

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 33 - 40

Aufsatzeil

4. Februar 1919

Deutsche Harze und ihre Eignung für die Seifenfabrikation.

Von F. GOLDSCHMIDT und G. WEISS.

(Eingeg. 18. 12. 1918.)

Im vergangenen Jahre hat sich die einheimische Harzgewinnung in erfreulicher Weise gehoben, so daß der Seifenindustrie nicht unerhebliche Mengen von Harz laufend geliefert werden konnten.

Die zur Verfügung gestellten Harze unterscheiden sich allerdings von den früher ausschließlich verarbeiteten besseren französischen und amerikanischen Produkten schon äußerlich nicht allzu vorteilhaft. Es handelt sich in der Regel um ziemlich dunkle Harze. Die besseren Qualitäten sind durch Harzung des lebenden Baumes gewonnen, die geringeren Sorten sind Scharharze oder Extraktionsharze aus Wurzelstöcken. Während die erste Gruppe im allgemeinen zwar dunkle, aber doch durchscheinende Beschaffenheit hatte, stellten sich die Scharharze und Extraktionsharze als tiefdunkle, undurchsichtige Produkte dar. In pulverisiertem Zustande weisen sie eine ziemlich dunkle, graubraune Farbe auf, im Gegensatz zu dem durch Harzung gewonnenen Kolophonium, welches in der Regel ein ziemlich helles, gelbes Pulver liefert.

Fahri¹⁾ hat bereits vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß die in den Verkehr kommenden deutschen Harze zum Teil chemisch stark verändert sind und große Mengen Oxydationsprodukte enthalten. Er kam auf Grund dieser Untersuchung zu dem Schluß, daß diese Harze das bisher übliche amerikanische Kolophonium nicht für alle Verwendungszwecke vollwertig werden vertreten können. Die in der Seifenindustrie in den letzten Monaten gesammelten praktischen Erfahrungen haben diese Auffassung Fahri's bestätigt. Es hat sich gezeigt, daß vielfach bei der Verarbeitung dieser einheimischen Harze, ganz besonders der Extraktionsharze, sehr erhebliche Verluste eintreten. Die Quellen dieser Verluste beruhen fraglos darauf, daß die Seifen oxydierter Harzsäuren in ganz analoger Weise wie die Seifen aus Oxyfettsäuren, in Salzlösungen von der Konzentration der Unterlauge erheblich löslich sind.

Für die Ausbeute, welche bei der Seifenherstellung praktisch erzielt werden kann, ist die Löslichkeit in alkalischem Salzlösungen deswegen unerheblich, weil jede rationell arbeitende Fabrik ihre Unterlauge aussticht, d. h., das bei der Abscheidung der Kernseife in der Unterlauge verbleibende überschüssige Ätzalkali durch Aussieden mit Fettsäure neutralisiert. Um die bei der Fabrikation eintretenden Verluste zu ermitteln, erscheint es daher zweckmäßig, die Verluste festzustellen, welche bei Verarbeitung des Harzes auf neutrale Unterlauge entstehen.

Über die Größenordnung der Verluste, welche durch Auflösung von harzsauren Salzen in Unterlängen von verschiedener Alkalität entstehen, geben folgende Versuche Aufschluß:

Es wurde ein Harz (dunkles Extraktionsharz S) mit der gleichen Menge Stearin einmal mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Ätzatronmenge hinter der zur totalen Verseifung erforderlichen um 0,1% zurückblieb; ein zweites Mal mit so viel Alkali, daß über die berechnete Menge ein Überschuß von 0,1% der Gesamtmenge Ätzatron vorhanden war. Im ersten Falle lösten sich in der Unterlauge 15,5% Harzsäuren, im zweiten Falle 17,9%.

Um die Wirkung etwas größerer Alkalikonzentrationen zu prüfen, wurde ferner ein normales dunkles Kolophonium derartig verseift, daß der Seifenleim im ersten Falle stöchiometrisch neutral war, beim zweiten Versuche 0,1% freies NaOH, beim dritten 0,5% freies NaOH enthielt. Hierbei ergaben sich für die in der Unterlauge gelösten Harzsäuren folgende Werte:

- | | |
|--------------------|-------|
| 1. neutral: | 8,7% |
| 2. 0,1% Überschuß: | 24,0% |
| 3. 0,5% „ | 36,2% |
- } Unterlauge dick, leimig.

¹⁾ Chem. Umschau 23, Nr. 1 [1918].

Es wurde für die Bewertung der Harze nun folgendes analytisches Verfahren ausgearbeitet, welches den Manipulationen der Technik nachgebildet ist:

25 ccm einer 10%igen Natronlauge werden mit 225 ccm destilliertem Wasser verdünnt und in einer etwa 1 l fassenden Kochschale aus Porzellan oder Emailliertem Blech zum Sieden gebracht. In die heiße Lauge werden allmählich unter Umrühren 10 g des zu untersuchenden Harzes und 5 g weißes Stearin eingetragen. Man läßt 20 Minuten unter öfterem Umrühren kochen, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden muß. Hierauf werden weitere 5 g Stearin eingetragen, und das Kochen wird noch 5 Minuten fortgesetzt. Es empfiehlt sich durch Tüpfeln in alkoholische Phenolphthaleinlösung sich darüber zu vergewissern, daß die Lösung nach beendeter Verseifung neutral ist. Bei Harzen von normaler Verseifungszahl ist dies bei Anwendung der oben vorgeschriebenen Alkalimenge gewöhnlich der Fall. Ist die Lösung noch alkalisch, so kocht man mit weiteren 3 g Stearin auf. Hierauf wird durch Zusatz von 25 g Kochsalz die Seife ausgesalzen und noch weitere 5 Minuten gekocht. Nun läßt man erkalten und überzeugt sich, ob die unter dem Seifenkern befindliche Unterlauge klar ist. Ist die Unterlauge stark getrübt oder leimig, so deutet dies darauf hin, daß die Unterlauge noch Alkali enthält. Man erhitzt in diesem Falle nochmals zum Sieden und trägt abermals 3 g Stearin ein, worauf man nach 5 Minuten langem Kochen wieder erkaltet läßt. Die Unterlauge wird nun durch ein nicht zu kleines Faltenfilter abgegossen. Der in der Schale verbliebene Seifenkern, sowie die auf dem Faltenfilter verbliebenen Seifenteilchen werden zwölfmal mit kalter 10%iger Kochsalzlösung nachgewaschen. Die Seife auf dem Filter wird nun mit destilliertem Wasser zu dem in der Schale befindlichen Hauptanteil der Seife gespritzt, welche darauf unter Erwärmung aufgelöst und mit heißer Salzsäure zersetzt wird.

Man kocht, bis das obenauf schwimmende Fettsäure-Harzgemisch klar ist, und läßt erkalten. Man wäscht nun mehr den Fettsäureharzkuchen durch Umschmelzen mit destilliertem Wasser salzsäurefrei, nachdem man das Säurewasser in einen nicht zu kleinen Scheidetrichter abgegossen hat. Das Waschwasser wird nach Erkalten des Fettsäureharzkuchens mit dem Säurewasser vereinigt. Der Fettsäureharzkuchen wird kurze Zeit auf Filterpapier getrocknet und darauf in eine gewogene Porzellanschale gebracht, in welcher er auf ganz kleiner freier Flamme bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Etwa an der Zersetzungsschale anhaftende Teilchen des Fettsäureharzkuchens werden mit Äther gelöst und zu dem Säurewasser in den Scheidetrichter gegeben. Das Säurewasser wird nun mehr nach Zusatz von weiterem Äther bis zur Erreichung einer Äthermenge von 100 ccm ausgeäthert, und die Ausschüttung nochmals mit 100 ccm Äther wiederholt. Die Ätherauszüge werden in ein gewogenes Kölben gebracht und nach Abdestillieren des Äthers getrocknet. Das Gewicht des Fettsäureharzkuchens zuzüglich Ätherextrakt, vermindernd um die Einwage an Stearin und multipliziert mit 10 ergibt die Prozente an seifensiederisch verwertbarer Harzsubstanz. Die im Säurewasser suspendierten Harzsäuren lösen sich in der Regel restlos in Äther. In Ausnahmefällen, in denen Teile der Harzsäuren aus dem Säurewasser ungelöst bleiben, werden dieselben abfiltriert, durch Alkohol in Lösung gebracht und nach Verdampfen des Alkohols gewogen.

Beispiel: Verwendet 10 g Harz und 13 g Stearin. Gefundenes Gewicht von Fettsäureharzkuchen plus Ätherextrakt 21,2 g. Folglich Harzsubstanz (21,2 - 13) · 10% = 82%.

Es wird vielfach von der irrgreichen Annahme ausgegangen, daß eine Untersuchung des Harzes nach der für die Fettsäurebestimmung in Fetten üblichen Methode ein Bild des Gehalts an seifensiederisch verwertbarer Harzsubstanz geben müsse. Diese Annahme ist unzutreffend. Ganz abgesehen davon, daß die unverseifbaren Stoffe sich im Seifenkern zum größten Teil wiederfinden, zeigt es sich auch, daß keineswegs die Gesamtheit der nach Abzug des Unverseifbaren analytisch ermittelten Harzsäuren nun auch immer in den Seifenkern überzugehen braucht. Man würde daher durch Ermittlung der ätherlöslichen Harzsäuren ein ganz schiefes Bild bekommen.

Dieser Umstand zwingt dazu, die zweifellos etwas umständliche, oben beschriebene Stearinmethode zur Harzanalyse anzuwenden.

Einige Zahlenangaben mögen das Gesagte veranschaulichen; die Zahlen zeigen, daß nach der gewöhnlichen, für die Fettsäure üblichen Äthermethode teils höhere, teils niedrigere Werte erhalten werden, als nach der Stearinmethode. Die Zahlen zeigen außerdem in absolut schlüssiger Weise, daß die unverseifbaren Stoffe des Harzes zum größeren Teil in den Seifenkern übergehen, daß es also verfehlt wäre, dieselben bei der Bewertung total auszuscheiden.

1. Extraktionsharz S:

Stearinmethode:	46,8%	verwertbare Harzsubstanz,
Äthermethode:	Unverseifbares 4,4%.	
	Harzsäuren in Äther löslich	71,4%
	Harzsäuren in Alkohol löslich	9,3%
	Harzsäuren	80,7%

2. A.-Nr. 2168:

Stearinmethode:	99,1%	verwertbare Harzsubstanz,
Äthermethode:	7,4% Unverseifbares,	

93,0% Harzsäuren.

3. A.-Nr. 3390:

Stearinmethode:	88,2%	verwertbare Harzsubstanz,
Äthermethode:	16,2% Unverseifbares,	

79,9% Harzsäuren.

Gelegentlich der Analyse einer Anzahl weiterer Harze wurde der Gehalt des Harzstearinkuchens an Unverseifbarem bestimmt und diese Zahlen auf das darin enthaltene Harz umgerechnet. Dabei ergaben sich folgende Werte:

A.-Nr. 1973:

(88,5% verwertbare Harzsubstanz) enthält 27,20% Unverseifbares

A.-Nr. 1843:				
(87,0%	"	"	17,65%	"
A.-Nr. 4103:				
(98,2% verwertbare	"	"	8,10%	"
A.-Nr. 4136:				
(98,5% verwertbare	"	"	18,20%	"
A.-Nr. 4108:				
(85,6% verwertbare	"	"	16,80%	"

Der Parallelismus, welcher bei Fettsäuren zwischen ihrer Petrolätherlöslichkeit einerseits, der mangelnden Aussalzbarkeit ihrer Seifen andererseits besteht, legte den Versuch nahe, zu prüfen, ob auch bei Harzen ein Parallelismus zwischen der Ausbeute als Kernseife und der Petrolätherlöslichkeit besteht. Da infolge Fehlens von niedrigsiedendem Petroläther die direkte Bestimmung der Petrolätherlöslichkeit nicht angängig war, wurden eine Anzahl von Kopalophoniumproben mit unfractioniertem Petroläther angesetzt, und nachdem sie einige Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hatten, $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad erwärmt. Der Petroläther wurde dann abgegossen, der Rückstand mit Petroläther gewaschen, in Alkohol aufgenommen, vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Prozentsatzes an petrolätherunlöslicher Substanz ergeben sich: diese Weise für den petrolätherlöslichen Anteil die folgenden Zahlen. Zum Vergleich sind die nach der Stearinmethode erhaltenen Werte daneben gestellt. Die Tabellen zeigen, daß die Petrolätherlöslichkeit kein geeignetes Kriterium für die seifensiederische Bewertung der Harze darstellt.

Harz Nr.	Stearinmethode	In Petroläther löslich
2269	84,0%	41,2%
2381	88,5%	61,5%
2475	85,4%	60,4%
3131	90,4%	62,0%

Ein ganz merkwürdiges Verhalten zeigten die ganz dunklen und minderwertigen Extraktionsharze. Bei diesen Harzen schied sich bei der Aussalzung unter einer klaren Unterlauge, welche größere Mengen Harzseife gelöst enthält, ein dunkler Satz von in der Regel pulveriger Beschaffenheit ab, welcher getrocknet eine schwarze, ziemlich spröde Masse darstellt. Die Untersuchung zweier Extraktionsharze hatte folgende Ergebnisse:

Dunkles undurchsichtiges Extraktionsharz S (Verseifungszahl 151).

Probe 1: In der Unterlauge: 12,0% Harz²⁾

In dem Seifenkern: 46,0% "

Im Rückstand: 20,0% "

Probe 2: In der Unterlauge: 15,6% "

In dem Seifenkern: 46,3% "

Im Rückstand: 28,5% "

Probe 2: (mit alkoholischer Lauge verseift):

In der Unterlauge: 18,6% Harz

In dem Seifenkern: 47,3% "

Im Rückstand: 21,5% "

Dunkles Fichtenkolophonium M 1696 (Verseifungszahl 161).

Probe 1: In der Unterlauge: 13,5% Harz

In dem Seifenkern: 35,3% "

Im Rückstand: 43,0% "

Probe 2: In der Unterlauge: 11,8% "

In dem Seifenkern: 37,0% "

Im Rückstand: 32,5% "

Die bei den verschiedenen Proben derselben Lieferung gefundenen Abweichungen sind nicht unerheblich. Die kleinen Differenzen bei den Werten für Unterlauge und Seifenkern dürften sich durch kleine Alkalitätsschwankungen, die schwer zu vermeiden sind, zwangsläufig erklären. Dagegen sind die Differenzen bei den Harzsäuren aus Rückständen auffallend groß. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der im Scheidetrichter vorgenommenen Zersetzung der in warmer Lauge gelösten Rückstände mit Hilfe von warmer Salzsäure sich die Eisenseifen (siehe unten) zum Teil der Zersetzung entzogen haben. Im Gange befindliche Untersuchungen über derartige Rückstände dürfen hierüber Klarheit geben.

Im folgenden ist die analytisch ermittelte Zusammensetzung der getrockneten Rückstände angegeben:

Extraktionsharz S (Jodzahl des Harzes 109,0 nach Hübl), Probe 1 mit wässriger Lauge verseift.

Rückstand: schwarze, körnige, spröde Substanz.

Asche: 7,3%, enthält Alkali, etwas CO₂, 0,4% Eisen.

Kennzahlen des Rückstandes: S.-Z. 82,8, V.-Z. 116,7, Jodzahl 97,2.

Nach dem Auflösen des Rückstandes in 10%iger wässriger Natronlauge und Ansäuern

in Äther löslich: 23,1%, V.-Z. 213,3 der ätherlöslichen Harzsäuren,

in Alkohol löslich: 58,7%, V.-Z. 182,6 der alkohollöslichen Harzsäuren.

Extraktionsharz S, Probe 2 mit alkoholischer Lauge verseift. Beschaffenheit des Rückstandes wie Probe 1.

Asche: 10,8%, enthält Alkali, 0,5% Eisen.

Kennzahlen des Rückstandes: S.-Z. 24,9, V.-Z. 88,1, Jodzahl 81,5.

In Äther löslich: 21,4%, V.-Z. 233,0.

In Alkohol löslich: 57,9%, V.-Z. 154,6.

Dunkles Fichtenkolophonium, A.-Nr. 1699 (Jodzahl des Harzes 103,1 nach Hübl).

Rückstand: schwarze, spröde Substanz.

Asche: 11,3%, enthält Alkali, etwas CO₂, 0,6% Eisen.

Kennzahlen des Rückstandes: S.-Z. 32,3, V.-Z. 122,4, Jodzahl 95,4

In Äther löslich: 25,6%, V.-Z. 239,3.

In Alkohol löslich: 46,4%, V.-Z. 234,3.

Auffallend ist es, daß bei den aus den Rückständen isolierten ätherlöslichen und alkohollöslichen Harzsäuren die Storch-Mcrawsky'sche Reaktion minimal schwach ist oder überhaupt ganz negativ ausfällt.

Es handelt sich bei den unter der Unterlauge am Kesselboden sich absetzenden Rückständen offenbar um saure Eisensalze hochoxydierter Harzsäuren. Die hohe Verseifungszahl der daraus isolierten Harzsäuren läßt auf weitgehende chemische Veränderungen

²⁾ Ätherlösliches und alkohollösliches, beim Seifenkern auch stearinlösliches.

schließen. Es liegt die Möglichkeit vor, daß entweder ein weitgehender Abbau des Harzes unter Bildung von sauren Spaltstücken niedrigen Molekulargewichts eintritt, oder aber, daß eine Bildung zwicbasischer Säuren stattfindet. Wir behalten uns vor, diese Frage demnächst weiter zu untersuchen.

Es lag nahe, eine Aufklärung des eigenartigen analytischen Verhaltens, welches insbesondere bei Extraktionsharzen gefunden wurde, zu versuchen. Für die Extraktion dieser Harze war, soweit bekannt, Trichloräthylen verwendet worden. Der Eisengehalt, welcher in den Rückständen der Harze sich fand, deutete darauf hin, daß die Extraktion in ungeschützten eisernen Apparaten vorgenommen worden war und daß anschließend ein erheblicher Angriff des Eisens, sei es durch das Lösungsmittel, sei es durch die Harzsäuren selbst, stattgefunden hatte. Die zunächst wahrscheinliche Annahme, daß der Eisengehalt als solcher katalytisch zu einer weitgehenden Oxydation der Harze geführt habe und dadurch die Veränderungen derselben bedingt habe, wurde in der Weise nachgeprüft, daß ein ganz helles französisches Harz mit 0,1% Eisen in Form von gefälltem und getrocknetem Eisenhydroxyd versetzt und 7 Stunden lang bei einer etwas über dem Schmelzpunkt des Harzes liegenden Temperatur mit Luft geblasen wurde. Hierbei trat eine erhebliche Dunklerfärbung des Harzes ein, doch zeigte sich bei der Verseifung und Aussalzung nichts Auffallendes. Das Harz, welches vorher nach der Stearinmethode eine Ausbeute von 99,1% ergeben hatte, ergab nach dem Versuch eine Ausbeute von 98,4%. Das bloße Zusammenwirken von Eisen und Luft scheint also zu tiefgreifenden Veränderungen noch nicht zu führen.

Es wurde nun die Einwirkung des Lösungsmittels, nämlich des Trichloräthylen geprüft. Auffallend ist es, daß auch bei der Extraktion von Fetten mit Trichloräthylen im allgemeinen sehr stark dunkelgefärbte Extrakte erhalten wurden. Die dunkle Färbung tritt insbesondere im Rückstande der Extraktion nach Abdestillieren des Lösungsmittels zutage. Es wurden nun 30 g helles französisches Kolophonium in 150 cm³ Trichloräthylen gelöst und zunächst unter Luftsabschluß im Kohlensäurestrom unter Zusatz von Eisen in Form von 5 g Eisenfeilspänen 12 Stunden lang am Rückflußküller erhitzt. Es trat eine ziemlich ausgesprochene Dunkelfärbung der Lösung ein. Nach Filtern und Abdestillieren des Trichloräthylen wurde das Harz nach der Stearinmethode untersucht. Das Harz war dunkler gefärbt als das ursprüngliche Kolophonium, war auch im Geruch stark verändert und hatte den charakteristischen Geruch des Extraktionsharzes an Stelle des würzigen, aromatischen Geruchs des ursprünglichen Kolophonums angenommen. Im gepulverten Zustande war dieses Harz nicht besonders dunkel, zeigte aber den für Extraktionsharze charakteristischen grauen Stich. Die Ausbeute nach der Stearinmethode betrug 95,7%. Ein Rückstand bildete sich bei der Aussalzung an Böden des Gefäßes nicht. Die geringe durch die Behandlung entstandene Ausbeuteverschlechterung ist wohl damit zu erklären, daß nach beendeteter Behandlung die Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur ohne Ausschluß der Luft stehengeblieben war, was wohl zu einer partiellen Oxydation geführt hatte. An sich scheint die Behandlung mit Trichloräthylen und Eisen keine eingreifenderen Veränderungen zu bewirken.

Das Bild ändert sich wesentlich, wenn man die Lösung von Harz in Trichloräthylen bei gleichen Mengenverhältnissen statt im Kohlensäurestrom im Luftstrom kocht. Hier wurde zunächst ein Versuch ohne Zusatz von Eisen vorgenommen. Nach der Stearinmethode ergab das Produkt der Behandlung diesmal eine Ausbeute von 93,3%. Die Luft hatte also auf das in Trichloräthylen gelöste Harz anscheinend ziemlich stark gewirkt. Ein Rückstand war beim Aussalzen nicht aufgetreten. Dagegen war das Harz viel dunkler geworden und zeigte ebenfalls den charakteristischen Geruch der Extraktionsharze.

Ein dritter Versuch schließlich wurde in einer Trichloräthylenlösung des gleichen Harzes unter Durchblasen von Luft und unter Zusatz von 5 g Eisenfeilspänen durchgeführt. Hier traten nun auffallende Veränderungen ein. Das durch Behandlung gewonnene Harz war vom Ausgangsmaterial ganz verschieden. Während dieses im gepulverten Zustande rein gelblichweiß gewesen war, ergab das geblasene Harz ein ganz dunkles Pulver. Zusammengeschmolzen stellt es eine sehr dunkle, etwas klebrige Masse dar. Beim Verseifen blieb die Lauge im Gegensatze zu der Verseifung des ursprünglichen Harzes trübe, wohl ein Zeichen, daß erhebliche Mengen von Eisenseifen sich gebildet hatten. Bei der Aussalzung klärte sich die Lauge. Unter der Unterlage schied sich in reichlichen Mengen ein braungefärbter Satz ab, welcher die charakteristische spröde Beschaffenheit der früher geschilderten Rückstände hatte. Die Ausbeute im

Seifenkern betrug nach der Stearinmethode nur 59,2% verwertbare Harzsubstanz. In der Unterlage fanden sich 1,7% Harzsäuren, im Rückstande 40,3% Harzsäuren. Durch die gleichzeitige Behandlung mit Trichloräthylen, Eisen und Luft war also ein ursprünglich vollkommen einwandfreies helles Kalophonium in einer den untersuchten Extraktionsharzen vollkommen entsprechenden Weise verändert worden.

Nachdem der erste Versuch gezeigt hatte, daß Eisen für sich allein eine erhebliche Wirkung nicht ausübt, muß geschlossen werden, daß im wesentlichen das Trichloräthylen als wirksamer Sauerstoffüberträger zu betrachten ist. Als ungesättigter Körper lagert es offenbar molekularen Sauerstoff unter Bildung einer superoxydativen Verbindung an, welche dann ihrerseits das als Akzeptor wirkende Harz weiter oxydiert. Das gleichzeitig anwesende Eisen scheint für diesen Vorgang von Wichtigkeit zu sein. Seine Anwesenheit bildet gleichzeitig die Voraussetzung für die Bildung unlöslicher, spezifisch schwerer Rückstände bei der Verseifung und Aussalzung des Harzes.

Aus den Versuchen wird die Lehre zu ziehen sein, daß für die Gewinnung eines erstklassigen Extraktionsharzes die Verwendung von Trichloräthylen, insbesondere in ungeschützten eisernen Apparaten, nicht zu empfehlen ist. Wir beabsichtigen, die Frage der Veränderung von Harzen durch verschiedene Lösungsmittel noch weiter zu verfolgen und behalten uns vor, darüber später zu berichten.

Da die einheimischen Harze voraussichtlich eine bleibende Erschöpfung auf unserem Rohstoffmarkt darstellen werden, so erscheint es wünschenswert, den Einkauf nach Analyse unter Zugrundelegung der Stearinmethode allgemein festzusetzen. Zurzeit ist dieses Verfahren zwischen dem Reicheausschuß für Öle und Fette und der Seifen-Herstellungs- und Vertriebs-Gesellschaft für die Abrechnungen vereinbart.

Wir lassen zum Schluß eine Reihe von Analysenergebnissen folgen, welche ein Bild von dem Verseifungswert einheimischer Harze bieten. Die Zahlen zeigen in interessanter Weise, daß ein Parallelismus zwischen Gehalt an seifensiederisch wertvoller Harzsubstanz und Verseifungszahl nicht besteht. Zum Vergleich sind einige Zahlen, welche an französischem Kolophonium gewonnen sind, aufgeführt, aus denen ersichtlich wird, daß dieses Produkt erheblich höherwertig ist. Insbesondere zeigen auch die viel höhere Verseifungszahlen der französischen Harze, daß bei Herstellung der selben offenbar durch schwierigere Durchführung der Destillation die Bildung unverseifbarer Stoffe besser vermieden wird, als bei den deutschen Harzen. Z. B. enthielten die Harze Nr. 1613 und 2054 der nachfolgenden Tabelle 6,3% bzw. 8,2% Unverseifbares. Dagegen zeigt z. B. das Harz Nr. 4136 bei fast gleicher Seifenausbeute einen Gehalt von 18,2% unverseifbaren Stoffen. Die deutsche Harzgewinnungsindustrie wird benutzt sein müssen, in der Qualität der Produkte sich weiter zu vervollkommen, um später gegenüber der internationalen Konkurrenz bestehen zu können.

Harz Nr.	Verseifungszahl	Prozentgehalt nach der Stearinmethode
2219	108,7	29,2
1699	161	36,2
Extraktionsharz S	151	46,8
2405	150,7	82,2
2003	154,5	82,2
2324	143,5	83,2
2270	146,3	83,5
2800	144,8	83,9
2269	150,1	84,0
2239	141,1	84,9
3335	171,3	85,2
2081	142,9	85,3
1917	138,9	86,2
2014	134,8	86,7
1843	124,7	87,0
1966	146,3	87,5
1928	145,7	87,7
3390	155,3	88,2
1973	127,2	88,5
2136	135,2	89,0
2072	143,1	90,7
2127	130,5	91,4
1719	128,1	91,6

Harz Nr.	Versetzungszahl	Prozentgehalt nach der Stoesslsmethode
2126	131,7	91,9
4105	132,6	91,9
1870	151,9	92,0
1925	156,8	92,2
1565	134,4	93,6
1744	118,5	94,7
1854 frz. Harz	162,3	96,1
4103	163	96,2
2053 frz. Harz	174,9	96,3
4136	134	96,5
1919 frz. Harz	157,6	97,3
1613 frz. Harz	171,4	97,4
2054 frz. Harz	167,2	98,4
2168 frz. Harz	175,1	99,1
4142	137,8	99,5

[A. 179.]

Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1917.

Von J. RÖHLE.

(Schluß von S. 81.)

17. Trink- und Gebrauchswasser, Abwasser.

Winkler²⁰¹) hat seinen früheren Beiträgen zur Wasseranalyse²⁰²) weitere folgen lassen, in denen er hauptsächlich die Bestimmung von Brom, Jod und Arsen bespricht. W. Windisch²⁰³) meint, daß die aggressive Kohlensäure auf die zum gelösten Calciumcarbonat gehörige Kohlensäure zurückzuführen ist. Wird also durch Verdünnen eines carbonatreichen Wassers mit kohlensäurefreiem Wasser der Bicarbonatgehalt herabgedrückt, so muß sich die zugehörige Kohlensäure in dem Maße in aggressive Kohlensäure umwandeln, als sie zur Lösung des jeweiligen Gehaltes an Bicarbonat nicht mehr nötig ist. Durch Verdünnen nicht gereinigten Kesselspeisewassers mit Kondenswasser kann also aggressive Kohlensäure entstehen. Aus Anlaß der Arbeiten Stroheckers²⁰⁴) fassen Tillmans und Heublein²⁰⁵) ihre Anschauungen über die Bestimmung der Kohlensäure in Wasser nochmals zusammen und geben eine genaue Anweisung ihres Verfahrens²⁰⁶). Kolthoff²⁰⁷) verbreite sich ausführlich über die Reaktion von Trinkwasser auf Indikatoren in Beziehung zu den verschiedenen Formen der Kohlensäure, über die Titrierung der Kohlensäure und ihrer Salze, sowie über die Bestimmung von Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisen, Aluminium, Mangan, Schwefelsäure, Magnesium und Alkalien, sowie über den Nachweis von Schwermetallen in Trinkwasser²⁰⁸). Zur Bestimmung der organischen Substanz in Meerwasser empfiehlt Nicolaï²⁰⁹) die Bestimmung der Chlorkapazität, da das Kubel-Tiemannsche Verfahren nicht ausführbar ist. Noll²¹⁰) gibt eine Nachprüfung verschiedener Verfahren zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes in Gegenwart von Nitriten und organischen Stoffen, und Großfeld²¹¹) berichtet über die maßanalytische Bestimmung des Calciums in Trink- und Gebrauchswasser.

²⁰¹) Angew. Chem. 30, I, 113 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, II, 39.
²⁰²) Vgl. Fortschrittsbericht für 1916; Angew. Chem. 30, I, 271, 272 [1917].

²⁰³) Woobenschr. f. Brauerei 23, 345 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 126 [1917].

²⁰⁴) Vgl. Fortschrittsbericht für 1916; Angew. Chem. 30, I, 272 [1917].

²⁰⁵) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 33, 280 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 400 [1917].

²⁰⁶) Vgl. Fortschrittsbericht für 1912; Angew. Chem. 26, I, 343 [1913].

²⁰⁷) Pharm. Weekblad. 54, 982, 1005, 1046, 1115 [1917]; Z. anorg. Chem. 100, 143 [1917]; Anz. w. Chem. 31, II, 93, 107, 150 [1918].

²⁰⁸) Pharm. Weekblad 53, 1739 [1916]; Apotheker-Ztg. 32, 25 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 161 [1917].

²⁰⁹) Archiv f. Hygiene 86, 338 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, II, 70.

²¹⁰) Angew. Chem. 30, I, 105 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, II, 321.

²¹¹) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 34, 325 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 129 [1918].

Horn²¹²) erörtert die Bestimmung der Gesamthärte, wofür das Blächer'sche Verfahren empfohlen wird, sowie des Kalkes und der Magnesia salzhaltiger Wässer und Pfeiffer²¹³), Noll²¹⁴) und Schön²¹⁵) die Differenzierung der Magnesiahärte, besonders in endlaugenhaltigen Flusswässern. Noll²¹⁶) erörtert ausführlich die Enthärtung des Wassers nach dem Kalk-, Soda- und dem Kalk-Natriumhydroxydverfahren mit Bestimmung der Härteverhältnisse nach dem Blächer'schen Verfahren, und Minder²¹⁷) und Thöni²¹⁸) die Methodik des Nachweises von *Bacterium coli* in Wasser.

Wendel²¹⁹) berichtet wieder über seine Untersuchungen des Magdeburger Leitungswassers, denen sich solche des Hamburger Wassers anschließen, und Pusch²²⁰) über Untersuchungen stark salzhaltigen Wassers (Härte 48—130) aus der Leopoldshaller Gegend, die sämtlich ohne Schaden als Trinkwasser benutzt werden. Hale und Dowd²²¹) haben in dem großen Kensiccosammelbecken, das der Wasserversorgung New-Yorks dient, im Sommer einen erheblichen Temperaturabfall nach dem Boden zu festgestellt, der begleitet war von einer zunehmenden Änderung der Beschaffenheit des Wassers; der Gehalt an Sauerstoff war an der Stelle, wo der Abfall begann, am Boden vermindert, teils bis zur Erschöpfung daran, dagegen nahm der Gehalt an Kohlensäure zu. Die Keimzahl wuchs erheblich mit Zunahme der Temperatur. Der Temperaturabfall war bei Ruhelage des Wassers zu beobachten; im Winter trat beständige Bewegung des Wassers von unten nach oben und umgekehrt ein. Lewis²²²) gibt eine zusammenfassende Besprechung der hygienischen Kontrolle von Schwimmbädern. Vgl. hierzu auch Clark²²³). Guarechis²²⁴) gibt Analysen der staatlichen Mineralwässer von Montecatini. Weldert und Bürgger²²⁵) haben bei Versuchen der Keimfrei- und Geruchlosmachung von Wasser und Abwasser mit auf elektrischem Wege hergestellter Natriumhypochloritlösung sehr günstige Ergebnisse erzielt. Saal²²⁶) empfiehlt die Anwendung der keimtötenden Fernwirkung des Silbers für die Trinkwassersterilisation. Diese Wirkung beruht darauf, daß Silber, wie auch Kupfer, in Wasser stark antiseptische Eigenschaften gewinnt; gibt man in eine mit Wasser gefüllte Flasche einen Silberdraht, so nimmt nach einigen Tagen nicht nur das Wasser, sondern auch die Glaswand antiseptische Eigenschaften an; eine merkliche Gewichtsabnahme des Silberdrahtes findet dabei nicht statt. — Die Angelegenheit bedarf noch sehr der Nachprüfung (Ref.). Leyroy²²⁷) erörtert die chemische Überwachung mittels Hypochlorit behandelter städtischer Trinkwässer.

Schulz²²⁸) berichtet über seine Untersuchungen über die Abwässer der Zuckerfabriken, insbesondere über die Unschädlichkeit des Rübенapsaponins in diesen Abwässern und über die Selbstreinigung

²⁰¹) Mitteilg. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene 1917, 208; Chem. Zentralbl. 1918, I, 235.

²⁰²) Gesundheits-Ing. 40, 221, 230 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 9 [1918].

²⁰³) Gesundheits-Ing. 40, 222, 229 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 9 [1918].

²⁰⁴) Gesundheits-Ing. 40, 222, 230 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 9 [1918].

²⁰⁵) Angew. Chem. 31, I, 5 [1918]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 578.

²⁰⁶) Mitteilg. Lebensm. Hyg. 8, 30 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 1137.

²⁰⁷) Mitteilg. Lebensm. Hyg. 8, 43 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 1137.

²⁰⁸) Angew. Chem. 30, I, 89 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 1158; vgl. auch Fortschrittsbericht für 1916; Angew. Chem. 30, I, 272 [1917].

²⁰⁹) Angew. Chem. 30, I, 93 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 1159; vgl. auch Gartner, Z. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98, 303 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 670.

²¹⁰) J. Ind. Eng. Chem. 9, 370 [1917]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 308.

²¹¹) J. Ind. Eng. Chem. 8, 914 [1916]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 655.

²¹²) J. Ind. Eng. Chem. 9, 56 [1917]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 308.

²¹³) Ann. Chimica appl. 1, 506 [1914]; Chem. Zentralbl. 1917, II, 411.

²¹⁴) Hygien. Rundschau 27, 1 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 108 [1918].

²¹⁵) Wien. klin. Wochenschr. 30, 714, 965 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 163 [1918].

²¹⁶) Ann. des Falsifications 9, 339 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 138 [1917].

²¹⁷) Z. Ver. D. Zucker-Ind. 1917, 77; Angew. Chem. 30, II, 193 [1917].