. Die Hydrierung wurde bis zur Jodzahl 0,0 bis 1,2 getrieben, und die Produkte wurden eingehend analytisch untersucht. Die Geschwindigkeit der Hydrierung war in hohem Grade von der Reinheit des Öles abhängig, besonders glatt verlief sie beim Erdnußöl. Die völlig hydrierten Fette sind harte, spröde, pulverisierbare Massen von mikrokristallinischer Struktur und weißer bis gelber Farbe. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 63 und 72°; 10—20 unterhalb desselben ist ein zweiter Schmelzpunkt zumeist nur angedeutet, nur beim gehärteten Schweinefett ist er scharf zu beobachten (vgl. o. Backer).

¹⁰⁹⁾ Chem.-Ztg. 40, 757; Angew. Chem. 29, II, 504 [1916].)

¹¹⁰⁾ Österr. Chem.-Ztg. 19, 88; Angew. Chem. 29, II, 402 [1916].)

¹¹¹⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 804 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18 [1917].

¹¹²⁾ Arch. Pharm. 253, 512—560, 561—573; Seifensieder-Ztg. 43, 782; Angew. Chem. 29, II, 231 [1916] u. 30, II, 18 [1917].

¹¹³⁾ Chem.-Ztg. 40, 930 [1916].

¹¹⁴⁾ Chem. Weekbl. 13, 2—13 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 592.

¹¹⁵⁾ Chem. Umschau 23, 99—102, 116—120 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 34 [1917].

¹¹⁸⁾ Chem. Weekbl. 13, 954—967 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 703.

¹¹⁷⁾ Ber. 49, 55, 1868; Angew. Chem. 29, II, 246 [1916].

¹¹⁸⁾ Chem. Weekbl. 13, 712—755 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 526.

¹¹⁹⁾ Angew. Chem. 29, I, 39 [1916].

¹²⁰⁾ Pharm. Weekbl. 53, 769—785 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 508.

¹²¹⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26, 36—48 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 812.

J. Klimont¹²²⁾ beschrieb an Hand von 15 Abbildungen die technische Apparatur beim Fetthärtungsprozeß. — Aus einem Vortrag: Das Problem der Fetthärtung von B. M. Margosches¹²³⁾ mag folgendes angeführt sein. Die erste Fetthärtungsanlage auf dem europäischen Kontinent war nicht diejenige der Ölwerke Germania in Emmerich (1912), sondern diejenige der G. Schicht A.-G. in Aussig a. E. (1911). In Deutschland wurden etwa 25 Härtungsverfahren patentiert, etwa 40 wurden ohne Erfolg zum Patent angemeldet. — Alle diese Patente und Patentanmeldungen hat Margosches¹²⁴⁾ dann noch ausführlicher aus dem Reichsanzeiger zusammengestellt. — Für das Jahr 1916 sind in Deutschland nur 1 Patenterteilung und 2 Patentanmeldungen zu registrieren. Van Eldik Thieme und Geitel¹²⁵⁾ ließen sich die Herstellung eines Katalysators schützen, welcher durch gemeinsames Erhitzen von Nickelnitrat mit einem organischen Nickelsalz gewonnen wird. — W. Fuchs¹²⁶⁾ behandelt zur Gewinnung seines Katalysators ein anorganisches Nickelsalz unter einer Ölschicht in der Wärme mit reduzierendem Gas. — Die Ölwerke Germania, G. m. b. H. in Emmerich¹²⁷⁾ haben das Silicium als Katalysator zum Patent angemeldet. — Ein österreichisches Patent¹²⁸⁾ erhielt die G. Schicht A.-G. in Aussig a. E. auf die Herstellung eines Katalysators durch Tränken von Kieselgur mit Nickelkohlenoxyd und nachherige Reduktion.

Die bekannte Fetthärtungsfabrik De-No-Fa in Fredrikstad teilte mit, daß sie den Betrieb einstellen mußte, weil ihr die Engländer schon von Oktober 1915 an die Zufuhr von Walfischtran unterbanden. Sie führt dies auf Konkurrenzmanöver der englischen Firma Lever Brothers, Port Sunlight, zurück. — Aus Italien wird berichtet, daß schon vor Kriegsausbruch verschiedene Fetthärtungsanlagen im Bau waren, daß sie aber aus Mangel an Maschinen den Betrieb bis jetzt nicht eröffnen konnten. — In Dalny (Südmandschurei) soll eine Fabrik zur Härtung von Sojabohnenöl mit 1 Mill. Yen Kapital gegründet worden sein.

Sulfonierte Öle u. dgl.

Wie früher (1915) das Rizinusöl, so hat nunmehr F. Erban¹²⁹⁾ die freie Rizinusölsäure mit 15, 25 bzw. 35% Schwefelsäure sulfoniert und die erhaltenen Produkte einer eingehenden analytischen Untersuchung unterzogen. Nur im dritten Fall wurde annähernd ebenso viel Schwefelsäure organisch gebunden wie beim Neutralfett, im ersten und zweiten nur etwa halb so viel.

A. Schmitz¹³⁰⁾ sulfoniert anstatt Rizinusöl ein Gemisch von Rizinusöl und Oxyricinolsäure (aus Ricinolsäure durch Sulfonieren und Erhitzen des gewaschenen Produktes bis zur Abspaltung der Sulfogruppe). Die so erhaltenen, türkischrotölartigen Produkte sollen gegen kalkhaltiges Wasser vollkommen beständig sein.

Über die Ursachen dieser Kalkbeständigkeit, welche besonders auch die Monopolseife zeigt, verdanken wir H. Pomeranz¹³¹⁾ wertvolle Mitteilungen. Demnach ist die Erklärung, daß in solchen Fällen das Kalk- und Magnesiumsalz der Ricinolschwefelsäure, $C_{17}H_{33}(OSO_3H)(COOH)$, wieder zersetzt werde und in Lösung gehe, nicht richtig. Das Kalksalz ist zwar in Wasser unlöslich, löst sich aber in gewisser Menge in einem Überschuß des Natronsalzes wie auch gewöhnlicher fettsaurer Alkalisalze. Bei Gegenwart von viel Kalk scheidet sich dieses Kalksalz aus, aber nicht in körniger Form, sondern in Form einer feinen Emulsion, welche sich nicht auf der Faser ablagert. Das Magnesiumsalz der Ricinolschwefelsäure ist in Wasser löslich, aber ein Gemisch von sulfoniertem und nicht sulfoniertem ricinolsaurem Natron wird durch Magnesiumlösung vollkommen gefällt. Die „Säurebeständigkeit“

mancher Türkischrotöle beruht auf folgenden Tatsachen. Die Ricinolschwefelsäure ist schon in Wasser löslich, wenn sie nur zu $\frac{1}{4}$ mit Alkali neutralisiert ist. Sie bleibt daher in Gegenwart von ganz verdünnten Mineralsäuren und von organischen Säuren gelöst und wird erst durch starke Mineralsäuren entweder für sich oder in Form eines sauren Natronsalzes ausgeschieden.

R. Kobert¹³²⁾ hat gefunden, daß die Türkischrotöle ähnlich wie die Saponine lösend auf die roten Blutkörperchen wirken. Er glaubt, dies zu ihrer biologischen Bewertung, besonders für die Zwecke der Lederindustrie, benutzen zu können.

Fettspaltung.

Anderson und Brown¹³³⁾ haben Versuche über die Geschwindigkeit der Verseifung von Ölen und Fetten angestellt. Die erhaltenen Resultate sprechen für einen bimolekularen Verlauf der Reaktion, d. h. für eine stufenweise Fettspaltung. Die Verseifungsgeschwindigkeit der verschiedenen Glyceride war annähernd gleich, dagegen war das Lösungsmittel von großem Einfluß: in Amylalkohol (0,814) war die Verseifungsgeschwindigkeit etwa doppelt so groß wie in Äthylalkohol (0,8171), in letzterem etwa zehnmal so groß wie in Methylalkohol (0,8100). Zusatz von 1% Wasser zu diesem Äthylalkohol steigerte die Verseifungsgeschwindigkeit um etwa 4%.

Eine interessante Diskussion über die Vor- und Nachteile der verschiedenen technischen Spaltverfahren entspann sich in der Seifensiederzeitung. Zubier¹³⁴⁾ behauptete, daß unter den besonderen Verhältnissen des Krieges die Betriebe mit dem Krebitzverfahren im Vorteil seien, weil der Kalk auf die dunklen und unreinen Abfallfette günstig einwirke. Die Seifen aus Autoklavenfettsäuren dunkeln an der Oberfläche nach, ebenso diejenigen aus Twitchellfettsäuren. Außerdem zeigen die letzteren Seifen einen scharfen Geruch, und durch die Bildung von Polyglycerinen treten beim Twitchellverfahren Glycerinverluste ein. — Alles dies bestritten Sudfeldt u. Co.¹³⁵⁾; vielmehr habe dieses Verfahren sogar während des Krieges eine weitere Verbreitung und durch den Kontaktpalter (1915) eine Vervollkommenung erfahren. — Zubier¹³⁶⁾ blieb dabei, daß die Twitchellsplattung manchmal trotz guter Vorreinigung der Fette dunkle Fettsäuren liefere, daß die Twitchellseifen bezüglich des Geruchs den Autoklavenseifen nachstehen, und daß die Verteuerung bei der Glycerindestillation im Falle der Autoklaven-spaltung (das Maisöls) nur etwa $\frac{2}{3}$ so stark sei als im Falle der Twitchellsplattung. — Zubier wurde unterstützt durch A. D.¹³⁷⁾, welcher bemerkte, daß bei der Twitchellsplattung die Vorreinigung der Fette manchmal mehr koste, als das Glycerin einbringe, und ferner durch C. W. A.¹³⁸⁾, nach dessen Ansicht die Autoklavensplattung für größere und mittlere Betriebe das einzig Richtige ist. Die höheren Anlagekosten werden dadurch ausgeglichen, daß ein Autoklav doppelt solange hält wie eine Bottichanlage, und daß der Kupferwert eines ausgeschalteten Autoklaven immer noch 20% des Anschaffungswertes beträgt. Die Kosten der Reagenzien, sowie die Qualität der Glycerinwässer sind in beiden Fällen etwa gleich, dagegen sind beim Autoklaven die Auslagen für Kohlen niedriger, und der Spaltungsgrad ist einige Prozente höher. Für Fabriken, welche vorwiegend Toiletteseifen herstellen, ist das Krebitzverfahren allen anderen vorzuziehen. — C. H. Keutgen¹³⁹⁾, ein bekannter Fachmann auf diesem Gebiete, äußerte sich folgendermaßen. Bei der Twitchellsplattung entstehen nicht mehr Polyglycerine als bei der Autoklavensplattung, auch enthält das Twitchellglycerin nicht mehr Asche und liefert bei der Destillation nicht mehr teerigen Rückstand als das Autoklavenglycerin. Voraussetzung ist allerdings, daß das Glycerinwasser gut gereinigt wird, besonders müssen die Naphthalinsulfosäuren vollständig entfernt werden. Mit beiden Verfahren lassen sich einwandfreie Seifen erzielen, die allerdings bezüglich der Griffigkeit den Seifen aus Neutralfetten etwas nachstehen. Beide Verfahren haben ihre Besonderheiten, für Tran z. B. eignet sich der Autoklav, für Palmkernöl die Methode Twitchell besser.

(Fortsetzung folgt.)

¹²²⁾ Chem. Apparatur 3, 25—29, 39—42; Angew. Chem. 29, II, 231 [1916].

¹²³⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 763 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18 [1917].

¹²⁴⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 880—882, 898—900, 951—955 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18 [1917].

¹²⁵⁾ D. R. P. 292 894; Angew. Chem. 29, II, 371 [1916].

¹²⁶⁾ D. R. P.-Anm. F 36 482, Kl. 12g.

¹²⁷⁾ D. R. P.-Anm. O 9264, Kl. 12o.

¹²⁸⁾ Österr. Pat. 70 771.

¹²⁹⁾ Seifenfabrikant 36, 86—88, 108—110, 309—310, 327, 342—344; Angew. Chem. 29, II, 331, 270 [1916].

¹³⁰⁾ D. R. P. 290 185; Angew. Chem. 29, II, 114 [1916].

¹³¹⁾ Monatsschr. f. Text.-Ind. 31, 33—34 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 232 [1916].

¹³²⁾ Collegium 1916, 261; Angew. Chem. 29, II, 505 [1916].

¹³³⁾ J. Phys. Chemistry 20, 195—213 [1916]; Seifensieder-Ztg. 43, 498 [1916].

¹³⁴⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 71—73 [1916].

¹³⁵⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 171, 240 [1916].

¹³⁶⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 284, 368 [1916].

¹³⁷⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 285 [1916].

¹³⁸⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 308 [1916].

¹³⁹⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 240, 330 [1916].