

A

Die Art der Gestalt ist bestimmt.

Eisenkiesabbrände	glatte Stücke	5 ccm
Schwerspat	" "	7 "
Gips	" "	14 "
Chromgelb	Nadelkristalle	22 "
Stahlblau	Flocken	32 "
Ruß	"	130 "

B

Chromgelb	Nadelkristalle	10 ccm
Chromorange	"	10 "
Quarz	glatte Stücke	15,5 "
Casseler Braungroßstücke	"	25 "

Bei den mit A bezeichneten Reihen ist die bestehende Gesetzmäßigkeit nur eine scheinbare. Die Methode des „Schüttvolumens“ gibt nur dort vergleichbare Resultate, wo die Faktoren spezifisches Gewicht und Gestalt ausgeschaltet sind, d. h. dort, wo dieselbe Strichfarbe oder derselbe Farbträger mit verschiedenem Feinheitsgrad verglichen wird. Das spezifische Gewicht bleibt dann dasselbe, ebenso die Art der Gestalt; nur die Zerkleinerung ist eine andere. Dafür lassen sich beliebig viel Beweise erbringen:

	Tz	Vol.		Tz	Vol.
Mennige . . . . .	5,2	5 ccm	Chromorange . . .	30,4	7 ccm
" . . . . .	27	7 "	" . . . . .	102	10 "
" . . . . .	?	9 "	" . . . . .	231	13 "
			" . . . . .	302	14 "
	Tz	Vol.		Tz	Vol.
Chromgelb, citron .	230	10 ccm	Zinkgelb, gekoll.	226	21 ccm
" . . . . .	289	17 "	" 1 x gem. .	280	24 "
" . . . . .	376	20 "	" 2 x gem. .	370	35 "
" . . . . .	384	22 "			
	Tz	Vol.		Tz	Vol.
Bleiweiß . . . . .	53	6,5 ccm	Ocker 2 x gem. .	198	15 ccm
" . . . . .	120	8 "	" 5 x . . . . .	?	18 "
" . . . . .	173	12 "	" 9 x . . . . .	?	22 "
			usw.		

Die Abhängigkeit der Mischkraft trockener Farben von der Korngröße stellte ich folgendermaßen fest. Der Einfachheit halber benutzte ich weiße bzw. farblose Farbträger und Ultramarinblau. Zur Erreichung derselben Farbstärke der Mischungen brauchte ich auf

	Tz		
10 g Schwerspat	18,4	0,75 g Ultramarinblau	
10 g Leichtspat	10,9	1,0	"
10 g Quarz	13	1,0	"
10 g Kaolin	203	2,273	"

Die erhaltene hellblaue Farbe enthält die weißen und blauen Teilchen gleichmäßig gemischt. Das Auge kann die einzelnen Teilchen nicht unterscheiden, aber es wirkt auf das Auge der obere Teil der Oberfläche der Teilchen. Es bleibt sich nun gleich, ob ich die Teilchen als Kugeln, Würfel usw. berechne. Den Feinheitsgrad des Ultramarinblaus brauche ich nicht zu kennen, denn es verhält sich Oberfläche . 10 g Schwerspat: Oberfläche . 0,75 g Ultramarin = Oberfläche . 10 g Leichtspat: Oberfläche . 1 g Ultramarin; folglich kann ich den Faktor „Oberfläche“ Ultramarinblau auf beiden Seiten der Gleichung streichen. Es ergibt sich also Oberfl. 10 g Schwerspat = Oberfl. 10 g Leichtspat . 0,75 g Ultramarin . 1 g Ultramarin

Nehme ich die Teilchen z. B. als Würfel an und berechne ihre halbe Oberfläche, auch die der verbrauchten Ultramarinblau-Teilchen, so erhalte ich folgende Verhältniszahlen:

4,53	Oberfläche Schwerspat: 1	Oberfläche Ultramarinblau
4,5	Leichtspat : 1	" "
4,3	Quarz : 1	" "
5,2	Kaolin : 1	" "

Diese Verhältniszahlen stimmen bei der groben angewandten Mischmethode gut überein und gestatten den Schluß, daß die Mischkraft der Farben von ihrer Oberflächengröße, mithin ihrer Teilchenzahl oder Korngröße abhängt.

Ist die Teilchenzahl eines Körpers z. B. Schwerspat bestimmt, so liegt es nahe, die einfache Mischmethode zu benutzen, um von

fremden Körpern mittels der von mir aufgestellten Formel<sup>2)</sup>:  $Tz \cdot 10^3 = \frac{F^3 \cdot q \cdot m \cdot s^3}{K \cdot g^3}$  die Teilchenzahl zu bestimmen. Durchgeführte Berechnungen ergaben aber, daß die Mischmethode zu grob ist (10% geben kaum einen Einfluß auf die Nüance), daß kleine Fehler bei der Berechnung einen zu großen Ausschlag ergeben. Immerhin erhielt ich bei einigen Mischungen gute Übereinstimmung mit der bestimmten Teilchenzahl. [A. 37.]

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1916.

Von Dr. W. Fahrion.

(Fortsetzung von S. 144.)

Nach einer Mitteilung von K. Löffl<sup>140)</sup> verlief die Spaltung eines mittels Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen Extraktionsfettes im Autoklaven dreimal so rasch wie diejenige des selben, aber mittels Benz in gewonnenen Fettes. Er vermutet im ersten Falle chlorierte Fettsäuren als Ursache.

Barbe, de Paoli und Garrelli<sup>141)</sup> wollen bei der Autoklavenpaltung die Magnesia und das Zinkoxyd durch Ammoniak ersetzen. Die Menge soll 0,4—0,7% des Fettansatzes betragen, eine Verseifung soll nicht eintreten, Fettsäuren und Glycerinwasser sollen sich leicht trennen lassen.

Eine interessante Methode der reinen Wasserspaltung röhrt von C. Böhm<sup>142)</sup> her. Der Spaltraum wird mit dem Fett-Wassergemisch vollkommen angefüllt, letzteres durch ein Rührwerk in inniger Emulsion erhalten und in der Art auf über 200° erhitzt, daß sich Wasserdampf überhaupt nicht entwickeln kann.

### Glycerin.

Auf einen ausführlichen Aufsatz: Das Eindampfen des Glycerinwassers im Vakuum von C. H. Keutgen<sup>143)</sup> sei verwiesen. — Nach demselben Vf.<sup>139)</sup> ist die Verteilung bei der Glycerindestillation wahrscheinlich auf Oxyfettsäuren zurückzuführen, welche sich aus Fettsäuren mit hoher Jodzahl gebildet haben. — Nach Normann und Hugel<sup>144)</sup> findet bei der Fettährtung und bei der nachfolgenden sorgfältigen Filtration eine so weitgehende Reinigung der Fette statt, daß die Glycerinwasser bedeutend heller und reiner sind als bei natürlichen Fetten. Eine vermehrte Glycerinproduktion hat der Krieg in Holland bewirkt. Die Anzahl der Fabriken ist 10, sie verarbeiten auch viel eingeführtes Rohglycerin auf Reinglycerin. Außerdem liefert England Öle, Fette und Soda zur Seifenfabrikation, verlangt aber die entsprechenden Glycerinmengen zurück. — Eine große Glycerinfabrik ist mit Unterstützung der japanischen Regierung in Kobe eröffnet worden.

Neuberg und Mandel<sup>145)</sup> weisen kleine Mengen Glycerin, bis herab zu 0,3 mg, in der Weise nach, daß sie es durch Natriumhypochlorit zu Glycerose oxydieren, welche beim Kochen mit Salzsäure und Orcin eine violette bis grünblaue Färbung gibt. — Einen Fortschritt bedeutet die von H. Bull<sup>146)</sup> ausgearbeitete Methode zur quantitativen Glycerinbestimmung in fetten Ölen. Aus der Petrolätherlösung werden zuerst die freien Fettsäuren durch Glycerinkalilauge, dann das Glycerin durch Natriumalkoholat als Natriumglycerat,  $CH_2OH \cdot CHONa \cdot CH_2OH$ , gefällt. — Große Schwierigkeiten macht die Glycerinbestimmung im Linoxyn. Nach Th. M.<sup>147)</sup> geben die verschiedenen Methoden ganz verschiedene Resultate, weil eben außer Glycerin noch andere oxydierbare und acetylierbare Substanzen vorhanden sind. Indessen hält er die nach der Acetinmethode gefundenen Resultate, in einem Falle 4,65—4,90%.

<sup>2)</sup> Kolloid-Z. 19, 3, 131 [1916].

<sup>140)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 233 [1916].

<sup>141)</sup> Franz. Pat. 476 471.

<sup>142)</sup> D. R. P. 292 496; Angew. Chem. 29, II, 371 [1916].

<sup>143)</sup> Seifenfabrikant 36, 409—411, 428—430, 442—445; Angew. Chem. 29, II, 404 [1916].

<sup>144)</sup> Chem. Umschau 23, 45; Angew. Chem. 29, II, 371 [1916].

<sup>145)</sup> Z. Ver. D. Zucker-Ind. 1916, 4—8; Angew. Chem. 29, II, 251 [1916].

<sup>146)</sup> Chem. Ztg. 40, 690 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 514 [1916].

<sup>147)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 956 [1916].

für die richtigsten. — F. F r i t z<sup>148)</sup> entfernt aus der sauren wässrigen Lösung die Oxsäuren möglichst vollständig, dampft sie alsdann mit Bariumcarbonat zur Trockene ein, entzieht dem Rückstand das Rohglycerin durch Äther-Alkohol und bestimmt das Rein-glycerin nach der Acetinmethode. — N o r m a n n u n d H u g e<sup>149)</sup> finden, daß zur G l y c e r i n b e s t i m m u n g i n g e h ä r t e t e n F e t t e n die Berechnung aus der Esterzahl im allgemeinen zulässig ist. Die Bichromatmethode in der Abänderung von S t c i n f e l s gibt Resultate, welche mit den berechneten sehr gut übereinstimmen. Auch die Methode W i l l s t ä t t e r - M a d i n a v e i t a (1912) gibt befriedigende Resultate, es empfiehlt sich aber, eine stärkere Jodwasserstoffsäure (1,96) anzuwenden. Dagegen sind die nach der Acetinmethode erhaltenen Resultate um 1—1½% zu niedrig. — Die aus Abfall- und Rückstands-fetten erhaltenen Rohglycerine können unter Umständen T r i m e t h y l e n g l y k o l ,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , enthalten<sup>149)</sup>, dessen spez. Gewicht bei 1,05 und dessen Siedepunkt bei 210—214° liegt. Seine Bildung ist wahrscheinlich so zu erklären, daß die Abfallfette Diglyceride enthielten, und daß die ungeschützte Hydroxylgruppe dieser Diglyceride durch Gärungs-organismen zerstört wurde. Ein Gehalt an Trimethylenglykol äußert sich dadurch, daß das betr. Rohglycerin ein abnorm niedriges spez. Gewicht zeigt und bei der Bichromatmethode über 100% Glycerin ergibt. Es empfiehlt sich daher, in derartigen Fällen die Methode Z e i s e l - F a n t o anzuwenden, weil das Trimethylenjodid erst bei 227° siedet und daher nicht, wie das Isopropyljodid, in die Silber-lösung übergeht.

Sehr aktuell wurde durch den Krieg die Frage nach geeigneten E r s a t z m i t t e l n f ü r d a s G l y c e r i n . Seine Verwendung ist bekanntlich eine außerordentlich vielseitige, und mit Recht betont daher F. R u n g<sup>150)</sup>, daß es einen Körper, der auch nur annähernd alle Eigen-schaften des Glycerins in sich vereinigt, nicht gibt, und daß daher nur auf einem bestimmten, umgrenzten Gebiet von einem Glycerinersatz die R e d e sein kann. Wo lediglich der hohe Siedepunkt in Betracht kommt, wie z. B. bei der Beheizung der Feld-küchen, lag ein Ersatz durch P a r a f f i n<sup>151)</sup> nahe. Wo die be-treffende Flüssigkeit kältebeständig sein muß, z. B. bei Eismaschinen, ließ sich das Glycerin durch Lösungen von C h l o r c a l e i u m und C h l o r m a g n e s i u m ersetzen. Eine hohe Viscosität zeigen auch wässrige Auszüge von F l e c h t e n u n d M o o s e n , welche außer-dem manchmal auch Erythrit,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , das nächst höhere Homologe des Glycerins, enthalten. Konzentrierte Z u c k e r l ö s u n g e n weisen außer der hohen Viskosität auch den süßen Geschmack auf. Für viele pharmazeutische Zwecke ließ sich das Glycerin ersetzen durch P e r g l y c e r i n und P e r k a g l y-c e r i n , über deren Zusammensetzung lange nichts Näheres be-kannt war, bis C a n t z l e r u n d S p l i t t g e r b e r<sup>152)</sup> mit-teilten, daß es sich um konzentrierte Lösungen von milchsaurer Natron und Kali handelt. Schließlich wird auch das nächst niedrigere Homologe des Glycerins, das Glykol,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , neuer-dings nach patentiertem Verfahren synthetisch dargestellt und unter dem Namen T e g o g l y k o l als Glycerinersatzmittel in den Handel gebracht.

#### S t e a r i n , O l e i n , K e r z e n .

Der „S o a p s t o c k“ ist ein Abfallprodukt, das bei der Raffi-nation des Baumwollseidenöls erhalten wird. Er ist im wesentlichen ein Gemisch von Natronseifen und von neutralem Öl, enthält aber außerdem so viel Verunreinigungen, daß die Stearinindustrie lange nichts Rechtes mit ihm anzufangen wußte. Erst seit einigen Jahren sind die Schwierigkeiten gelöst, und H. K e u t g e n<sup>153)</sup> beschreibt in einem ausführlichen Aufsatz nicht weniger als 5 verschiedene Me-thoden zur Verarbeitung des Soapstocks auf Fettsäuren und Gly-kerin. — F. K n o r r<sup>154)</sup> schildert die Schwierigkeiten, welche bei der

<sup>148)</sup> Seifensieder-Ztg. **43**, 424 [1916].

<sup>149)</sup> Seifenfabrikant **36**, 769 [1916].

<sup>150)</sup> D. Parfümerie-Ztg. **2**, 187—188 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 404 [1916].

<sup>151)</sup> Vgl. H. G r ü n b a u m , Angew. Chem. **28**, I, 192 [1915].

<sup>152)</sup> Pharm. Zentralh. **57**, Nr. 31 u. 32 [1916]; Seifensieder-Ztg. **43**, 666 [1916].

<sup>153)</sup> Chem. Umschau **23**, 73 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 34 [1917].

<sup>154)</sup> Seifensieder-Ztg. **43**, 822—823, 839—840 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 34 [1917].

Verarbeitung eines amerikanischen K a n a l f e t t e s (Fäkal-fette), eines L e d e r f e t t e s und eines fettigen, aus der De-grasfabrikation stammenden S a t z e s zu überwinden waren.

B. L a c h<sup>155)</sup> berichtet über die L a g e d e r K e r z e n i n d u-strie in Ö s t e r r e i c h - U n g a r n . — Auch die s c h w e-dische K e r z e n i n d u s t r i e hat mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen, von denen naturgemäß die hauptsächlichste die mangel-hafte Rohstoffzufuhr ist. Es wird früher oder später mit einer Einstellung der Betriebe gerechnet. — In T i e n t s i n (China) soll die S t a n d a r d O i l C o. eine große K e r z e n f a b r i k mit 32 K e-rzengießmaschinen und einer täglichen Leistung von 400 000 Kerzen errichtet haben.

#### S e i f e n .

Im Januar 1916 wurde die freie Verwendung von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten zu Seifen verboten; die für diesen Zweck freigegebenen Fettmengen wurden von da ab durch den Kriegsausschuß den einzelnen Betrieben zugeteilt. Diese Fettmengen wurden später noch weiter eingeschränkt durch Einführung der einheitlichen K. A. Seife. Sie soll 20 (19—21%) Fettsäure (+ Harz), und als Füllmittel Ton, Talk u. dgl., aber weder Alkali, noch Wasserglas enthalten. Außerdem wird noch ein K. A. S e i f e n p u l v e r hergestellt, das 4,75—5,25% Fett-säure (+ Harz), höchstens 50% Soda und 25% Wasserglas (37—40° Bé), kein Kochsalz und Glaubersalz enthalten soll. Die entsprechen-den Fettmengen auf sämtliche vorhandenen Betriebe zu verteilen, war nicht möglich, nur diejenigen Fabriken, auf welche bei einer Monatszuteilung 3000 kg Fett entfielen, wurden zur Herstellung der K. A. - Seife zuglassen; es waren im ganzen etwa 100. Später erhielt noch eine Anzahl kleinerer Fabriken, welche über gute maschinelle Einrichtungen zur Herstellung p i l i e r t e r S e-i-f e n verfügen, zwar kein Fett, aber G r u n d s e i f e n zur weiteren Verarbeitung.

Von den Vorschlägen zur S e i f e n e r s p a r n i s war natürlich in erster Linie die Mahnung berechtigt, keine Seife zu verschwenden, wie dies vor dem Kriege vielfach geschah. Der Vorschlag, das R a-s i c e n ohne Seife auszuführen, fand wenig Beifall, ein Witzbold meinte, das sei eine Tortur, die er Lloyd George täglich wünsche. Verschiedene Vorschläge hatten zum Ziel, den S e i f e n v e r l u s t zu vermeiden, welcher durch den Kalkgehalt des Wassers verursacht wird. Die ausfallende Kalkseife vermindert nicht nur die Wasch-wirkung, sondern wirkt direkt schädlich, indem sie der Wäsche anhaftet und auch durch intensives Waschen und Spülen nicht vollständig zu entfernen ist. Derartige Wäsche kann sich fettig anfühlen und einen ranzigen Geruch zeigen. Nach A. K o l b<sup>156)</sup> geht die Sache so weit, daß ausrangierter Hemdenstoff 7,3—8,8, Drillisch 8,0 und Flanell sogar 14% Asche enthält, in der Hauptsache aus Kalk und Magnesia bestehend. K o l b s c l . u g daher vor, das Wasch-wasser vorher mit dem bekannten E thärtungsmittel P e r m u t i zu behandeln, es zu „p e r m u t i c r e n“. Die Kosten betragen nur 1,75 Pf. pro cbm. — Nach einem patentierten Verfahren der F a r b e n f a b r i k e n vorm. Fr. B a y e r u. C o. in Lever-kuven<sup>157)</sup> soll das Ausflocken von Kalkseife in Waschbädern durch Zusatz eines wasserlöslichen Kolloids verhindert werden, z. B. L e i m oder S u l f i t z e l l s t o f f a b l a u g e , deren Kalk durch Alkali ersetzt ist. — V. S c h o l z<sup>158)</sup> empfahl die W i e d e r g e w i n n u n g d e r F e t t s ä u r e n aus gebrauchten Waschwässern. Die Menge dieser Fettsäuren berechnete er auf 70 000 t jährlich im Werte von 35 Mill. M. Er dachte sich die Sache so, daß die seifenhaltigen Ab-wässer mit Eisenvitriol oder Chlorcalcium gefällt und die abfiltrierte Seife den Seifenfabriken wieder zugeführt würde. Der Kriegsaus-schuß verhielt sich gegen den Vorschlag ablehnend, weil nach Einführung der K. A.-Seife die Menge der ausfallenden Fettsäuren nur 18 900 t jährlich beträgt, weil der in dieser Seife enthaltene Ton, sowie die im Seifenpulver enthaltene Soda störend wirken, und weil die Bevölkerung nicht zum Sammeln der Seifen-wässer gezwungen werden kann.

(Forts. folgt.)

<sup>155)</sup> Petroleum **12**, 90 [1916].

<sup>156)</sup> D. Parfümerie-Ztg. **2**, 161—164 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 35 [1917].

<sup>157)</sup> D. R. P. 294 028; Angew. Chem. **29**, II, 435 [1916].

<sup>158)</sup> Seifensieder-Ztg. **43**, 406; Chem.-Ztg. **40**, 793; Angew. Chem. **29**, II, 505 [1916].