

Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Seifenindustrie.

Von Dr. E. L. LEDERER, Hamburg.

(Eingeg. 15./7. 1924.)

Die Seifenindustrie ist von den chemischen Industrien vielleicht am längsten im Banne der Empirie geblieben, ja sie hat sich teilweise heute noch nicht von ihr gänzlich befreit; insbesondere was einesteils die Zusammenstellung des Fettansatzes, andernteils den Verseifungsprozeß selbst anlangt, stehen wir erst am Anfange der wissenschaftlich exakten Durcharbeitung, die uns von reiner Empirie unabhängig machen soll.

Als einer der größten Fortschritte ist wohl der Umstand zu bezeichnen, daß heute in jedem größeren und bereits in sehr vielen mittleren Betrieben der Fachchemiker die ihm gebührende Rolle spielt.

Die folgenden Angaben sollen rein orientierend sein. Insbesondere sind von den unzähligen Patenten auf dem Gebiete des Apparatebaus alle jene weggelassen, die bloße „Papierpatente“ sind oder nur geringfügige Änderungen bereits bestehender Maschinen darstellen. Das Analoge gilt für das Gebiet der patentierten Verfahren.

Apparatur.

Wer sich über die heute notwendige Apparatur und Maschinenanlage informieren will, lese den Aufsatz von Gäbler¹⁾: „Ein Gang durch eine moderne Seifenfabrik“, oder den von G. Illert²⁾. Der Stand der Apparatur ist fast der gleiche geblieben wie vor dem Kriege. An sich alt sind z. B. die Vorrichtungen zum Rühren der Seife während des Verseifungsprozesses; anfänglich von Hand betrieben haben sich in letzter Zeit besonders die Taifunrührwerke gut eingeführt. Ursprünglich hielt man das ständige Rühren nur bei der Herstellung der kaltgerührten Seife für nötig; heute weiß man aber, daß auch bei der gesottenen Seife die Zeit des Verseifungsvorgangs durch ein Rührwerk mit höherer Tourenzahl auf etwa die Hälfte herabgesetzt werden kann.

Die Automatisierung der Anlage hat auch auf den Transport von einer Maschine zur anderen übergreifen, so daß vom Augenblicke des Schmelzens der Fette bis zum Schneiden des pilierten Stranges in Seifenstücke von gewünschter Form und Größe die Arbeit des Menschen eine bloß überwachende geworden ist. Natürlich lassen sich auch heute noch manche Arbeiten nicht mechanisieren; so kann man z. B. Toiletteseifen, die eine von der prismatischen merklich abweichende Form besitzen, nicht gut auf einer automatischen Presse stanzen; hierzu sind immer noch, wenn es sich um eine sogenannte Kastenform handelt, die Fußpendelpressen, bei Quetschformen die Friktionsspindelpressen die geeigneteren. Bei einfacheren Formen aber, hauptsächlich also bei Massenartikeln, wird nicht nur die automatische Prägepresse verwendet, sondern auch die Beschickung findet automatisch statt. Von den mannigfachen Verbesserungen dieser Maschinen sei nur die von C. E. Rost³⁾ erwähnt, bei welcher das zu pressende Stück aus einem Füllschacht entnommen und selbsttätig dem

Stanzkasten zugeführt wird, so zwar, daß das Seifenstück beim Vorschieben auf zwei Traghebeln frei aufliegt, durch Auseinanderbewegung derselben nach den Seiten in geeigneter Stellung frei wird und nach unten in den Stanzkasten fällt.

Eine Neuerung auf dem Gebiete des Apparatebaus in der Seifenindustrie in den letzten Jahren, welche einen wirklichen Fortschritt darstellt und die mir berufen erscheint, außerordentliche Verbesserungen im Betriebe hervorzurufen, ist die Seifentrockenanlage der Trocknungs-Anlagen-Gesellschaft m. b. H., Berlin [T. A. G.]⁴⁾. Sie besteht im wesentlichen aus zwei mit Dampf geheizten Walzen, welche sich gegeneinander drehen. Die Seife fließt vom Kessel auf diese Walzen, legt sich in dünnen Schichten an, wird durch Abstreifer abgeschabt und fällt auf seitlich angebrachte kleinere Kühlwalzen, auf denen sie sofort erstarrt und wiederum durch Abstreifmesser abgenommen wird. Durch Änderung (Drosselung) des Dampfdruckes und damit der Heiztemperatur, durch Regulierung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen und durch die Möglichkeit, die einstellbaren Walzen einander näherzubringen oder voneinander zu entfernen, um die Dicke der Seifenschicht zu regeln, läßt sich jeder gewünschte Trockenheitsgrad der Seife bis zum trockensten Pulver in kurzer Zeit erzielen. Ein weiterer Vorteil ist der, daß die Seife auch bereits erstarrt in den Zubringerbehälter, der auf den Heizwalzen aufsitzt, gebracht werden kann, und daher auch Abfall verwendbar ist. Die Leistungsfähigkeit der Maschine hängt naturgemäß von ihren Dimensionen ab; Größe II z. B. leistet etwa 150 kg trockene, pilierfähige Seife pro Stunde, Größe IV etwa 300 kg. Außer der Zeitersparnis (man denke, wie lange die entsprechende Menge bei der Trocknung auf Horden benötigt) und der Raumersparnis (gegenüber dem bisher gebräuchlichen mechanischen Trockenapparate) fällt noch die Gleichmäßigkeit des getrockneten Produktes ins Gewicht, während bisher bei halbwegs dicken Spänen die Antrocknung nur eine äußerliche war, ferner der Umstand, daß die Seife in erwärmtem Zustande nur so kurze Zeit der Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgesetzt ist, daß eine schädliche Wirkung bisher nicht beobachtet werden konnte. Der Apparat kann sowohl zur Herstellung pilierfähiger Ware als auch zur Erzeugung von Seifenpulver dienen.

Im hause verbessert sein D. R. P. 375 155, gemäß welchem zur Herstellung von Seifen in Block- oder Stückform die heiße Seife zunächst unterkühlt und dann allmählich auf die Außentemperatur erwärmt wird, gemäß einem Zusatzpatent⁵⁾ dadurch, daß mit einer in sich geschlossenen Reihe von Formen, welche in fortlaufendem Arbeitsgang nacheinander gefüllt und nach dem Erstarren der Seife entleert werden, gearbeitet wird. Unwesentlich verschieden hiervon ist das Patent von La Follette Crouch⁶⁾, nach welchem die obere Seite der in die Formen gegossenen Seifenmasse zuerst mittels einer über den oben offenen Formen befindlichen durch ein Kühlmittel gekühlten Platte mittelbar gekühlt, und nach genügendem Festwerden die Seife durch Aufsprühen des Kühlmittels selbst unmittelbar er-

¹⁾ Z. Öl- u. Fett-Ind. 1923, 23, 29, 30, 33, 34, 37.

²⁾ Chem. Apparatur 1922, 207.

³⁾ D. R. P. 375 105.

⁴⁾ Vgl. Steffan, Seifensiederztg. 1923, 14; 1924, 7.

⁵⁾ D. R. P. 375 665.

⁶⁾ D. R. P. 391 380.

härtet wird. Die Formen entsprechen in der Größe den fertigen Seifenstücken. Im Innern sind die Temperaturen noch immer recht beträchtliche; durch die erstarrte Umhüllung wird der Temperatenausgleich mit der Umgebung verlangsamt, so daß die Struktur des Innern anders ist als die der äußeren Schichten.

Rohstoffe.

Die Seifenindustrie befindet sich hinsichtlich ihrer Rohstoffe in einer unangenehmen Lage; ihre Aussichten verschlechtern sich sozusagen mit jedem Fortschritt auf dem Gebiete der Fettveredlung. Tierische und pflanzliche Fette und Öle, die ihr ursprünglich in reichem Maße zur Verfügung standen, verlor sie, je mehr man lernte, diese Rohstoffe von für den menschlichen Genuß schädlichen oder unangenehmen Beimengungen zu befreien. Dann kam die Zeit der Fettsynthese, der Hydrierung; aber einen Rohstoff nach dem andern legte die Speisefettindustrie für sich mit Beschlag. Die gehärteten Trane wanderten mehr und mehr in die Margarinefabriken, und heute haben sie infolge dieser Verwendungsmöglichkeit eine Preishöhe erreicht, daß sie nicht mehr mit Nutzen für die Seifenerzeugung herangezogen werden können. Allerdings konnten sie von Anfang an nicht allein, sondern höchstens zu 30 % im Fettansatz verwendet werden, da ihre Seifen mit steigender Härtung des Fettes mehr und mehr an Schaumkraft einbüßen; neuerdings ist es aber gelungen, sie in höherem Maße heranzuziehen. Rößler⁷⁾ erreicht dies dadurch, daß er feste, neutrale, haltbare, nicht transparente Kaliseifen aus etwa 92–95 % hochgehärteten Fettsäuren herstellt und diesen bei der Verseifung 5–8 % einer künstlichen Fettsäure mit hoher Verseifungszahl, also niedrigem Kohlenstoffgehalt, z. B. künstliche Önanthsäure, zusetzt. Die so erhaltenen Erzeugnisse werden nicht, wie die durch Zusatz von Leimfetten (Kokos- und Palmkernöl) hergestellten, beim Lagern weich und verwaschen sich auch nicht so rasch wie die letzteren. Ferner klagte man bei der Verwendung gehärteter Fette über den nach dem Verseifen wieder auftretenden unangenehmen Geruch; dieser Übelstand konnte verhältnismäßig leicht behoben werden, da es sich zeigte, daß er hauptsächlich hervortrat, wenn der Wasserstoff zum Hydrieren wiederholt verwendet wird. Es wird daher empfohlen⁸⁾, den Wasserstoff durch Waschen mit Lange zu reinigen, und außerdem läßt sich angeblich das Fett dadurch endgültig desodorisieren, daß man es 40–50 Minuten bei gewöhnlichem Druck mit einem Gemisch von Kohlendioxid und Stickstoff behandelt.

Auch der früher der Verwendung gewöhnlichen nicht gehärteten Trans zur Seifenherstellung entgegenstehende unangenehme Geruch ist heute überwunden. Zu den bekannten Böhmischen und anderen Patenten, welche den Tran selbst desodorisieren, kam das Müller'sche⁹⁾, eine Vorrichtung, die im wesentlichen aus einem Behälter von ringförmigem Querschnitt besteht, der in abgestufte, nach unten sich verjüngende, an den innern und äußeren Wandungen geheizte Kammern unterteilt ist, in denen die aufgelöste Transeife von Stufe zu Stufe herabrieselt und einem kräftig überhitzten Luftstrom entgegengeführt wird. Henkel & Co.¹⁰⁾ desodorisieren wasserhaltige Seife, indem sie sie unter Druck durch ein auf etwa 250° erhitztes Rohr treiben; eventuell fraktioniert man, wobei die Temperatur des Rohres auf 300° erhöht werden kann.

Ein Rohmaterial, das im letzten Jahre auf den Markt kam, ist das Savonetteöl, seiner Zusammensetzung nach ein Gemisch von Pflanzenfettsäuren und Harzsäuren, welches als Nebenprodukt bei der Papierfabrikation aus dem geringen Fett- und Harzgehalt der Cellulose gewonnen wird. Es verseift sich gleich gut kaustisch und kohlensäuer und soll dort an Stelle von Olein Verwendung finden, wo der Harzgehalt nicht stört. Sein hoher Gehalt an Unverseifbarem [fast 17 %¹¹⁾] beschränkt seine Anwendung auf 25–30 % des Fettansatzes. Die Seifenpräparate selbst zeigen eine hohe Reinigungskraft und gutes Schaumvermögen, sind auch in hartem und kaltem Wasser gut löslich, schäumen sogar mit Meerwasser und bewähren sich als Hausseifen, Schmierseifen, angeblich auch als Seifenpulver und Textilseifen (obwohl hier meines Erachtens der Harzgehalt störend wirken dürfte¹²⁾). Die wichtigste Anwendung ist wohl die der flüssigen Seifen des Savonetteöls für Bohröle, Spinnöle, Fleckwasser u. dgl., da sie ein hohes Emulgierungsvermögen für alle flüssigen Kohlenwasserstoffe, Mineralöle und ähnliches besitzen. Der Preis des Savonetteöls ist allerdings im Verhältnis zum Unverseifbaren und der vorhandenen Harzsäure kein niedriger; Knigge berechnet ihn für 100 kg Fett-(einschließlich Harz-)säure auf etwa 76 M.

Den störenden Geruch der unreinen, bei der Natron- oder Sulfat-Cellulosefabrikation anfallenden Fett- und Harzsäuregemische resp. ihrer Seifen entfernt Gutzeit¹³⁾ durch Verdampfen der den Geruch verursachenden flüchtigen Beimengungen auf erwärmten, sich drehenden metallischen Zylindern, die mit ihrem unteren Teile in mit der Seifenmasse gefüllte Tröge tauchen und von denen die desodorisierte Seife durch Abstreifer entfernt wird. Melamid¹⁴⁾ unterwirft bei seinem Verfahren zur Herstellung fettsäureartiger Körper aus der beim Natron-Sulfatverfahren entstehenden flüssigen Harze (Tallöl) dieses der Hydrierung, wobei er vorher im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck destilliert. Seifen hieraus sollen fest und hell sein.

Die weitaus meisten Bemühungen zielen heute dahin, als Rohstoff die billigen Kohlenwasserstoffe der Seifenverarbeitung zugänglich zu machen. Hierbei zeigen sich eine Reihe von Schwierigkeiten, von denen nur einige hervorgehoben seien. Die durch Oxydation von Paraffinen und anderen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produkte werden bei fortschreitender Oxydation immer weicher, und zugleich verlieren die daraus hergestellten Seifen die Eigenschaft, sich aussalzen zu lassen. Wenn man jedoch¹⁵⁾ vor der Verseifung 40 % harte Fettsäuren hinzufügt, sollen sich die Seifen vollständig aussalzen lassen und man Kernseifen mit gutem Schaumvermögen erhalten.

Die Schwierigkeiten der Oxydation selbst sind noch keineswegs behoben. Versuche, Paraffin, Montanwachs, Ceresin usw. zu Fettsäuren zu oxydieren¹⁶⁾, indem man sie auf 120–150° bei Druck von mehreren Atmosphären mit Luft oder Sauerstoff in Gegenwart eines Alkalis erhitzt, eventuell unter Zugabe von Katalysatoren, wie Barium- oder Bleisuperoxyd, ferner eine Zeitlang überhitzten Dampf durchleitet und schließlich die Mischung mit Wasser kocht, um die Verseifung zu vervollständigen,

¹¹⁾ Mischke, Seifensiederztg. 1923, 48; Knigge, ibid. 1924, 6.

¹²⁾ Mischke, Z. Fett- u. Öl-Ind. 1923, 46 u. 47.

¹³⁾ D. R. P. 390 650.

¹⁴⁾ D. R. P. 361 734 u. 371 525.

¹⁵⁾ Österr. Pat. 88 418.

¹⁶⁾ Engl. Pat. 156 141.

⁷⁾ D. R. P. 371 556.

⁸⁾ Vgl. Seifensiederztg. 1924, 5.

⁹⁾ D. R. P. 374 861.

¹⁰⁾ D. R. P. 365 271.

haben in die Technik keinen Eingang gefunden. In ähnlicher Weise arbeitet F. Fischer¹⁷⁾, nur bei höheren Drucken (30 Atm.) und 170°. Interessant ist hierbei die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die katalytische Wirkung der Stahlwand des Autoklaven, die ausbleibt, wenn die Wand mit Blei oder Glas ausgekleidet wird. Kliva G. m. b. H.¹⁸⁾ sucht das Problem durch Anwendung von Sauerstoffüberträgern aus der Gruppe der Oxyde und Salze der seltenen Erden, der Eisen- und Kupfergruppe, sowie der Edelmetalle, unter Mitwirkung von Wasserdampf zu lösen; die erhaltenen Fettsäuren sollen in ihren Eigenschaften der Kokosölfettsäure ähneln.

Während sonst die Oxydation durch Einblasen des oxydierenden Gases erfolgt, wobei immer der Übelstand auftritt, daß die Reaktion zu langsam verläuft, um in größerem Maßstabe wirtschaftlich durchführbar zu sein, besteht das Verfahren der Deutschen Erdöl-A.-G.¹⁹⁾ darin, daß hochsiedende Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen, die zwischen ihrem Schmelz- und Siedepunkt liegen, in den gashaltigen Raum hinein zerstäubt, und die Kohlenwasserstoffnebel solange darin erhalten werden, bis der gewünschte Oxydationsgrad erreicht ist, wobei auch erhöhter Druck und Gegenwart von Katalysatoren mitwirken kann, oder aber, indem man die Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustande durch Reaktionstürme mit entsprechenden Verteilungsvorrichtungen rieseln läßt und das sauerstoffhaltige Gas im Gleich- oder Gegenstrom zuführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit soll gegenüber den bisherigen Methoden etwa die 20fache sein, und infolge der niedrigen Temperatur (die Oxydation von Paraffin soll sich unter 100° durchführen lassen) sollen vorzugsweise hochmolekulare Fettsäuren erhalten werden, die seifentechnisch die wertvolleren sind.

In größerem Umfange ist aber von einer Verwendung der oxydierten Kohlenwasserstoffe in der Seifenerzeugung nichts bekanntgeworden. Privaten Mitteilungen zufolge sollen die aus ihnen hergestellten Seifen unter Umständen ähnliche ekzematöse Erscheinungen hervorrufen können, wie sie bei Arbeitern in Paraffin-fabriken beobachtet und als Paraffinkrätze bezeichnet werden. Einen diesbezüglichen Hinweis in der Literatur konnte ich jedoch nicht finden. Hingegen wird den Seifen, welche aus einem anderen mehr und mehr als Ersatzprodukt herangezogenen Rohstoff erzeugt werden, nämlich jenen aus den Naphthensäuren hergestellten, gerade die entgegengesetzte Eigenschaft zugeschrieben, also antiparasitär und ekzemheilend zu wirken²⁰⁾.

Naphthenseifen besitzen eine gewisse Ähnlichkeit mit jenen der Leimfette, und zwar nach David-son²¹⁾ ungefähre Übereinstimmung im Molekulargewicht der isolierten Säuren, in der Flüchtigkeit eines Teiles der Säuren mit Wasserdampf, ähnliche Jodzahl, geringen Dissoziationsgrad der Seife, schwere Aussalzbarkeit und gutes Schaumvermögen. Sie eignen sich daher vorzüglich als sehr mildes Waschmittel in den Zweigen der Textilindustrie (speziell Seidenindustrie), wo zur Schonung des Gewebes nur eine sehr milde Seife Anwendung finden kann.

Den unangenehmen, nur schwer zu überdeckenden Geruch der Naphthenseifen, der ihre nutzbringende An-

wendung stark beeinträchtigt, vermeidet Schrauth²²⁾ dadurch, daß er die die technischen Säuren stets in geringen Mengen begleitenden Verunreinigungen entfernt, indem er Formaldehyd, seine Polymerisationsprodukte oder formaldehydabspaltende Substanzen auf rohe Naphthensäuren gegebenenfalls unter Druck und bei erhöhter Temperatur mit oder ohne kondensationsvermittelnde Körper einwirken läßt und das Produkt eventuell von harzigen oder pechartigen Bestandteilen durch Destillation im Vakuum befreit. Eine andere Art der Reinigung und Desodorisierung rührt von Zernik²³⁾ her; er stützt sich auf die Beobachtung, daß die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oberhalb 280° abgetriebenen Fraktionen der rohen Naphthensäuren bereits nur noch einen ganz schwachen Geruch besitzen, der allerdings mit der Zeit etwas zunimmt und bei der Verwendung der Seifen für feinere, besonders kosmetische Zwecke störend wirkt. Dieser Geruch rührt von den unverseifbaren Kohlenwasserstoffen (neutralen Geruchsträgern) her, die Zernik dadurch entfernt, daß er nach eingetretener Verseifung die Masse einer Behandlung mit indifferenten flüchtigen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Benzin, Trichloräthylen usw., unterwirft. Die durch Eindampfen der so extrahierten Seifenlauge entstehende Seife ist dauernd völlig geruchlos.

Verfahren.

Eine Carbonatverseifung von Fetten (nicht Fettsäuren!) kann man nach Kröber und Mamlock²⁴⁾ erzwingen, indem die Öle mit Carbonat und geringen Mengen Wasser auf 160—200° unter Rühren und Ersetzen des verdampften Wassers erhitzt werden; die Menge des Wassers soll immer so groß sein, daß die Verseifungstemperatur eingehalten werden kann. Das Verfahren kann, wenn es sich technisch bewährt, erhebliche Verbilligung der Seifenerzeugung veranlassen.

Von Interesse sind die allerdings technisch noch nicht durchgedrungenen Versuche, die Verseifung statt mit kaustischen Laugen mit dem billigen Chlornatrium durchzuführen, indem durch Kochsalzzusatz aus Ammoniakseifen Natronseife abgeschieden werden soll. Nach älteren, hauptsächlich aus Frankreich stammenden Vorschlägen, die in Italien und Österreich (Schicht, Aussig) vor dem Kriege aufgenommen worden waren²⁵⁾, versucht nunmehr Löffl²⁶⁾ mit Überschuß von Ammoniak, der möglichst verlustlos Wiederverwendung finden soll, in zwei kommunizierenden geschlossenen, mit Rührwerk versehenen, starkwandigen Kesseln zu arbeiten. Seine Angaben wurden jedoch von H. H. Franck (vgl. Diskussion zum Vortrag Löffls über dieses Thema auf der Tagung in Rostock am 13. Juni 1924) angezweifelt. Die rationelle Durchführung müßte erst bewiesen werden, insbesondere, daß die gewonnene Natronseife keine Ammonsalzlösung mehr enthält, so daß beim späteren Erhitzen nicht wieder Zersetzung unter Bildung von Fettsäure, Ammoniak und Kochsalzlösung eintritt. Zipser²⁷⁾ will dies dadurch vermieden haben, daß die Umsetzung der Ammoniak- in die Natronseife in einer Batterie hintereinandergeschalteter Umsetzungsgefäße durch das systematische Durchströmen natronsalzhaltiger Lösungen nach dem Gegenstromverfahren bewirkt wird, wobei als Natronsalzlösung auch die bei der Kernseifen-

¹⁷⁾ Seifensiederztg. 1923, 45.

¹⁸⁾ D. R. P. 382 496.

¹⁹⁾ D. R. P. 390 237.

²⁰⁾ Zernik, Vortrag gehalten auf der Hundertjahresfeier Deutscher Naturforscher u. Ärzte, Leipzig 1922.

²¹⁾ Vgl. auch Jungkuntz, Seifensiederztg. 1923, 12 u. 13.

²²⁾ D. R. P. 390 847.

²³⁾ D. R. P. 361 397.

²⁴⁾ D. R. P. 365 618.

²⁵⁾ Herbig, Ref. Z. Öl- u. Fett-Ind. 1922, 17.

²⁶⁾ Z. Öl- u. Fett-Ind. 1924, 24.

²⁷⁾ D. R. P. 381 450.

fabrikation beim Aussalzen anfallende Unterlage Verwendung finden könne.

Nicht nur theoretisch, sondern wenn es das hält, was es verspricht, auch praktisch von außerordentlichem Interesse ist das Patent von A. Sandreczki²⁸⁾ betreffend ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Seifen durch Elektrolyse eines Gemisches aus Neutralfetten oder Fettsäuren mit Salzlösungen. An sich ist diese Herstellung bekannt, hier wird jedoch das Verfahren dadurch rationeller als bisher gemacht, daß es durch Vermeidung der Knallgasbildung ungefährlich wird, und die entstehenden Gase — der elektrolytisch reine Wasserstoff mit oder ohne Wasserdampf zur Fethärtung, die Anodengase (Chlor) für andere Zwecke — aufgefangen und verwertet werden. Die Vorrichtung selbst besteht im wesentlichen aus einem luftdicht verschließbaren Behälter mit dachartigen Auffangvorrichtungen für den abziehenden Heizdampf und die elektrolytisch abgeschiedenen Gase, ferner aus einer Rührschraube, die in einem von der Kathode gebildeten, durch Heizschlangen heizbaren inneren Behälter angeordnet ist, während die Anode durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, sich im äußeren Behälter befindet.

Mehrfach wurde in letzter Zeit wieder versucht, feste, nichttransparente Kaliseifen herzustellen*), um deren gute Löslichkeit, großes Schaumvermögen und hohe Reinigungskraft auszunutzen. Hierbei wird Gebrauch gemacht von der härtenden Wirkung von Kalisalzen, z. B. Kaliumacetat²⁹⁾, während Legradi³⁰⁾ bemerkenswerterweise das Kaliumacetat in 20–30%iger Lösung zum Aussalzen verwendet und so eine richtige feste Kalikernseife erhielt.

Ist so aus diesem Grunde heute die übliche Einteilung der Seifen in harte Natron- und weiche Kaliseifen nicht mehr aufrechtzuerhalten, so gelingt anderseits nach Vilbrandt und Kyser³¹⁾ auch das gegenteilige Manöver, nämlich Schmierseifen herzustellen, in denen die Kaliumverbindungen ganz oder teilweise durch Natriumverbindungen ersetzt sind, wodurch — abgesehen von der Verbilligung — alljährlich beträchtliche Mengen von Kalisalzen für die Zwecke der Landwirtschaft frei würden; von wesentlichem Einfluß auf das Gelingen der Natronschmierseifen ist die richtige Wahl des Fettansatzes.

Das altbekannte Kребitzverfahren, welches an dem Übelstande krankte, daß sich bei der Verwendung von Kernfetten der Kalkschlamm nicht restlos entfetten ließ, wurde von seinem Erfinder in einfacher Weise verbessert³²⁾, indem er durch Zusatz einer entsprechenden Menge Leim- oder Harzseife ein völliges Auswaschen des Kalkschlammes erreichte. Ferner ließ sich Kребitz³³⁾ die Erfindung patentieren, aus seiner Kalkseife auf kaltem Wege direkt Seifen- oder Waschpulver dadurch herzustellen, daß die Umsetzung von feingemahlener Kalkseife, der aus wirtschaftlichen Gründen das Glycerin vorher entzogen wird, mit der erforderlichen Menge Soda oder konzentrierter Sodalösung unter geeignetem Mischen und Verteilen bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht; es erfolgt die Umsetzung in Natron-

seife, kohlensauerem Kalk und überschüssige Soda; der Kalk ist in so feiner Verteilung vorhanden, daß er beim Waschen nicht schädlich wirkt. Auch Wasserglaszusatz ist möglich. Seifenpulver aus Materialien, die bisher keine Verwendung für diesen Zweck fanden, nämlich trocknende Öle und Trane, weil diese Stoffe weiche, nicht haltbare Seifenpulver geben, werden verwendbar nach dem Verfahren der De-No-Fa³⁴⁾. Die in gewöhnlicher Weise hergestellten Seifen werden im Autoklaven mit oder ohne Zusatz von Alkali bei 180–200° durch Abdestillieren des Wassers konzentriert; hierbei gehen neben der Verbesserung von Farbe und Geruch chemische Umwandlungen vor sich, vermutlich, wie das Sinken der Jodzahl zeigt, hauptsächlich bei den ungesättigten Fettsäuren, wodurch die Haltbarkeit der Seifen günstig beeinflusst wird.

Interessant ist ein Verfahren von Schmidt³⁵⁾, welches bezweckt, an Stelle der bei den üblichen Verfahren mehr oder weniger stark wasserhaltigen und unreinigten Glycerinlösungen das Glycerin restlos und wasserfrei, anderseits eine trockene gebrauchsfähige Seife zu erhalten. Dies wird erreicht, indem man die mit stark konzentrierten Laugen oder trockenen Alkalien oder Alkalisuperoxyden verseiften Fette (hierbei wird wohl Vorsicht geboten sein, da bekanntlich die Verseifung bei Wassermangel niemals eine vollständige ist!) scharf trocknet, pulverisiert und hierauf mit einem seifenfeindlichen leichtflüchtigen Lösungsmittel das Glycerin auslaugt und das Lösungsmittel abdestilliert. Als solches eignen sich alle flüchtigen organischen Lösungsmittel, welche trockene Seife nicht auflösen, z. B. Aceton, Methyläthylketon, Methylal usw.; es ist nicht erforderlich, daß solche Mittel das Glycerin lösen, da dieses schon durch den Auslaugungsprozeß ohne weiteres mitgeführt wird. Das Verfahren wird sich wohl erst in der Praxis bewähren müssen.

Den an sich bekannten Vorgang des Pressens piliierter Seifen will Heber³⁶⁾ dadurch verbessern, daß er den aus span- oder pulverförmiger Seife geballten Strang unmittelbar, also noch warm, durch eine geeignete Vorrichtung der Stanze zuführt, wodurch ein besseres Gefüge der Seife erzielt werden soll, wogegen Rößler³⁷⁾ mit Hilfe eines von ihm angegebenen Apparates und Verfahrens das bisherige Verfahren ersetzen will für Seifen, die einen höheren Gehalt an Zusatzstoffen in gleichmäßiger Verteilung erhalten sollen, indem er die nicht vorgetrocknete Seife durch mehrere Schnecken gehen läßt, wobei die Vermengung inniger und in kürzerer Zeit als bisher zu erreichen wäre.

Von außerordentlicher Bedeutung, wenn auch heute noch nicht technisch gewürdigt, können die Versuche werden, das Piliervverfahren völlig durch hydraulische Pressung zu umgehen. Bei diesem Verfahren, das eine Umwälzung in der Erzeugung der Feinseifen bedeuten würde, wird folgendermaßen vorgegangen: Statt der bisher üblichen Herstellungsweise, bei welcher bekanntlich die Seife bis auf 78–79% Fettsäuregehalt getrocknet, dann mit Farbe und Geruchsstoffen gemischt, auf der Walzenmaschine zu einer homogenen Masse gequetscht, dann in der Schnecke zusammengeballt, in den entsprechenden Strang ausgedrückt, geschnitten und gestanzt wird, wird hier die heiße, gut ausgesalzene leim- und glycerinfreie Seife³⁸⁾, eventuell

²⁸⁾ D. R. P. 377 218.

^{*)} Vgl. Fußnote 7.

²⁹⁾ Zoller, Seifensiederztg. 1922, 2.

³⁰⁾ Seifensiederztg. 1922, 29; Ch.-Ztg. 1922, 784; Z. Öl- u. Fett-Ind. 1923.

³¹⁾ Refer. Seifensiederztg. 1924, 9.

³²⁾ D. R. P. 355 492.

³³⁾ D. R. P. 375 552.

³⁴⁾ D. R. P. 386 824.

³⁵⁾ D. R. P. 376 643.

³⁶⁾ D. R. P. 367 550.

³⁷⁾ Österr. Pat. 85 957.

³⁸⁾ Leimdörfer, Seifensiederztg. 1923, 9.

nach vorhergehender Konzentrierung im Autoklaven³⁹⁾, durch Zerstäubung oder sonstwie getrocknet, und das Pulver hydraulisch in die gewünschte Form gepreßt. Diese Seifen sind, selbst wenn zum Fettsäuregehalt nur 20 % Hartfette verwendet wurden (dann zwar mit einem Fettsäuregehalt bis zu 88 %), naturgemäß äußerst sparsam und hart. Allerdings haben sie sich bisher nicht recht durchzusetzen vermocht, woran wohl neben dem Unvermögen der Kundschaft, sie richtig zu werten, der relativ hohe Preis Schuld tragen mag.

Zusatz- und Ersatzmittel.

Groß ist die Zahl der Zusatzmittel, die in der letzten Zeit angepriesen wurden, um Seife zu verbessern oder sie für gewisse Zwecke geeigneter zu machen. Allen voran seien die hydrierten Phenole, Hexalin (Cyclohexanol) und Methylhexalin [Gemisch der drei isomeren Methylcyclohexanole⁴⁰⁾] genannt. Sie eignen sich als Zusatz besonders in der Kammgarnwareindustrie; verseifbare wie unverseifbare Fette werden sehr leicht gelöst⁴¹⁾, ohne daß erhebliche Mengen von Seife und Soda beim Waschen erforderlich wären, der Reinigungsvorgang wird abgekürzt und daher die Wollfaser geschont, die Gewebe werden griffiger und geschmeidiger. Analoges gilt für die Reinigung von Filzen und ähnlichem. Aber auch in der Haus- und Großwäscherei und in chemischen Reinigungsanstalten bewähren sich die Präparate; Wäsche und Gewebe werden geschont, bei Verwendung von hartem Wasser wird die Kalkseifenbildung verhindert. Im Aussehen und Griff sind die festen Hexalinseifen selbst bei einem Gehalt von 10 % Cyclohexanol und darüber schon bei kurzer Lagerung den Kernseifen vollkommen gleich; sie lösen sich auch im harten Wasser vollkommen klar, schäumen vorzüglich und zeigen auffallend größere Reinigungskraft als die reinen Kernseifen aus den gleichen Fettmaterialien. Der mitunter beanstandete Geruch der Hexalinpräparate läßt sich nach den Angaben der Tetralinvertriebs-Gesellschaft⁴²⁾ durch Zugabe geringer Mengen ($\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ %) Peralcol beseitigen resp. überdecken. Bemerkenswert ist noch die Aufnahmefähigkeit der selbst mit wenigen Prozenten Methylhexalin versetzten gewöhnlichen Wasch- oder Schmierseife für Kohlenwasserstoffe und gechlorte Kohlenwasserstoffe (Dekalin, Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen), ferner⁴³⁾ die Erzielung der Löslichkeit in Wasser (Hvdralin d. i. Hydrohexalin).

Weitere Produkte der Hydrierungstechnik, die für die Seifenindustrie von großem Interesse sind, sind die verschiedenen Salze der Tetralinsulfosäure⁴⁴⁾, speziell das Natriumsalz derselben (Majamin). Bei Zusatz von 5—7½ %, über welchen nicht hinausgegangen werden soll, da sonst bei pilierten Seifen leicht Beschläge, bei kaltgerührten starkes Schwitzen auftreten kann, wird der Schaum ergiebiger, wesentlich dichter und dauerhafter. Erfolg scheint auch dem Cereps⁴⁵⁾ beschieden zu sein, das den Zweck hat, das in der Seife vorhandene Wasser und auch Reste von Alkali (seine

Verseifungszahl liegt bei 25) zu binden. Da es nicht ranzig wird, dabei den Schaum vermehrt und kräftigt, die Seife geschmeidig macht und vor dem Zerbröckeln bewahrt, eignet es sich besonders als Überfettungsmittel für pilierte Seifen, aber auch als Zusatz zu 60%igen Kernseifen, die im Verbrauch sehr sparsam sein sollen.

Weniger Bedeutung erlangt haben andere Veredlungs- und Zusatzmittel, wie Hydraphtal⁴⁶⁾, ein über 200° siedender hydrierter Kohlenwasserstoff, Lanadin⁴⁷⁾, welches trichloräthylenhaltig ist, und andere.

Ein neues, haltbares, auf kolloidchemischer Grundlage aufgebautes Waschmittel, das Verapol⁴⁸⁾, ist eine dickflüssige, grünlichgelbe, eigenartig riechende Masse, im wesentlichen eine Seifenlösung mit einem organischen, kolloidal verteilten Schmutzlösungsmittel; zu nennen sind noch die Haas'schen Waschkolloide von nicht näher bekannter Zusammensetzung.

Ein völlig seifenfreies Waschmittel stellen Kalle & Co.⁴⁹⁾ aus üblichen Füllmitteln (Glaubersalz, Wasserglas und Soda) unter Mitverwendung eines Salzes eines sulfierten Benzylanilins oder Benzynaphthylamins (z. B. der Monobenzylsulfanilsäure) her. Neuartig ist ein Verfahren von Ziegler⁵⁰⁾, die Mucine zur Herstellung von Seifen, insbesondere mineralöhlhaltigen Seifen zu verwenden, indem er die Eigenschaft der Mucine benutzt, stark emulgierend zu wirken und, sobald sie mit Alkalien in Berührung kommen, auf Grund ihres „Verankerungsbestrebens“ mit diesen eine Bindung einzugehen und wasserlöslich zu werden, und schließlich die Eigenschaft, die Schleimhäute schlüpfrig zu machen.

Fragwürdig ist ein Verfahren zur Verbesserung von Seifen⁵¹⁾ durch Einarbeiten von Gespinnstfasern in dieselbe, wodurch sie im Gebrauche sparsamer und bis zum letzten Rest verwendbar werden sollen, während die mechanische Reibung durch die Faser den Reinigungsprozeß erhöhen soll.

Was die Zusätze derjenigen Mittel zu Seifen anlangt, die Bleichwirkung ausüben sollen, so tobt mehr als je der Kampf zwischen den Anhängern und den Feinden der Sauerstoffbleiche; es würde zu weit führen, auf die Untersuchungen von Heermann, Kind, Keutgen, Leimdörfer u. a. einzugehen, zumal ein ausführliches Referat über diese Frage kürzlich⁵²⁾ mit vollständiger Literaturangabe erschienen ist. Neu ist nur die Rückkehr zum verpönten Chlor⁵³⁾, allerdings in einer Form — als p-Toluolsulfochloramidnatrium — von der herstellenden Firma „Pyrgos“, „Zauberin“ genannt, ein Mittel, welches in der bleichenden und fleckenreinigenden Wirkung den Hypochloriten ähnelt, ohne deren faserschädigende Wirkung zu besitzen, wie wenigstens ein Attest des Materialprüfungsamtes⁵⁴⁾ dartut.

Wirtschaftliches.

Die heutige wirtschaftliche Lage der Seifenindustrie kann man nicht als glänzend bezeichnen. Wenn auch die Angaben von Ost⁵⁵⁾ für die Vorkriegszeit reichlich hohe Zahlen aufweisen (Gesamtverbrauch pro Kopf der

³⁹⁾ De-No-Fa. D. R. P. 355 937.

⁴⁰⁾ Schrauth, Z. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 9; Bergo, Seifensiederztg. 1922, 14, 18, 20, 23.

⁴¹⁾ Welwart, Seifensiederztg. 1922, 36, 39, 49; Z. Öl- u. Fett-Ind. 1923, 40; Krächter, Seifensiederztg. 1923, 7; Krings, ibid. 1922, 11.

⁴²⁾ Z. Öl- u. Fett-Ind. 1924, 15.

⁴³⁾ Friesenhahn, Seifensiederztg. 1923, 46; D. R. P. 365 160.

⁴⁴⁾ Schrauth, Seifensiederztg. 1923, 15, 16.

⁴⁵⁾ Schaal, Seifensiederztg. 1924, 14.

⁴⁶⁾ Herbig, Z. ges. Text.-Ind. 1921, 434.

⁴⁷⁾ Weipert, Ref. Seifensiederztg. 1922, 34.

⁴⁸⁾ Kühl, Seifensiederztg. 1923, 26, 27.

⁴⁹⁾ D. R. P. 381 108.

⁵⁰⁾ D. R. P. 393 568.

⁵¹⁾ D. R. P. 387 596.

⁵²⁾ Seifensiederztg. 1924, 18—27.

⁵³⁾ Seifensiederztg. 1924, 11.

⁵⁴⁾ Seifensiederztg. 1924, 9.

⁵⁵⁾ Lehrb. d. chem. Technologie, 10. Aufl., S. 414 u. 443.

Bevölkerung und Jahr 9 kg Seifenmaterial; Gesamtzeugung jährlich 600 000 t, hiervon etwa 60 000 t Toilette-, 270 000 t Kern-, 270 000 t Schmierseife und Seifenpulver bei einem Ausfuhrüberschuß von nicht ganz 6 Mill. M.), so scheint doch sowohl absolut wie relativ die Erzeugung im Rückgang begriffen zu sein. Genaue Zahlen lassen sich schwer feststellen, man ist auf Schätzungen der industriellen Kreise angewiesen; diese belaufen sich zwischen 24 000 und 40 000 t Toilette-, 160–200 000 t Kern- und etwa die gleiche Menge Schmierseife und Seifenpulver, insgesamt also 350–450 000 t jährlich. Danach käme auf den Kopf der Bevölkerung nur mehr 6–7½ kg, wobei mir die Maximalschätzungszahlen wiederum etwas zu hoch erscheinen. Die amtliche Statistik über den Außenhandel Deutschlands im Jahre 1923⁵⁶⁾ weist folgende vergleichsweise hohe Zahlen aus: Einfuhr von Schmierseife u. dgl. etwa 100 t, feste Seifen (Kernseifen) 50 t, Gebrauchs-(offenbar gemeint sind Toilette-)seifen 80 t, dagegen eine Ausfuhr (in der gleichen Reihenfolge) von 1900 t bzw. 1100 t bzw. 6270 t. Danach wäre der Ausfuhrüberschuß angenähert, umgerechnet in Goldmark, etwas über 7 Mill. M. gewesen. Hierbei ist angenommen, daß die Fakturierung ins Ausland, was wohl in den meisten Fällen zutreffen dürfte, in wertbeständiger Valuta erfolgt ist. Vermutlich aber dürfte im heurigen Jahre der Export ein bedeutend geringerer sein, weil wir uns nicht mehr ans Ausland „ausverkaufen“.

Immerhin zeigen diese Zahlen, daß die Ausfuhr von Seifen aus Deutschland nicht so überwältigend groß ist, wie es sich vielleicht fernerstehende Kreise vorstellen; nach diesem amtlichen Ausweis haben im ganzen im Jahre 1923 täglich insgesamt nicht einmal drei Waggons die deutsche Grenze überschritten; manche Tonne mag allerdings unerfaßt von der Statistik den Weg durch das „Loch im Westen“ gefunden haben. [A. 167.]

Neue Wege in der Leim- und Gelatineindustrie.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für Fettchemie vorgetragen

von Direktor Dr. H. STADLINGER, Berlin.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Aktiengesellschaft für chemische Produkte vorm. H. Scheidemann, Berlin.

(Eingeg. 17./6. 1924.)

Die Erzeugung des Leimes und der Gelatine vollzieht sich in folgenden drei Hauptoperationen: Vorbehandlung der Rohstoffe, Herauslösen des Glutins aus den Rohstoffen, Überführen der Sude in den trockenen Zustand. Während sich die beiden zuerst erwähnten Arbeitsgänge hauptsächlich unter Anwendung moderner technischer Großapparatur mit verhältnismäßig sehr geringer Handarbeit abspielen, bedingt der dritte Vorgang in seiner weitaus gebräuchlichsten Form, der Erzeugung von Leim- und Gelatine tafeln auch heute noch eine beträchtliche Menge von Handarbeit. So ist es denn nicht verwunderlich, wenn gerade diese Verarbeitungsphase auch jetzt noch als recht umständlich empfunden wird.

Sie birgt aber auch noch andere, recht wesentliche Nachteile in sich.

Der Vorgang des Gelatinierens und Trocknens typischer Kolloide, so auch von Leim und Gelatine, ist ein recht wenig geklärtes Grundproblem der Kolloidchemie. Solange hierüber noch eine wissenschaftliche Unklarheit besteht, darf man sich daher nicht wundern,

wenn die Praxis zunächst noch rein empirisch, lediglich unter Beachtung erfahrungsmäßiger Grundregeln arbeitet.

Dazu kommt weiter, daß Leim und Gelatine während des Gelatinierens den günstigsten Nährboden für Bakterien und Schimmelpilze, jene Kleinwesen darstellen, die durch ihre Lebensäußerung schon in kurzer Zeit empfindliche Qualitätsverringerung herbeiführen können.

Wohl vermag man durch Zusatz von antiseptischen Mitteln, ferner durch Anwendung von Kühlwasser und Kuhlluft solche Wirkungen bis zu einem gewissen Grade herabzumindern, immerhin sind diese Maßregeln keine unfehlbaren. Dies ist leicht begreiflich, denn solche Hilfsmittel beeinträchtigen wohl das Wachstum der Mikroorganismen, zerstören aber nicht immer deren Fermente.

Gelang es somit auch im Laufe der Jahre, allmählich die Anfangsphasen der Leim- und Gelatineerzeugung so zu entwickeln, um ziemlich gleichartige Lösungen von Leim und Gelatine, „Brühen“, „Sude“, zu erhalten, so blieb doch immer das Übel bestehen, daß sich diese während des Gelatinierens und Trocknens manchmal ganz verschiedenartig verändern.

Es ist daher leicht verständlich, wenn die Industrie fortgesetzt nach neuen Wegen suchte, um eine möglichst weitgehende Kürzung der Zeitdauer, die zwischen der gußfertigen Brühe und dem gebrauchsfertigen Enderzeugnis liegt, herbeizuführen.

Durch Anwendung von Kühlwasser oder Kuhlluft beim Gelatinieren und durch Einführung der Kanaltrocknung statt der Freilufttrocknung wurde dieser Vorgang gegenüber vergangenen Jahrzehnten wesentlich verkürzt. Immerhin umfaßt er dergestalt beim Leim, je nach Dicke der Tafeln, noch etwa 2–3 Wochen, und jeder Fachmann weiß, daß in dieser langen Zeit recht unliebsame Veränderungen an dem bis dahin sorgfältig hergestellten Erzeugnis eintreten können. Ich verweise nur auf den üblen Einfluß andauernder Hitze oder Gewitterschwüle, die selbst die beste Ware binnen kurzem beträchtlich zu verschlechtern vermögen.

In diesem Bestreben nach Verkürzung der Trockendauer gelangte man zunächst zur Trommel-trocknung und Zerstäubungstrocknung, die zweifellos eine radikale Zeitverminderung auf Minuten, ja sogar Sekunden ergeben. Beiden Verfahren wohnt jedoch der Nachteil inne, daß die Fertigerzeugnisse eine von Leim oder Gelatine äußerlich recht abweichende Beschaffenheit erhalten. Namentlich bei den Pulvern ist das kennzeichnende glasige, glänzende, hornartige Aussehen des Leimes und der Gelatine vollständig verschwunden, so daß Verfälschungen mit wertlosen Zusätzen nicht mehr durch das bloße Auge, sondern lediglich auf dem Wege der chemischen Analyse erkennbar sind. Berücksichtigt man weiter, daß die Pulver, zumal jene, die durch Zerstäubung gewonnen sind, durch ihr außerordentlich großes Volumen viel Raum einnehmen und daher einen Mehraufwand an kostspieliger Verpackung erfordern, daß sie ferner bei längerem Verweilen in feuchter Luft zum Zusammenbacken neigen, und daß sie außerdem beim unvorsichtigen Anteigen mit Wasser schwerlösliche Klumpen ergeben, so wird es verständlich, wenn diese Verbrauchsform bei den Käufern, selbst unter Lieferung bester Qualitäten, vielfach Mißtrauen oder gar Ablehnung fand. Die Leim- und Gelatineindustrie stand daher vor dem Dilemma, entweder an der alten Tafelform mit all ihren Nachteilen festzuhalten oder die Schwierigkeiten beim Verkauf der anders geformten Ware zu überwinden.

⁵⁶⁾ Ch.-Ztg. 1924, 34.