

Nahrungsmittel, wie Speck usw. ein unmittelbar hergestellter Stoff? Das bekannte oder bisher unbekannte chemische Produkt in seiner Verwendung hierzu ist zweifellos neu und spielt in dem aufgemachten Mittel die Hauptrolle, während sein Träger, also das Substrat, überhaupt nur nebensächlich ist. Gerade für solche Patente bietet der Ausdruck „unmittelbar hergestellter“ Schwierigkeiten. Bietet in solchen Fällen ein auf die „Verwendung“ gerichteter Anspruch nicht einen besseren Schutz?

Ebenso liegen die Verhältnisse bei Färbepatenten mit Stoffen, die sich überraschenderweise hierzu eignen (Weidlich, Angew. Chem., 1912 S. 1096). Kühling führt in seinem Aufsatz (Z. f. angew. Chem., 1919, I., S. 188) in einer Fußnote auf S. 189, 24 Nummern von solchen Verwendungspatenten an; Hegel alle möglichen Arten derselben (Chem. techn. Wochenschr. Nr. 1 vom 1./8. 1917).

## VII.

Es fragt sich nun, wie steht es mit der praktischen Anwendung dieser Fragen auf die Technik. So sind z. B. eine ganze Anzahl Patente für Salze therapeutisch wertvoller Produkte in Deutschland zur Erteilung gelangt, mit der Begründung, daß die dadurch geschützten neuen Salze von bekannten Arzneistoffen in therapeutischer Beziehung in ihrer Verwendung Vorteile vor der der freien Produkte zeigen; wie z. B. ein Salz oder eine Doppelverbindung eines Fiebermittels, das in Deutschland geschützt ist. Kann ein solches Produkt, das nun gerade in Deutschland nicht speziell nochmals geschützt ist, wohl aber der Grundstoff selbst, im Ausland hergestellt und nach Deutschland eingeführt werden? Jeder Organiker weiß, wie leicht es in vielen Fällen ist, ein gleichgültiges Derivat oder ein Salz eines Körpers herzustellen, das die wesentlichen wertvollen Eigenschaften des Ursprungsproduktes besitzt, und vielleicht in einer Richtung gewisse Vorteile zeigt. Ein solches Derivat oder Salz stellt eine neue Sache im Sinne des bürgerlichen Gesetzbuches dar. Zweifellos ist es aber im technischen Sinne ein unmittelbar nach dem geschützten Verfahren hergestelltes Produkt. Dies ist meiner Meinung nach die Quintessenz der oben besprochenen Arbeiten auf diesem Gebiet. Dasselbe gilt natürlich für Mischungen oder Beimischungen, worauf oben näher eingegangen war. Man denke z. B. nur an das Bürgische Gesetz, wonach Doppelverbindungen aus gewissen Produkten den einzelnen Komponenten gegenüber eine potenzierte Wirkung ausüben. In einem solchen Falle wird allerdings die Entscheidung schwierig sein. Noch schwieriger, oder wie man es nehmen will, einfacher wird sie bei Produkten, wie Doppelverbindungen und Salzen aus zwei Komponenten sein, die, wie bekannt war, therapeutisch in gleicher Richtung wirken. Ist nun eine Doppelverbindung (vielleicht mit zweifelhafter Existenzberechtigung) aus diesen beiden Körpern in technologischem Sinne ein neues Produkt? Nimmt man z. B. an, daß man dieselbe sich gegenseitig ergänzende Wirkung auch dadurch erreichen kann, daß man die beiden Produkte in Mischung zusammen tablettiert. Ist nun die Einführung aus dem Ausland einer solchen gewaltsam hergestellten Doppelverbindung eine Verletzung der beiden Patente für die Darstellung der Komponenten, oder nicht?

Ich gelange zu folgendem Schluß:

1. Der Begriff des chemischen Verfahrens ist nach der modernen chemischen Wissenschaft nicht eindeutig und gibt Anlaß zu Zweifeln und Unklarheiten. Der Begriff darf daher nicht überspannt werden. Im Zweifelsfalle ist nach allgemeinen technischen Anschauungen zu entscheiden.

2. Der in Theorie und Praxis geltende Begriff des „unmittelbar hergestellten Erzeugnisses“ gemäß § 4 genügt nicht, um in allen Fällen eine klare und der Technik genügende Entscheidung darüber herbeizuführen, ob ein deutsches Patent durch Einfuhr aus dem Auslande verletzt wird. Eine „unmittelbare Herstellung“ liegt regelmäßig dann vor, wenn im Hinblick auf die Zweckbestimmung wesentliche Merkmale des Stoffes durch das Verfahren bedingt sind. [A. 1.]

## Über Fettsplaltungen.

(Vortrag, gehalten im Bezirksverein Leipzig des Vereins deutscher Chemiker am 10. 12. 1920.)

Von Dr. HELENE JAPHÉ, Chemikerin bei d. Mitteldeutschen Seifenfabriken, Wahren.

„Verseifung“ hieß ursprünglich nur der chemische Prozeß, welcher beim Kochen der Fette mit starken Basen stattfindet, wobei sich Glycerin und fettsaure Alkalien — Seifen — bilden. Gegenwärtig nennt man aber jede Reaktion, bei welcher sich Fette, auch ohne Mitwirkung von Basen, in Glycerin und Fettsäuren zerlegen, eine Verseifung. Bei der Verseifung zerfallen die Fette unter Wasseraufnahme. Man kann den Prozeß in der Tat schon durch bloßes Erhitzen der Fette mit Wasser in geschlossenen Gefäßen auf eine 200°C übersteigende Temperatur bewirken.

Was zunächst die Frage der Fettsplaltung im allgemeinen betrifft, so kann keinen Augenblick daran gezweifelt werden, daß die Seifenbereitung aus Fettsäuren gegenüber den aus Neutralfetten enorme Vorzüge besitzt. Die Seifenfabriken ließen früher das ganze Glycerin bei der Verseifung von Neutralfetten in der Unterlauge, aus der es gar nicht oder in sehr unreinem Zustande genommen wurde; sie gingen dann aber dazu über, die Fette vor der eigentlichen Verseifung zu spalten und aus dem gewonnenen Glycerinwasser durch Eindampfen

direkt Rohglycerin herzustellen. Das aus Glycerinwasser gewonnene Glycerin ist wesentlich reiner und daher wertvoller als das aus Unterlauge.

Es ist auch nicht zu vergessen, daß die Verseifung von Fettsäuren wesentlich schneller und bequemer vor sich geht als die Verseifung von Neutralfetten. Wie bekannt, kann bei der Verarbeitung von Fettsäuren statt des teureren Ätznatrons das billigere kohlensaure Natron verwendet werden — die sogenannte

Karbonatverseifung, — wodurch eine wesentliche Ersparnis gemacht wird; denn die heutigen Preise für Ätznatron und calc. Soda im freien Handel sind M. 5.— und M. 3,90 je Kilo. In manchen Fällen, wie bei der Fabrikation von Schmierseife aus Neutralölen, geht das Glycerin überhaupt verloren.

Wenn man nun vor der Frage steht, welches Verfahren der Fettsplaltung vorzuziehen ist, so kann man nur das sagen, daß jedes Verfahren seine Vorzüge und jedes seine Nachteile besitzt.

Gegenwärtig kommen folgende Methoden technisch in Betracht:

A. Autoklavenspaltung.

B. Spaltung der Fette im offenen Kessel, wobei verschiedene Verfahren zu unterscheiden sind.

A. Autoklavenspaltung. Die Anlage einer Autoklavenspaltung erfordert technisch vollendete Apparate; denn eine technisch minderwertige Einrichtung aus zu dünnen Kupferblechen oder schlecht vernieteten Autoklaven und mit auch sonst nicht auf der Höhe stehenden Einrichtungen versehen, ist eine ständige Quelle von Reparaturen. Heute können nur diejenigen Betriebe mit Autoklaven spalten, die die teureren Kupferapparate schon besitzen.

Das Fett wird in Autoklaven bei 6 Atmosphären (160°C) mit 2–3% gebranntem Kalk oder 1% Magnesia, resp. 0,3–0,5% eines Gemisches von Zinkoxyd und Zinkstaub, und 20% Wasser 6 Stunden lang erhitzt und dadurch in ein Gemenge von freien Fettsäuren, deren Kalk-, Magnesia- oder Zinkseifen und Glycerin zerlegt, welches letzteres in die wässrige Lösung geht, die sodann auf Glycerin verarbeitet wird.

Die mit Fettsäuren gemischte Kalk-, Magnesia- oder Zinkseife wird mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze unter Umrühren zerlegt. Dann läßt man sie einige Stunden stehen, wobei sich die Fettsäuren an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln. Unter Anwendung von Schwefelsäure bildet sich bei Kalkverwendung in Wasser fast unlöslicher Gips, der das Reinigen der Gefäße und die Entfernung der letzten Reste mitgerissener Fettsäure ungemein erschwert und, da er beim Absitzen Fettsäure mit sich reißt, Verluste herbeiführt. Man ist daher, wenn man Kalk verwendet, zu Salzsäure übergegangen. Das durch die Autoklavenspaltung gewonnene Glycerinwasser ist sehr rein und liefert das sogenannte Saponifikatglycerin.

B. Spaltung der Fette im offenen Kessel. Auch die saure Fettsplaltung der Fette mit Schwefelsäure oder mit anderen sauren „Reaktiven“ ist eine reine Wassersplaltung, bei der die Schwefelsäure direkt oder indirekt eine innige Berührung von Fett und Wasser vermittelt. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert mit Fetten unter Bildung von Sulfo-Fettsäuren, welche als Emulsionsbildner dienen; diese sind es, welche als Agens bei der reinen Schwefelsäure-Verseifung wirklich in Tätigkeit treten. Die in Anwendung befindlichen Methoden der Spaltung durch Schwefelsäure beruhen sämtlich auf einem Prinzip; sie unterscheiden sich nur durch das Quantum der aufzuwendenden Schwefelsäure, die ihrer Konzentration sowie die Art ihrer Einführung in das Neutralfett. Von großer Wichtigkeit ist schnelles und möglichst inniges Mischen der Schwefelsäure mit dem Fett und, daß die entstandenen Fettsäuren nicht länger wie unbedingt notwendig der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt werden. Das Fett wird in das Sulfurierungsgefäß gebracht, durch eine Dampfischlange auf 110–120°C erhitzt und unter beständigem Umrühren 4–5% Schwefelsäure von 60° Bé zugeführt. Die Masse nimmt zuerst eine violette, dann braune Farbe an und wird schließlich schwarz. Die Operation darf nicht zu lange ausgedehnt werden, sonst tritt größere Teerbildung ein. Die Sulfofettsäuren werden nun in ein mit Bleiplatten ausgeschlagenes Gefäß gebracht, welches bis zu einem Drittel mit kochendem Wasser angefüllt ist und durch 5–6 stündiges Kochen mit Dampf zersetzt. Die erhaltenen Fettsäuren sind dunkel gefärbt, fast schwarz, und müssen, um eine weiße Farbe zu erhalten, der Destillation unterworfen werden. Bei der Schwefelsäuresplaltung findet wohl stets ein Verlust an Fettsäure und Glycerin statt, dagegen wird eine höhere Ausbeute an festen Fettsäuren erzielt, worauf es hauptsächlich den Stearinfabrikanten ankommt. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf werden mehr feste Fettsäuren und zwar Isoölsäuren erhalten wie ursprünglich im Fett vorhanden waren.

Twitschellverfahren: D. R. P. 114447.

Das Twitschellsplattungsverfahren, genannt nach dem Erfinder, dem amerikanischen Chemiker E. Twitschell, stellt eine glückliche Modifikation der Säuresplaltung der Fette dar. Erst Anfang dieses Jahrhunderts fand es eine größere Verbreitung in Deutschland.

Während beim alten Schwefelsäureverfahren der Emulsionsbildner, nämlich die Sulfofettsäuren in dem zu spaltenden Fett selbst gebildet wird, wobei Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukte durch die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure leiden, setzt Twitschell den Emulsionsbildner in fertigen Zustand dem Fett zu. Er bedient sich dazu einer aromatischen Sulfofettsäure zur gleichzeitigen Erzielung des Emulsions- und Spaltungseffektes. Das ursprüngliche alte Twitschellrezept ist eine Naphthalinoxystearinsulfosäure, hergestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphthalin und Ölsäure. Natürlich-

weise kann eine ganze Reihe solcher Verbindungen hergestellt werden, entsprechend den Gliedern der Fettsäurereihe und der aromatischen Reihe. So kam es, daß im Laufe der Zeit dem alten Twitschellreaktiv sich andere zugesellten, wie Pfeilringspalter der Vereinigten chemischen Werke A.-G., Charlottenburg, der Doppelspalter von Twitschell und der Kontaktpalter von Petroff. Die Verbesserungen, welche diese Spalter in sich bergen, liegen wesentlich in der helleren Farbe der Produkte, wie in der größeren Schnelligkeit der Spaltung. Fundamentale Neuerungen stellen diese Produkte aber nicht dar. Die Anlage und die Arbeitsweise bei Anwendung der verschiedenen Spalter ist allgemein dieselbe. Die Anlage benötigt einen Vorreinigungsbehälter, einen Spaltbottich, 2 Glycerinwasserbehälter und einen Fettabscheider.

Die Arbeit verläuft wie folgt: Das Öl oder Fett wird zuerst einer Waschung unterworfen, wozu es im verbleiten Waschbehälter bis ca. 70° C erwärmt und alsdann vorsichtig 0,5% Schwefelsäure zugefügt, ein bis zwei Stunden durchwallen gelassen, wonach es 12 bis 14 Stunden der Ruhe überlassen wird zum Absetzen des Säurewassers. Die Behandlung bezweckt die Zerstörung aller im Fett enthaltenen Leimsubstanzen, Zellgewebe, Eiweißstoffe. Zweckmäßig wird die Operation des Abends, resp. nachmittags vorgenommen, damit das Absitzen während der Nacht erfolgen kann. Das Säurewasser wird abgelassen. Das so geläuterte Fett fließt nun in die Spalkufe und wird nach Zusatz von ca. 25% Kondenswasser zu lebhaftem Kochen gebracht. Nun wird das mit etwas Kondenswasser angerührte Spaltungsmittel,  $\frac{1}{2}$ –2%, zugesetzt, der Deckel zum Bottich geschlossen und 24 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit sind etwa 85% des Fettes gespalten. Die Spaltung wird unterbrochen und das abgesetzte Glycerinwasser abgezogen; dasselbe wird mit Baryumhydrat oder Baryumkarbonat und schwefelsaurem Aluminium behandelt. Die ersteren dienen zur Entfernung der Schwefelsäure und das zweite, um gewisse niedere Fettsäuren, auch mitgerissene höhere Fettsäuren in unlösliche Aluminiumseifen zu verwandeln. Dieses Glycerinwasser I enthält 12–18% Glycerin, und nach richtiger Reinigung kann beim späteren Eindampfen ein Glycerin von 0,1–0,2% Rückstand erhalten werden. Jetzt wird neues Kondenswasser zum Spaltungsprodukt zugesetzt, es beginnt der zweite Teil der Spaltung; d. h. man kocht noch 12 Stunden. Nach dieser Zeit ist die Spaltung bis etwa 95% fortgeschritten. Die obenauf schwimmende Fettsäure wird vom Glycerinwasser II getrennt, welches bei der nächsten Spaltung als Zusatzwasser verwendet wird.

Doppel-Reaktiv von Ernst Twitschell (D. R. P. T. kl. 23 d 17570, 1913). Das neue Verfahren gleicht im allgemeinen dem üblichen Spaltungsverfahren, ist jedoch von diesem dadurch verschieden, daß man anstatt wie bisher Säuren als Reaktiv zu verwenden, sich als Spaltnittel eines Salzes einer Reaktivsäure bedient. Als Spaltnittel dient z. B. naphthalinsulfofettsaures Baryum. Wenn man dieses Salz den zu spaltenden Fetten oder Ölen zusammen mit einer Säure z. B. Schwefelsäure zufügt, verwandelt es sich in die aromatische Fettsulfosäure (welche die Spaltung bewirkt), indem der basische Teil des Salzes, hier das Baryum, mit der Schwefelsäure einen unlöslichen und daher leicht zu entfernenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryum bildet. Dieses pulverförmige Reaktiv ist so gut wie farblos, so daß es die abgespaltene Fettsäure nicht färbt, und auch das Glycerin bleibt von schädlichen Verunreinigungen frei. Dieses sogenannte Doppelreaktiv von Twitschell bietet gegenüber dem alten Reaktiv mehrere Vorteile, vor allem den, daß die abgespaltenen Fettsäuren heller in der Farbe ausfallen und die Spaltung etwas rascher verläuft.

Eine andere Verbesserung des Twitschell-Verfahrens, die gleichfalls gestattet, eine hellere Fettsäure zu erhalten, haben wir der Forschungsarbeit der Dr. Connstein und Dr. von Schönthan von den Vereinigten chemischen Werken A.-G., Charlottenburg, zu verdanken. Sie kamen durch eine Modifikation in der Reaktivherstellung zu einem hochwertigen Fettspalter, der unter dem Namen Pfeilring-Fettspalter zum Patent angemeldet wurde. Anstatt Öl, wie bei dem Twitschellreaktiv üblich, wird gehärtetes Rizinusöl, das durch Hydrierung von Rizinusöl mit Wasserstoff bei Gegenwart von feinverteiltem Palladium hergestellt und dann gespalten wird, im Verein mit Naphthalin verwendet und daraus durch Sulfurieren mit konzentrierter Schwefelsäure und Auswaschen der Pfeilringspalter hergestellt wird. Wegen patentrechtlicher Zweifel, die aber durch das Erlöschen des alten Twitschell-Patentes im Jahre 1913 ihre Erfriedigung gefunden haben, war bis zu jener Zeit an eine praktische Ausübung des Pfeilring-Verfahrens in größerem Maßstabe in Deutschland nicht zu denken; inzwischen hat es weite Verbreitung gefunden.

Kurz vor Ausbruch des Weltkrieges meldete der Russe G. Petroff ein Patent an für ein besonderes „Kontaktverfahren“. Bei der Bearbeitung der Naphthalinkohlenwasserstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid, oder mit einem Gemische derselben bilden sich bekanntlich bedeutende Mengen organische Sulfosäuren. Zur Gewinnung dieser Naphthasulfosäuren in reinem Zustande wurde das rohe Sulfonierungsprodukt mit einer kleinen Menge Wein- oder Holzgeist oder Azeton gewaschen, wobei die Sulfosäuren in diese Lösungsmittel übergehen und auf solche Weise von den unangegriffenen Naphtheadestillaten leicht und glatt geschieden werden können. Durch Erwärmen oder mittels Luftdurchleitens können die Lösungsmittel entfernt und die Säuren vollständig rein erhalten werden. Sie haben die Form einer gelblichen, halbweichen, im Wasser löslichen unkristallinen Masse, und bestehen aus einem Gemisch

von Sulfosäuren der zyklischen Reihe. Die Wasser- und Alkalilösungen der Naphthasulfosäuren besitzen eine bedeutende Emulsionsfähigkeit und Waschkraft und können in verschiedenen Gebieten der Technik Anwendung finden. Der „Kontaktpalter“ wird genau so angewendet wie Twitschellreaktiv. Auch die Vorreinigung ist dieselbe. Weil der Kontaktpalter schneller arbeitet, muß man etwas reichlich Wasser für die Spaltung ansetzen, da nur in Gegenwart von genügend Wasser die Spaltung glatt vor sich gehen kann. Man nimmt daher ca. 25% Glycerinwasser II von der vorherigen Spaltung, setzt 0,3% Schwefelsäure (60° Bé) und 0,8% Kontaktpalter hinzu. Nach 15stündigem Kochen ist das Fett bis auf ungefähr 85% gespalten, das Kochen wird unterbrochen, das Glycerinwasser nach kurzem Stehen abgelassen. Hierauf beginnt sofort der zweite Teil der Spaltung. Der im Bottich verbliebenen Fettsäure werden Wasser und 0,2% Schwefelsäure von 60° Bé zugesetzt. Nach 4stündigem Kochen ist die Spaltung beendet. Wendet man mehr von dem Spalter an, so geht die Spaltung rascher vor sich; so kann z. B. Leinöl mit 2% Kontaktpalter in 6–7 Stunden bis 93% gespalten werden.

Es wurden auch die Spalteffekte der Salze dieser Mineralölsulfosäuren untersucht. An diesen Arbeiten, die während des Krieges in Petersburg unternommen wurden, nahm ich als Mitarbeiterin von Petroff auch Teil.

Fermentative Spaltung: Das Verfahren beruht auf der beim Studium der Pflanzen- und Tierphysiologie bereits vor langer Zeit gemachten Beobachtung, daß durch in Pflanzensamen enthaltene Fermente eine Fettspaltung bewirkt wird. Es ist das Verdienst von Hoyer, Connstein und Wartenberg, die Beobachtung zu einem technischen Verfahren der Fettspaltung ausgebaut zu haben, indem sie sich dem Studium des im Rizinusamen enthaltenen Fermentes als Fettspaltungsmittel zuwendeten. Das aus diesen Arbeiten im Jahre 1905 hervorgehende Verfahren ist den Vereinigten Chemischen Werken, A.-G., Charlottenburg, patentiert worden.

Die Ausübung des Verfahrens gestaltet sich kurz skizziert wie folgt: Die Apparatur besteht aus einem unten konisch zulaufenden Spalkessel aus Eisen, innen gut verbleit, der mit zwei Hähnen, am Fuße des Konus und im ersten Drittel seiner Höhe, versehen ist. Die Fette werden im Zustande der Verflüssigung, oder wenn an sich flüssig, in natürlichem Zustande mit etwas mangansulfathaltigem (ca. 0,2%) Wasser (35%) emulsiert und nun der mit einem Teil des Fettes und etwas Wasser zu einem Brei angerührte gemahlene Rizinusamen, oder ein Rizinusölsamenextrakt, dem Fettansatz gleichmäßig einverleibt. Die Menge des wirksamen Fermentes wählt man verschieden, je höher der Schmelzpunkt und die Verseifungszahl des Fettes liegt, je mehr ist davon nötig. Öle von der Verseifungszahl 200, wie Leinöl, Cottonöl usw. benötigen 4–6%. Jetzt wird das Reaktionsgefäß bedeckt, während der ersten 12 Stunden ist dieser Ansatz um ein vorzeitiges Niedersinken des wirksamen Fermentes zu verhindern, möglichst oft, mindestens alle viertel bis halbe Stunden, in den weiteren 12 Stunden etwa aller Stunden sehr gut umzurühren. Dann ist die eigentliche Spaltung beendet; sie ist bis etwa 85–95% gediehen. Nun beginnt die weitere Aufarbeitung des Ansatzes.

Man leitet Wasserdampf in mäßigem, die Masse sehr langsam erwärmendem Strome in das Fettgemisch und steigert die Temperatur schließlich bis auf ca. 80° C, wobei man sorgfältig umrührt. Dann gibt man ein bestimmtes Quantum sehr verdünnter Schwefelsäure hinzu, die das Zusammenballen der Samenteile und eine Trennung von Fett und Glycerinwasser bewirkt. Nach längerem Stehen bilden sich drei Schichten: eine untere Glycerinwasser-Schicht, eine Mittelschicht, Samenteile, Fettsäure und Glycerinwasser und eine obere Hauptschicht — die reine Fettsäure; diese wird abgezogen, die untere wässrige wird abgelassen und die schleimige Mittelschicht mit Wasser von anhängendem Glycerinwasser befreit und separiert. Da sie noch etwas Fettsäure zurückhält, wird sie direkt verseift und die Samenteile mit der Unterlage möglichst entfernt. Die gewonnene reine Fettsäure wird in bekannter Weise durch Karbonat verseift, das Glycerinwasser gut gereinigt und eingedampft. Nach diesem Verfahren wird also eine Erwärmung der Fettsäure über 80° C und während des Spaltungsprozesses über ca. 35° C vollkommen vermieden, eine Färbung derselben durch Temperatureinflüsse ist vollkommen ausgeschlossen. Es resultieren meistens sehr helle Fettsäuren, die besonders für Toiletteseifenfabrikation zu empfehlen sind. Für die fermentative Spaltung eignen sich nur flüssige Öle oder Fette mit einem nicht höher als 35–40° C liegenden Schmelzpunkt. Oberhalb dieser Temperatur verliert das Ferment, der Rizinusölsamenextrakt, seine Wirkung. Die fermentative Spaltung dürfte zurzeit in der Technik wohl kaum angewendet werden, da es einerseits an flüssigen Ölen fehlen dürfte, andererseits ist es gegenwärtig nicht rentabel, da die Rizinusaat sehr teuer ist.

Krebitz-Verfahren: Das in den ersten Jahren nach seiner Einführung von vielen Seiten angefeindete Krebitz-Verfahren hat sich im Laufe der Zeit zu einer gewinnbringenden, den höchsten Anforderungen entsprechenden Betriebsmethode entwickelt, bei der sogar aus weniger gutem Fettmaterial hochwertige Seifen erzielt werden; namentlich bei der Verarbeitung von Abfallfetten birgt es unschätzbare Vorteile in sich. Das Krebitz-Verfahren ist kein eigentliches Spaltverfahren, sondern im engeren Sinne ein quantitatives Verseifungsverfahren; und weil es reines Glycerinwasser liefert, soll es hier mit besprochen werden. Es besteht im wesentlichen in Herstellung einer porösen Kalkseife, die mit Sodälösung zu Natronkernseife und kohlen-

saurem Kalk leicht aufschließbar ist. (D.R.P. 155,108, 1902.) Die Kalkverseifung wurde in alter Zeit in offenen Gefäßen bei gewöhnlichem Druck ausgeführt, indem man die Fette, vornehmlich talgartige, mit Kalkmilch unter fortwährendem Rühren 8 bis 15 Stunden kochte. Es wurde eine sehr harte, krümelige Masse (Kalkseife) und ein so dünnes Glycerinwasser erzielt, daß es kaum auf die Beaumé-Spindel wirkte. Diese alte, umständliche Kalkverseifung ist dann von der Fettspaltung in Autoklaven abgelöst worden, weil durch diese der große Schwefelsäureverbrauch auf ein Viertel reduziert werden konnte.

Auch die Umsetzung der Kalkseife mit Soda ist schon vor Krebitz versucht worden. Im Jahre 1873 ist von Tardoni ein englisches Patent angemeldet worden, das die Verseifung von Neutralfetten mit Ätzkalk und die Umsetzung der Kalkseife durch Kochen mit kohlensaurem Natron zum Gegenstand hatte. Auch Maurice Duclos hat sich mit der Ausführung dieses Gedankens befaßt. Die technische Verwertung scheint damals aber auf unüberwindliche Schwierigkeiten gestoßen zu sein und wurde fallen gelassen.

Unabhängig und wahrscheinlich in Unkenntnis dieser Vorversuche kam P. Krebitz, München zu Anfang dieses Jahrhunderts auf die gleiche Idee und baute sie zu einem betriebsfähigem Verfahren aus. Die Hauptschwierigkeit bestand in der gleichmäßigen Herstellung einer leicht aufschließbaren Kalkseife. Diese gelang Krebitz durch Verseifung der Fette mit starker Kalkmilch in Emulsion, ohne längeres Kochen und Rühren, durch gründliches Vermengen des geschmolzenen Fettes mit einem geringen Überschuß an Kalkmilch und Erwärmen auf 90–100° C. Die Verseifung setzt ohne weitere Wärmezufuhr in zugedeckten, beliebig großen Bassins von selbst ein und verläuft quantitativ. Die erzielte Kalkseife stellt eine lockere, poröse, leicht zerreibbare Masse dar, die das Glycerin in ziemlich konzentrierter Form aufgesaugt enthält. Durch geeignete selbsttätige Bagger wird in den größeren Betrieben diese Kalkseife auf die Mühlen gebracht, zu Gries gemahlen und in leicht konische, eiserne hohe Türme geworfen, wo sie durch automatische Beduschung mit schwachem Glycerinwasser oder heißem Wasser ausgelaugt „entglyzeriniert“ wird. Je nach Art des verseiften Fettes wird ein 12–20%iges Glycerinwasser gewonnen, welches wenig Kalkseife niedriger Fettsäuren und etwas freien Ätzkalk gelöst enthält. Nach Ausfällung des Kalkes und der Kalkverbindungen und dem Konzentrieren des Glycerinwassers resultiert ein erstklassiges Rohglycerin, das nahezu aschefrei ist. Die von Glycerin befreite Kalkseife wird durch Transportschnecken mit eingeschalteten Transportschaukeln zu den Seifenkesseln befördert, dort in eine berechnete Menge konzentrierter Sodalösung gleichmäßig eingestreut, und dadurch in Natronseife und kohlensauren Kalk umgewandelt. Der beim Aussalzen in die Unterlage gehende kohlensaure Kalk reißt mechanisch eine gewisse Menge Kernseife mit, weshalb er nach Abzug der Unterlage zur Lösung des mitgerissenen Seifenkerns mit Wasser aufgeschlämmt werden muß. Der aufgeschlämmte kohlensaure Kalk wird in der Filterpresse von der Seifenlösung befreit und mit heißem Wasser vollkommen ausgelaugt. Die seifenfreien Kalkkuchen fallen fast trocken aus der Filterpresse und können, von den letzten Resten Wassers befreit, im Schachtofen gebrannt und wieder in den Kreislauf der Verseifung zurückgeleitet werden.

Das Krebitz-Verfahren scheint ursprünglich den kleinen Betrieben zugedacht gewesen zu sein. Im Laufe der Jahre wurde es jedoch mehr von den Großbetrieben übernommen und in maschineller Hinsicht entwickelt, so daß eine solche Anlage einer Kunstmühle ähnelt, wobei die Handarbeit fast ganz ausgeschaltet worden ist. Seit dieser Zeit wird über das Verfahren auch weniger berichtet, und es ist schwer, von den danach arbeitenden Großbetrieben über Verbesserungen Auskunft zu erhalten. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist ferner noch der, daß Fettsäuren dabei überhaupt nicht resultieren und daß deshalb jedes Nachdunkeln der Seifen vollständig ausgeschlossen ist. Nach persönlicher Mitteilung des Erfinders wird es von seiten einiger weniger orientierten Seifenfabrikanten als ein Nachteil angesehen, daß das Verfahren eine genaue chemische Betriebskontrolle erfordert. Ich überlasse dieses zur Beurteilung den anwesenden Kollegen, ob das als Nachteil angesehen werden kann.

Welches Verfahren heute am meisten gebraucht wird, läßt sich nicht genau sagen, jedenfalls wird der größte Teil der Abfallfettsäuren, die ja heute teilweise für die Seifenfabrikation zur Verfügung stehen, soweit als möglich direkt mit Karbonat und ihr Gehalt an neutralem Fett mit kaustischer Lauge verseift. Die Unterlaugen werden an die Glycerinfabriken verkauft oder aber von den Fabriken selbst behandelt und eingedickt.

Es folgte eine sehr angeregte Diskussion, an der sich die Herren Prof. Paal, Prof. Rassow, Dr. von Bosse, Dr. Thieme u. a. beteiligten.

Prof. Paal erörterte die Frage, ob das Twitschellreaktiv, die Naphthalinoxystearinsulfosäure, eine chemische Verbindung oder nur ein Gemisch wäre. Diese Frage konnte gegenwärtig nicht entschieden werden, da darüber in der Literatur nichts mitgeteilt ist.

Die Frage der verschiedenen Fettspaltungsmethoden wurde von Dr. v. Bosse und von anderer Seite eingehend besprochen. Besonders wurde auf die Vorzüge der Spaltung in Autoklaven hingewiesen; wenn die Klippen dieses Verfahrens gut bekannt sind, so ist es eines der empfehlenswertesten, da es am schnellsten und glattesten zum Ziele führt.

Dr. v. Bosse und Dr. Thieme wiesen auf die gesundheitsschädliche Wirkung bei der Arbeit mit dem Rizinusamenextrakt hin, die

wohl den hauptsächlichsten Grund der Nichtanwendung dieses Verfahrens bilde.

Dr. v. Bosse sprach über die praktische Anwendung des Krebitz-Verfahrens und betonte die großen Vorzüge desselben. [A. 237.]

## Gläserner Autoklav.

Nach Dr. SCHMIDT (Chem. Universitätslaboratorium Heidelberg).

Der ganz aus Glas gefertigte Autoklav wurde für Arbeiten unter mäßigen Drucken und Reaktionen, bei denen eine sehr bedeutende Gasentwicklung die Verwendung von Einschlußröhren nicht gestattete, hergestellt und dann weiter für andere Zwecke (Einleiten von Gasen unter Druck) ausgebaut. Er eignet sich überall da, wo größere Mengen, als in einem Einschlußrohr untergebracht werden können, unter Druck reagieren sollen und leistet durch ein verstellbares Ventil Schutz gegen Zertrümmerung des Gefäßes, wenn das Ventil mit Paraffinöl, nicht aber mit einem zähen Fett, gedichtet wird. Ganz besonders praktisch erwies sich der Apparat auch für Spaltungen mit konzentrierter Salzsäure, die erst bei hohen Temperaturen eintreten.

Es wurde sorgfältig jede Metallverbindung vermieden, wodurch die Substanzen verunreinigt oder unter Umständen, wie bei Stickstoffwasserstoffsäure, Explosion ausgelöst werden könnte. Der Apparat kann bis zu 4 Atm. Überdruck belastet werden; bei enger Wahl des Halses und des Ventilquerschnittes können leicht erheblich höhere Drücke erreicht werden.

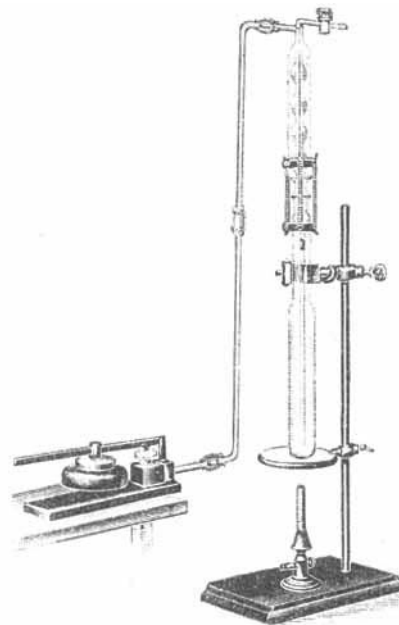
Die Heizung geschieht mittels eines Paraffinölbades oder mit Hilfe eines Dampfmantels durch überhitzten Wasserdampf.

Zur Durchführung zahlreicher Reaktionen, bei welchen sich der gewünschte Druck nicht von selbst einstellt, ist es nötig, ihn mit Hilfe einer Kohlensäure- oder Stickstoffbombe mit Drosselventil einzustellen und aufrechtzuerhalten. Die jeweils erforderliche Ventilbelastung, bei der ständig schwaches Abblasen stattfindet, wird durch Ausprobieren leicht gefunden.

Der Apparat ist mit zwei Kühlern ausgestattet, deren einer entweder bei niedrig siedenden Flüssigkeiten oder für solche Reaktionen zu verwenden ist, bei denen sich infolge von Gasentwicklung von selbst der erforderliche Druck bildet; der andere, mit Gaseinleitungsrohr versehene Kühler dient allen übrigen Zwecken.

Der Hahnstopfen im Gaszuleitungsrohr muß ständig durch eine Feder gesichert sein, da er sonst möglicherweise durch den Druck herausgehoben werden kann.

Alleinige Herstellung und Vertrieb erfolgt durch die Firma L. Hornmuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg. [A. 6.]



## Personal- und Hochschulschriften.

Ehrungen: Dem Großindustriellen A. Calmon, Begründer und Generaldirektor der Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.-G., Hamburg, ist von der Technischen Hochschule in Breslau die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verliehen worden. — Prof. Dr. Ed. O. von Lippmann wurde vom Naturwissenschaftlichen Verein für Sachsen u. Thüringen zum Ehrenmitgliede ernannt.

Es wurden gewählt: Prof. Dr. H. H. Meyer, Wien, zum korrespondierenden Mitgliede der physikalisch-mathematischen Klasse der Preussischen Akademie der Wissenschaften; Physiker Exz. Prof. Dr. Röntgen, München, korrespondierendes Mitglied der physikalisch-mathematischen Klasse der Preussischen Akademie der Wissenschaften, zum auswärtigen Mitgliede derselben Klasse.

Lehraufträge erhielten: Prof. Dr. W. Westphal für Experimentalphysik für Pharmazeuten und Studierende der Zahnheilkunde und Privatdozent Dr. G. Hertz für Ionenlehre und Elektronentheorie in der Berliner philosophischen Fakultät. — Prof. Dr. K. Freudenberg, bisher Privatdozent an der Universität Kiel, hat sich an der Münchener Universität für Chemie habilitiert.

Es wurden ernannt (berufen): Prof. Dr. H. Fühner in Königsberg i. Pr. auf den Leipziger Lehrstuhl der Pharmakologie an Stelle des zurücktretenden Prof. R. Boehm; G. Gueß, Prof. der Metallurgie an der Universität Toronto, Canada, zum Leiter der Abteilung in Toronto des Institute of Mining and Metallurgy; J. C. Irvine, Prof. der Chemie an der Universität St. Andrews, zum Rektor dieser Universität.