

auf die Anionen an. Die Ladung der Kolloideilchen erkennt man aus der Richtung, in der sie sich bei der sog. *Kataphorese* bewegen: man schickt einen elektrischen Strom durch die kolloide Lösung und prüft, ob die Teilchen mit einer scharfen Grenze vom positiven oder negativen Pol fortwandern.

Weit weniger durchsichtig ist das Verhalten der hydrophilen Sole. Sie sind recht unempfindlich gegen Salze wie die der Alkali- und Erdalkalimetalle, eine Ausflockung tritt erst in hohen Konzentrationen ein, und dabei spielt neben der Ladung der Teilchen die Hydratation eine größere Rolle als bei den hydrophoben Solen. Viele von ihnen, namentlich die Eiweißstoffe, sind *amphoter*, d. h. sie können sich sowohl als Säuren wie als Basen verhalten. Sie sind deshalb äußerst veränderlich gegenüber Wasserstoffionen, fast alle Eigenschaften ihrer Lösungen hängen in einschneidender Weise von deren Konzentration ab, und der sog. *isoelektrische Punkt*, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration, bei der die Teilchen gerade durch die Wasserstoffionen entladen sind, ist ein ausgezeichneter Punkt. In ihm werden die Eiweißteilchen am leichtesten koaguliert, ohne daß das so rasch zu geschehen braucht wie bei den hydrophoben Solen.

Die hydrophilen Sole der natürlichen Eiweißstoffe können nun in hydrophobe verwandelt werden. Dies geschieht z. B. durch Erhitzen: wird eine salzhaltige Eiweißlösung erhitzt, so wird das Eiweiß chemisch verändert, es wird denaturiert, und die so entstandene Lösung des denaturierten Eiweißes ist gegen Salze empfindlich und wird von ihnen koaguliert. Auch hier wird sowohl die chemische Umwandlung, das Denaturieren, wie die Koagulation entscheidend von dem Gehalt an Wasserstoffionen beeinflußt.

Sind Teilchen hydrophiler Sole neben solchen hydrophober vorhanden, so treten sie in recht mannigfacher Weise miteinander in Wechselwirkung. Viele hydrophile Sole, wie die der Eiweißstoffe, begünstigen in kleinen Konzentrationen die Koagulation eines hydrophoben Sols, sie wirken *sensibilisierend*; sie koagulieren auch unter Umständen an und für sich. Bei größeren Konzentrationen der hydrophilen Teilchen beobachtet man fast immer eine *Schutzwirkung*, die Gegenwart des hydrophilen Sols schützt das hydrophobe vor der Flockung durch die Salze.

In der Würze und im Bier sind so mannigfache Kolloide enthalten, daß man mit vielen dieser Vorgänge wird rechnen dürfen. Die von vornherein in der ungekochten Würze vorhandenen Kolloide sind wohl meist mehr oder minder hydrophil. Erhitzt man die Würze mit dem Hopfen, so tritt beim Brechen der Würze die eben beschriebene Erscheinung der Koagulation einer Eiweißlösung ein: die Eiweißstoffe werden denaturiert und von den anwesenden Salzen koaguliert; wie rasch und glatt der Vorgang vonstatten geht, wird namentlich von der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration abhängen. Ob die Angabe, daß beim Brechen der Würze der Hopfen die Abscheidung des Eiweißes begünstigt, auf eine Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration zurückzuführen ist oder auf eine Sensibilisierung durch die Hopfenkolloide, lasse ich dahingestellt. Vielleicht wird man auch mit der Möglichkeit rechnen, daß diese Kolloide in größere Konzentration auf die in der Flüssigkeit zurückbleibenden, jetzt wohl weitgehend denaturierten Eiweißstoffe schützend wirken. Meine Erfahrung auf diesem Gebiet reicht nicht hin, um zu beurteilen, wie weit andere Trübungen, die man beim Bier beobachtet, etwa die Glutinatrübung, als rein kolloidchemische Vorgänge anzusprechen sind.

Übrigens hat man die Sensibilisierung eines hydrophoben Sols durch hydrophile dazu verwendet, um die verschiedenen, in der Würze enthaltenen Kolloide zu unterscheiden. *Windsch* und *Bermann*²⁾ haben sie durch fraktionierte Ultrafiltration in Fraktionen gesondert, und haben die einzelnen Fraktionen auf Grund der Eisenzähligkeit gekennzeichnet, d. h. auf Grund ihrer Fähigkeit, die Koagulation eines Eisenhydroxydsols durch ein Salz (wie Kochsalz) zu begünstigen. Hydrophile Sole verschiedener Art scheinen sich bezüglich dieser Fähigkeit merklich zu unterscheiden.

Zum Schluß noch einige Worte über das Verhalten der Hefezellen als Adsorbens. Es liegt eine Reihe von Untersuchungen vor, aus denen hervorgeht, daß abgetötete Hefezellen gelöste Stoffe, wie Phenol, Sublimat u. a. entsprechend den bei der Adsorption bekannten Gesetzmäßigkeiten aufnehmen können. Aber auch bei der lebenden Hefe wird man sicher mit solchen Adsorptionen rechnen dürfen. So haben *Windsch*, *Dietrich* und *Heinberg* gezeigt³⁾, daß stark adsorbierbare Stoffe wie Amyl- und Oktylalkohol oder Nonylsäure die Gärung hemmen und die Hefezellen verändern, und zwar unterscheiden sich die beim Amyl- und Oktylalkohol für eine bestimmte Wirkung erforderlichen Konzentrationen in einer Weise, wie es der obenerwähnten *Träubeschen* Regel entspricht. Auch andere Hemmungen, die beim Gärprozeß beschrieben werden, scheinen darauf zu beruhen, daß stark adsorbierbare, seien es echte, seien es kolloid gelöste Stoffe, entstehen, die von der Hefe adsorbiert werden. Diese können entweder die Hefezellen unmittelbar schädigen, sie können aber auch einfach dadurch wirken, daß sie infolge ihrer Adsorption den Zucker von der Oberfläche verdrängen und dadurch die Gärung beeinträchtigen.

²⁾ loc. cit. S. 4

³⁾ Biochem. Ztschr. 107, 172 [1920].

Dies ist in großen und unvollkommenen Umrissen ein Bild dessen, was man mit Hilfe der Kolloidchemie bisher zu erklären versucht hat. Hier wie bei vielen anderen technischen und biologischen Vorgängen wird die Kolloidchemie eine um so wirksamere Mitarbeiterin sein, je besser und eher es gelingt, die Eigenschaften auch solcher kolloiden Lösungen zu erforschen, die eine große Zahl verschiedenartiger Teilchen enthalten, eine Aufgabe, an die sie bisher unter den Bedingungen des Laboratoriums nur zögernd herangetreten ist.

[A. 142.]

Die wissenschaftliche Einteilung technischer Seifen.

Von TH. LEGRADI, Göppingen.

(Eingeg. 11.8. 1922.)

In Lehr- und Handbüchern findet sich, oft mit etwa folgenden Worten, der Satz über die Einteilung der Seifen: Man unterscheidet harte Seifen (Natronseifen) und weiche Seifen (Kaliseifen). Die ersten trennt man in Kernseifen, Halbkernseifen und Leimseifen, die Kaliseifen in transparente Seifen, Kornseifen usw. Diese scharf konturierte Einteilung läßt sich aber schon längst nicht mehr mit den Forschungsergebnissen der Seifenchemie vereinigen. Diese hat gezeigt, daß die Einteilung nach anderen Merkmalen als die Härte und Alkalibasis nicht nur umfassender und befriedender für den Fortschritt der Erkenntnis, sondern auch in Hinsicht auf das Bekannte richtiger ist. Die Einteilung der Seifen muß danach auf Grund ihrer Genese erfolgen. Seifen, welche nach ihrem Entstehen aus Fett oder Fettsäure eine Trennung des Leims in Kern und Unterlauge (mit allen Modifikationen der Siedeweise und Herstellungsart) erfahren haben, werden als Kernseifen, alle anderen als Leimseifen bezeichnet. Die ersten bieten im Gegensatz zur letzteren größte Gewähr für Unverfälschtheit, Reinheit und Unschädlichkeit gegenüber dem Substrat, während Leimseifen mehr oder minder unverfälscht und rein hergestellt werden können, aber ebenso als Schwindelseifen mit geringstem Fettgehalt und hohem Prozentsatz an Streckungsmitteln und Wassergehalt erzeugt werden.

Die Aussalzbarkeit der Alkaliverbindungen verschiedener Fettsäuren ist grundlegend unterschiedlich. Während die Natriumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure, auch noch der Ölsäure, elektrolytisch empfindlich sind, also durch Salz (NaCl) leicht aus dem Leim getrieben werden, trifft dies für die Seifen aus Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Capryl-Caprin-Laurinsäure u. a.) nicht zu, sie sind salzbeständig und verharren im Leim. Man nennt daher Fette mit aliphatischen Carbonsäuren vom ersten Typus Kernfette — hierher gehören Talg, Palmöl usw. —, die vom zweiten Typus Leimfette — ihre wichtigsten Vertreter sind Cocosöl und Palmkernöl. Im allgemeinen gilt, daß die Fettsäuren mit hoher Kohlenstoffzahl elektrolytisch empfindliche, die kohlenstoffarmen elektrolytbeständige Seifen ergeben. Die der gesättigten Fettsäuren sind unter sonst gleichen Umständen wieder leichter aussalzbar als die Seifen der Ölsäurerreihe. Wie man sieht, ist diese Einteilung nicht wie die oben zitierte in schlagschattenartiger Schärfe umrissen, sondern zeigt fließende Übergänge. Über die Härte der Seifen sagt sie überhaupt nichts aus. Tatsächlich wurden Natronseifengallerten von schmierseifenartiger Beschaffenheit als Schmierseifen verkauft und verbraucht, und seit langer Zeit werden feste Kaliseifen, für die Textilindustrie besonders, als erstarrte wasserarme Seifenleime in Blöcken, Stücken und Schnitzeln in den Handel gebracht. Die vorzüglichen milden Eigenschaften, die auch in kaltem Wasser hervorragend gute Reinigungs- und Schaumkraft der Kaliseifen war Anlaß zu einem Versuch, sie in Riegel- und Stückform zum Gebrauch im Hause auf den Markt zu bringen. Leider zeigten diese Kalileimseifen ungenügende Haltbarkeit im Gebrauch, sie erweichten im Wasser unter Verfärbung, sprangen nachher bei Trocknung infolge auftretender Spannungen in kleine Stücke und konnten sich trotz ihrer guten Qualität wegen dieser Fehler nicht einführen. Sie beweisen aber, daß die Einteilung in weiche oder Kaliseifen und harte oder Natronseifen nicht aufrechtzuhalten ist. An sich sind sowohl Kali- wie Natronsalze der Fettsäuren natürlicher Fette von festem Aggregatzustand. Beide sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, in den gewöhnlichen Seifenlösungen ist Wasser Dispersionsmittel, kann aber auch, wie in Stückseifen, disperse Phase sein. Im Gegensatz zu den kolloiden wässrigen Lösungen sind die alkoholischen echten Lösungen. Ein bemerkenswerter Unterschied liegt aber im Wassergehalt und etwa in den hygroskopischen Eigenschaften technischer Seifen, beides regulierbar und weitgehend von dem Entstehungszustand abhängig. Wasserfreie technische Seifen zeigen immer feste Beschaffenheit.

Wie oben ausgeführt wurde, ist die Säurekomponente der Seife für die Elektrolytischempfindlichkeit maßgebend, wofern der gleiche Elektrolyt zur Trennung des Kerns Verwendung findet. Dabei ist für Natronseifen Natronsalz, für Kaliseifen Kalisalz zur Abscheidung aus dem Leim zu benutzen. Verwendet man nicht gleichnamiges Salz, so finden Umsetzungen statt, wie das bei Herstellung der alten deutschen Kernseife der Fall war. Die aus Holzaasche mit Calciumhydroxyd hergestellte Kalilauge (Äscherlauge) ergab nach dem Versieden einen Kaliseifenleim, der durch entsprechend große Kochsalzmengen auf mehreren „Wässern“ in praktisch nahezu kalifreie Natron-

seife umgesetzt wurde. Seit jeher war das Siedesalz Chlornatrium. Untersuchungen über den wechselnden Einfluß des Salzes auf elektrolyt-empfindliche Seifen im Leim ergaben, daß bei gleichen Fettsäure nach Art und Menge — in großen Zügen — der Elektrolyt mit kleinstem Molekulargewicht die stärkste aussalzende Wirkung ausübt. Das Natriumchlorid hat also fast optimale Wirkung unter allen verfügbaren Stoffen. Und da Chlorkalium die Kalileimseifen (erstarren Seifenleime) des Handels selbst in nahezu gesättigten Lösungen zu fester Seife nicht auszusalzen vermag, sie vielmehr als Kern von Schmierseifenbeschaffenheit abschied, folgerte man, daß feste Kalikernseifen überhaupt nicht herstellbar wären.

Es zeigte sich aber, daß die Gesetzmäßigkeit höchster Wirkung kleinsten Molekulargewichten nicht durchgängig gültig ist. So vermochte man aus Seifen mit Kalibasis, welche über gesättigtes Kaliumchloridlösung als Schmierseife abgeschieden wurden, mit Kaliumacetat einen festen Kern zu erhalten, der Silberfluß, Haltbarkeit, Reinheit und andere Merkmale der Kernseifen zeigte, ohne seine vorzüglichen Eigenschaften als Kaliseife verloren zu haben. Diese Seifen werden dank ihrer Reinheit und Gleichmäßigkeit für Medizin, Kosmetik und Textilindustrie voraussichtlich große Bedeutung erlangen. Überdies stehen sie bei Herstellung aus Kernfetten in ihren Eigenschaften den Natronseifen aus tropischen Fetten näher als gleich zusammengesetzte Natronseifen, gestatten also Ersparnis der teuersten und nur mehr vom Ausland beziehbaren Seifenrohstoffe.

Ist die Einteilung in harte und weiche Seifen also rein beschreibend, so ist die Gleichsetzung der einen mit Natron-, der andern mit Kaliseifen sogar falsch. Nicht einmal harte Kernseife muß Natronseife sein. Und sehr viel schneller als an Unterschieden der Härte wird an der auffallend besseren Schaumfähigkeit die Kaliseife als solche erkannt werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen:

- Kernseifen entstehen durch Koagulation des Seifenleims und stellen Gele dar. Sie können, müssen aber nicht notwendig, festen Zustand bei Zimmertemperatur aufweisen. Sie können entweder nur Kali oder nur Natron oder beide Alkalien als Basen enthalten.
- Leimseifen entstehen in dauernd einphasigem System ohne Störung der Homogenität der räumlichen Verteilung und stellen erstarrte Seifenleime dar. Auch sie können, müssen aber nicht notwendig festen Zustand bei Zimmertemperatur aufweisen, gleichgültig, ob sie nur Kali oder nur Natron oder beide Alkalien als Basen enthalten.
- Halbkernseifen entstehen durch Bildung zweier Phasen bei der Abkühlung und sind ein Gemisch beider koexistenter Phasen. Sie sind bisher nur mit Natron als Basis hergestellt worden, nach Herstellung fester Kalikernseifen steht der von Kalihalbkernseifen kein ersichtliches Hindernis mehr entgegen.

Dies ist in großen Zügen die heute gültige wissenschaftliche Einteilung technischer Seifen.

Literatur: Seifenfabrikant Jahrg. 1910 u. ff.; Deutsche Zeitschr. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 1922; A. Seifensiederzeitung 1910 u. ff.; Ubbelohde-Goldschmidt, Handb. d. Chem. u. Technol. d. Öle u. Fette Bd. III. [A. 205.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker.

XX. Hauptversammlung am 28. und 29. September in Kassel.

Auszug aus der Tagesordnung:

Donnerstag, den 28. September, vorm. 9 Uhr (Ratskeller): Vorträge. Geh. Reg.-R. Prof. Dr. Th. Paul, München: „Der saure Geschmack wichtiger in den Lebensmitteln vorkommender Säuren“.

Ministerialrat Prof. Dr. Juckenack, Berlin: „Wird voraussichtlich die weitere Erforschung der physiologischen Bedeutung der Vitamine die bisherige Herstellung, Zubereitung und Beurteilung der Lebensmittel wesentlich beeinflussen?“

Prof. Dr. Gronover, Altona: „Beiträge zur Milchuntersuchung“. Dr. Litterscheid, Hamm: „Über ein Taschenpolarisationsmikroskop und seine Anwendung in der Butterkontrolle“. (Mit Demonstrationen.)

Dr. Schelbach, Bielefeld: „Die Beurteilung gefüllter, insbesondere alkoholhaltiger Schokoladenerzeugnisse“.

Freitag, den 29. September, vorm. 9 Uhr (Ratskeller): Besprechungen über Nahrungsmittelgesetzgebung und Nahrungsmittelkontrolle. Untersuchungsgebühren. Standesfragen. Vorträge.

Prof. Dr. A. Bömer, Münster: „Über den Wassergehalt der Margarine“.

Dr. Swaving, Haag: „Über die holländischen Käseverhältnisse und über die Fettnormen für Käse“.

Prof. Dr. Heiduschka, Dresden: „Untersuchungen über orientalische Zuckerwaren“.

Dr. O. Lüning, Braunschweig: „Über den Nachweis von Maismehl in Backwaren“.

Dr. Griebel, Berlin: „Über derzeitige Mißstände im Gewürzhandel“.

Dr. Kappeler, Magdeburg: „Nachweis von Milch in Backwaren“

Auslandsrundschau.

Japanische Pharmazeutenstiftung. Die Japanische Pharmazeutische Gesellschaft hat einen Aufruf zur Sammlung von Mitteln erlassen, um einen Hilfsfonds für notleidende deutsche Pharmazeuten und Chemiker und deren Familien zu beschaffen. Zu dem Ausschuß, der sich an die Spitze des Unternehmens stellte, gehören japanische Pharmazeuten wie die Professoren Nagai, Tamba, Tahara, Yamada, Ikeguchi. Die Sammlung hat den Erfolg gehabt, daß dem deutschen Botschafter in Tokio fast zwei Millionen Mark eingehändigt werden konnten. Gesuche um Gewährung von Unterstützungen aus dieser Stiftung sind an die Geschäftsstelle der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Str. 2—4 zu richten.

Neue Bücher.

Barth, Max, Die Obstweinbereitung mit besonderer Berücksichtigung der Beerenobstweine. Eine Anleitung zur Herstellung weinartiger und schaumweinartiger Getränke aus den Früchten der Gärten und Wälder. 9., verb. Auflage. Mit 26 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart 1922. Verlag Eugen Ulmer.

Beckurts, Dr. Heinrich, Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. Sonderabdruck aus dem Jahresbericht der Pharmazie. Unter Mitwirkung von Apotheker D. Dietze. 30. Jahrgang. Göttingen 1922. Verlag Vandenhoeck und Rupprecht.

Bund angestellter Chemiker und Ingenieure, Sozialpolitische Schriften. Denkschrift zum Erfinderschutz. 1. Folge. Heft 6. Berlin 1922. Verlag des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure.

Eder, Hofrat Dr. Jos. Maria, Jahrbuch für Photographie und Reproduktionsverfahren für die Jahre 1915—1920. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner. 29. Band. Mit 155 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle 1921. Verlag Wilhelm Knapp.

Geisler, Dr.-Ing. Kurt, Künstlicher Kautschuk für die elektrischen Isolierungszwecke. Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Herausgegeben vom Verein deutscher Ingenieure. Schriftleitung: D. Meyer und M. Seyffert. Heft 250. Berlin 1922. Verlag des Vereins deutscher Ingenieure.

Gilman, Henry and Clarence J. West, National Research Council, Reprint ans Circular Series of the National Research Council. Organomagnesium compounds in Synthetic Chemistry, Number 24. A. Bibliography of the Grignard Reaction, 1900—1921.

Greimer, Dr. phil. Karl, Handbuch des praktischen Desinfektors. Ein Leitfaden für den Unterricht und ein Nachschlagebuch für die Praxis. Mit 8 Tafeln und 20 Abbildungen im Text. 2., verb. und verm. Auflage. Dresden 1922. Verlag Theodor Steinkopff.

Grosmann, Prof. Dr. H., Ausgewählte Vorträge und Schriften von Adolf Frank über Kalisalze, Kalkstickstoff, Moorkultur und Torfverwertung, Zellstoffgewinnung, Mosaikindustrie usw. Mit 14 Figuren im Text. Berlin 1922. Verlag M. Krayn.

Grube, Dr. Georg, Grundzüge der angewandten Elektrochemie. Bd. 1, Elektrochemie der Lösungen. Dresden 1922. Verlag Theodor Steinkopff.

Henniger, K. A., Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. Ausgabe A in 2 Ausgaben: A mit, B ohne den Anhang „Elemente der Geologie“. Nach systematisch methodischen Grundsätzen für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Bearbeitet von Dr. Martin Heidrich. 12. und 13., verb. Auflage. Mit 226 (Ausgabe A), 203 (Ausgabe B) in den Text gedruckten Abbildungen und einem Titelbild. Leipzig 1922. Verlag B. G. Teubner.

Kind, Dr. W., Das Bleichen der Pflanzenfasern. 2., verm. und verb. Auflage. Mit 67 Abbildungen und 3 Plänen für Bleichereianlagen. Wittenberg 1922. Verlag A. Ziemsen.

Liesegang, Dr. Raphael, Kolloidchemie 1914—1922. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von Dr. R. Liesegang. Band VI. Dresden 1922. Verlag Theodor Steinkopff.

Marcusson, Prof. Dr. J., Die Untersuchung der Fette und Öle. 2. Auflage des Laboratoriumsbuches für die Industrie der Fette und Öle, Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien. Band XIV. Mit 20 Abbildungen und 22 Tabellen. Halle 1921. Verlag W. Knapp.

Verein deutscher Chemiker.

Gebührensätze für Analysen.

Die Kommission für die Festsetzung der Zuschläge hat am 15. September beschlossen, die Zuschläge zu dem gedruckten Tarif um 300% auf 700% zu erhöhen.

Dr. H. Alexander. Prof. Dr. A. Binz. Prof. Dr. W. Fresenius. Generaldirektor Dr. A. Lange. Prof. Dr. A. Rau.