

## Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Seifen

von Dr. E. L. LEDERER, Eidelstedt-Hamburg.

(Eingeg. 3. Juli 1926.)

Der vorliegende Bericht umfaßt im allgemeinen als Berichtszeit die beiden letzten Jahre und schließt sich zeitlich an das Referat des Verfassers in dieser Zeitschrift Nr. 34 (1924) an. Die Fortschritte in der Seifenerzeugung in den Berichtsjahren bewegen sich weniger auf dem Gebiete der Praxis als der theoretischen Weiterarbeit, die allerdings vermutlich zu weiteren praktischen Erfolgen führen wird; grundlegend Neues ist indes in der Praxis nichts geschaffen worden.

### Apparatur.

Eine Verbesserung der Strangpressen (Schnecken) bedeutet die Rostsche<sup>1)</sup> Neuerungen; während man sonst zur Herstellung größerer Seifenstücke eine große Strangpresse haben mußte, obgleich diese oft viel mehr leisten konnte, als der Betrieb benötigte, wird hier durch eine Erweiterung am Austrittsende des Preßzylinders, an welche sich ein hohlkegelförmiges Kopfstück von entsprechender Weite anschließt, dieser Nachteil behoben, so daß man mit einer kleinen Strangpresse auskommt. Um aber auch das unschöne Aussehen, das sich durch Blasen- und Schuppenbildung ergeben kann, zu vermeiden, wird in den erweiterten Teil eine Siebscheibe eingesetzt, welche die blasige Kruste von der Oberfläche nach der Mitte des Stranges und die Seifenmasse aus der Mitte nach dem Umfange zu leitet. Eine Seifenplattenschneidemaschine, deren Schneideköpfe selbsttätig rechtwinklig zueinander hin- und herbewegt werden, bringt die L. Brocks A.-G.<sup>2)</sup>, eine solche, in Verbindung mit selbständiger Stückenausbreitung Weber & Seeländer<sup>3)</sup>; sie soll keine besondere Bedienung erfordern und dadurch große Leistungsfähigkeit aufweisen. Die in Riegel zerschnittenen Platten setzen durch Auftreffen an einen Anschlag eine mitverschiebbare Stückenabschneidevorrichtung und eine die abgeschnittenen Stücke vorschiebende und ausbreitende Vorschiebeeinrichtung in Tätigkeit, wobei gleichzeitig noch die zunächst eine Reihe bildenden Stücke in zwei oder mehrere Reihen ausgebreitet werden. Kranz<sup>4)</sup> erhitzt bei seiner Schneidevorrichtung die Schneidedrähte oder -bänder durch den elektrischen Strom; die Längenänderungen, die hierbei auftreten, werden durch Spannvorrichtungen kompensiert. Man erhält so glatte Schneidflächen auch bei an sich brüchigem Material.

Hauptsächlich in Amerika eingeführt und für den Massenbetrieb berechnet sind die Vorrichtungen zum Formen und Kühlen von Seifen in einem Arbeitsgang<sup>5)</sup>, wobei die Formen gefüllt und gekühlt werden, indem sie durch Druckplatten geschlossen werden, die auf einem endlosen, mit den Formen bewegten Baude angeordnet sind; die Druckplatten werden hierbei durch Führungen dicht auf die Formen gedrückt.

Beim Prägen von stark gewölbten Formen füllt die

Seife meist nicht ganz die Form aus, wodurch die Prägung besonders an den Scheitelpunkten undeutlich wird; Krämer & Flammerr<sup>6)</sup> vermeiden dies, indem ihre Prägeformen an den Scheitelpunkten Öffnungen zur Abführung der eingeschlossenen Luft enthalten.

Die Beliebtheit und der große Umsatz der Seifenflocken nach Lux gaben offenbar Veranlassung zu Konstruktionen, welche die Verwendung des T. A. G.-Trockners<sup>7)</sup> entbehrlich machen sollen. Lever Brothers Ltd.<sup>8)</sup> patentierten sich eine Maschine zum Schneiden von Seife in dünne Flocken, bei welcher ein dünnes Band des Materials über die Oberfläche einer Walze unter Messern hindurchgeführt wird, die es zerteilen, indem sie das Band teilweise durch Querlinien durchschneiden, während der Hauffsche Apparat<sup>9)</sup> eine besonders gebaute Hobelmaschine darstellt, die bei einem Kraftaufwand von  $\frac{1}{2}$  PS eine Leistungsfähigkeit von etwa 600 kg Flocken pro Tag haben soll.

### Rohstoffe.

An neuen Rohstoffen hat die Berichtszeit nichts Dauerhaftes gebracht. Die mit Reklame in die Welt gesetzten neuen „deutschen“ Rohstoffmaterialien sind entweder, wie das Myrabolöl<sup>10)</sup> als geruchlos gemachter Tran erklärt worden<sup>11)</sup>, ohne daß dagegen Widerspruch erhoben worden wäre, oder wie die Pflanzenölsäure „H“, Alfa seifenöl, Maca- und Ylaöl benannten<sup>12)</sup> als Tallölprodukte erkannt worden, worauf schon ihre Konstanten (V. Z. 180, S. Z. 132, Unverseifbares  $7\frac{1}{2}\%$ ) hindeuten<sup>13)</sup>. Von Steiner<sup>14)</sup> wird unter Anerkennung des Umstandes, daß analytische Daten allein nicht maßgebend sind, besonders bemängelt, daß die aus diesem Material hergestellten Schmierseifen zwar gutes Schaumvermögen und Haltbarkeit zeigen, aber sich nicht bleichen lassen, schlechten Geruch besitzen und völlig ungenügende Ausbeuten ergeben.

Ein an sich längst bekanntes und verwendetes Rohmaterial, das Harz, soll sich nach dem Patente der Stinnes-Riebeck Montan- u. Ölwerke A.-G.<sup>15)</sup> in größerem Umfange als bisher verwenden lassen, und zwar sollen sich für Waschzwecke bestimmte Harzseifen unter Verwendung von oxydiertem Collophonium bewahren, weil sie die den Harzseifen sonst eigentümlichen klebrigen Eigenschaften nicht aufweisen sollen. Ohne Verwendung oxydierender Stoffe will Nijdam<sup>16)</sup> sonst minderwertige Öle und Fette (abfallende Öle) zu einwandfreien Seifen verarbeiten durch Verteilung über erhitzte Platten oder Zylinder, und zwar bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von 90—150° statt der bisher üblichen Temperatur von 200—300°. Daß Mitverwendung von Harz beim Ansatz in geringen Mengen ranziditätsvermindernd wirkt, was nicht immer unbe-

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 398 726.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 399 025.

<sup>3)</sup> D. R. P. Nr. 412 425.

<sup>4)</sup> D. R. P. Nr. 419 378.

<sup>5)</sup> D. R. P. Nr. 397 424, 407 635 u. 405 723.

<sup>6)</sup> D. R. P. Nr. 416 778.

<sup>7)</sup> Siehe das zitierte Referat dieser Ztschr. 37, 637 [1924].

<sup>8)</sup> D. R. P. Nr. 401 492.

<sup>9)</sup> Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind. 1925, Nr. 6.

<sup>10)</sup> Grote, Seifensiederztg. 1924, Nr. 48.

<sup>11)</sup> Böhm, ibid. 1924, Nr. 50.

<sup>12)</sup> Seifensiederztg. Nr. 31, 33 (1925).

<sup>13)</sup> Seifensiederztg. Nr. 32, 33, 34, 35 (1925).

<sup>14)</sup> ibid. 1925, Nr. 35.

<sup>15)</sup> D. R. P. Nr. 414 440.

<sup>16)</sup> D. R. P. Nr. 411 602.

stritten war, wird von Bergell<sup>17)</sup> nachgewiesen, welcher die Erscheinung auf Schutzkolloidwirkung zurückführt.

### Verfahren.

Auch über neue Vorschläge oder Einführung neuer Verfahren ist wenig zu berichten. Mehrfach, allerdings anscheinend nur in mittleren Betrieben wird die Verseifung unter Druck im Autoklaven wieder in Anwendung gebracht, die unter andern von Stiepel<sup>18)</sup> befürwortet wird; auch Welter<sup>19)</sup> spricht für sie, macht aber auf die mögliche Explosionsgefahr aufmerksam, die eintreten kann, wenn Verstopfung von Manometern u. dgl. durch Spritzer und nach oben geschleuderte Seifenmengen stattfindet.

Im Gegensatz zu Legradi<sup>20)</sup> warnt Schaal<sup>21)</sup> vor der Verwendung von Kalilauge bei der Herstellung von pilierten Seifen wegen des nach einiger Zeit beim Vertrocknen eintretenden Beschlagens der Seifen. Praktisch kommt dieser Fall bei der Mitverwendung von Rasierseifenabfällen vor und hierbei konnte die Beobachtung Schaals durch den Referenten nur bestätigt werden.

Welter<sup>22)</sup> verseift zur Herstellung hochprozentiger, wasserfreier und haltbarer, nicht auswitternder, gepulverter oder geformter Seife mit oder ohne Zusatz von Fettlösungsmitteln möglichst hochgespaltene oder destillierte Fettsäuren mit einem die doppelte Menge des zur vollständigen Verseifung notwendigen Betrages wenig übersteigenden Gewicht an wasserfreier oder bis zu 30 % Feuchtigkeit enthaltender calcinierter Soda, indem er sie bei niedrigen Temperaturen (30–35 °) vermischt und die vollständige Verseifung durch Selbsterhitzung eintreten läßt. Nach dem Erkalten wird die verseifte Masse gepulvert und geformt. Hellwege<sup>23)</sup> versucht ein grobkörniges Seifenpulver herzustellen, bei dem eine viel größere Menge Harz als sonst möglich im Ansatz verwendet werden kann, weil auf die feine Ausmahlung des Pulvers verzichtet wird. Bergell<sup>24)</sup> wendet zur technischen Trennung von verseifbaren und unverseifbaren Fetten (statt des im Laboratorium gebräuchlichen Ausschüttelverfahrens mit Petroläther) die Methode an, nach vorheriger möglichst vollständiger Verseifung die Masse mit geschmolzenem Paraffin zu versetzen, in welchem sich die unverseifbaren Anteile lösen und so nach dem Erkalten von der verseiften Masse abgehoben werden können.

### Zusatz- und Ersatzmittel.

Das altbekannte Zusatzmittel zu Seifen und Waschmitteln, das Wasserglas, wird von Henkel & Co., G. m. b. H.<sup>25)</sup> zweckmäßig zur Umhüllung der im Gemenge enthaltenen Seifenteilchen etwa durch Aufstauben, Aufsprühen und ähnliches verwendet; dadurch wird die Auflösungsfähigkeit der Seifenteilchen gegenüber der der anderen Bestandteile herabgesetzt und hierdurch z. B. eine größere Haltbarkeit der zugesetzten Perborate erzielt. Hapbach<sup>26)</sup> erhielt ein Patent auf ein Reinigungsmittel, bei welchem Sulfosäuren aus

Mineralölen und Naphthadestillaten mit oder ohne Fettzusatz kaustisch, kohlensauer oder ammoniakalisch verseift werden, während die „Agfa“<sup>27)</sup> ihrem Waschmittel Bisulfitverbindungen von Aldehyden oder Ketonen beifügt.

Das Verfahren von Kirchfeld<sup>28)</sup>, neutrale, billige Seifen von großer Schaum- und Reinigungskraft dadurch herzustellen, daß zersetzte Albumine mit überschüssiger Lauge erhitzt werden, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, worauf Alaun oder Magnesiumsulfat zugegeben wird, um den Überschuß von Alkali zu binden, und sodann noch vor dem Erstarren der Masse diese einer gesättigten wässrigen Seifenlösung zuzufügen, dürfte mit den Haaschen Waschkolloiden<sup>29)</sup> identisch sein. Auf die Wirtschaftlichkeit solcher Waschkolloide weist „ST“<sup>30)</sup> hin, der berechnet, daß durch ihre Einführung ein großer Teil der von Deutschland für die Seifenfabrikation jährlich verbrauchten etwa 300 000 t Fett, von denen ungefähr 250 000 t eingeführt werden müssen, erspart werden könnte.

Das Überfettungsmittel Sapin, welches eine Reihe von Fehlern bei der Herstellung piliertter Seifen vermeiden helfen soll, ist nach Knigge<sup>31)</sup> nichts als eine Mischung von Mineralöl und Japanwachs und kann daher bei einer fehlerhaften Seife auch bei Zusatz von 5 und mehr Prozenten wohl kaum Schuppenbildung und dergleichen verhindern.

### Analyse und Konstitution der Seifen.

Viel Neues brachte in den letzten Jahren die intensive theoretische Beschäftigung einer großen Zahl von Forschern mit den Vorgängen bei der Verseifung und den Eigenschaften der Seifen, ganz abgesehen von den Fortschritten auf dem Gebiete der Analyse des Rohmaterials, der Fette und Öle, von denen nur als wichtigste genannt seien: die neuen Jodzahlbestimmungsmethoden nach Margosches und Rosenmund und Kuhn und kürzlich die so viel versprechende Rhodanzahlbestimmung von Kaufmann.

Großfeld<sup>32)</sup> bringt eine Fettgehaltsbestimmung in vereinfachter Form, indem die zu untersuchende Substanz mit einem genau bestimmten Volumen eines Lösungsmittels (Trichloräthylen) unter Vermeidung von Verdunstungsverlusten behandelt wird; der Fettgehalt bestimmt sich aus dem Abdampfdruckstand eines bestimmten Bruchteils der Fettlösung entweder nach einer ausgearbeiteten Tabelle oder einer angegebenen Reihenformel. Aufhäuser<sup>33)</sup> Wasserbestimmungsapparat arbeitet nach dem Marcussen Verfahren (Xylolmethode), ist ähnlich wie ein Soxhletextraktionsapparat gebaut, nur mit unten verjüngter graduierter Röhre, so daß ein kontinuierliches Arbeiten mit immer der gleichen Xylolmenge möglich ist. Auf freies Alkali in wasserglashaltigen Seifen prüft Edeler<sup>34)</sup> und erhält Resultate, welche der Extraktion des Alkali aus Natriumsilicat mittels Alkohols entsprechen, so daß die Bestimmung des freien Alkalis in wasserglashaltigen Seifen nach den gebräuchlichen Methoden ein rein willkürliches Verfahren ist, welches in Wirklichkeit das vom Silicat herstammende freie

<sup>17)</sup> Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind. 1925, Nr. 18.

<sup>18)</sup> *ibid.* 1925, Nr. 45.

<sup>19)</sup> *ibid.* 1925, Nr. 48.

<sup>20)</sup> Vgl. Refer. des Verf. I. c. Seite 640.

<sup>21)</sup> Seifensiederztg. 1924, Nr. 45.

<sup>22)</sup> D. R. P. Nr. 396 155 u. 397 222.

<sup>23)</sup> D. R. P. Nr. 395 974.

<sup>24)</sup> D. R. P. Nr. 367 125.

<sup>25)</sup> D. R. P. Nr. 415 124.

<sup>26)</sup> D. R. P. Nr. 399 359.

<sup>27)</sup> D. R. P. Nr. 394 861.

<sup>28)</sup> Am. Pat. Nr. 1 523 074.

<sup>29)</sup> Seifensiederztg. 1925, Nr. 29.

<sup>30)</sup> Seifensiederztg. 1925, Nr. 4.

<sup>31)</sup> Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind. 1925, Nr. 23 u. 25.

<sup>32)</sup> Seifensiederztg. 1923, Nr. 17.

<sup>33)</sup> D. R. P. Nr. 377 057.

<sup>34)</sup> Seifensiederztg. 1925, Nr. 15.

Alkali mißt. Eine analytische Bestimmung von Hexalin und Methylhexalin rührt von Jakeš<sup>35)</sup> her in Abänderung der von Welwart<sup>36)</sup> veröffentlichten aus dem Laboratorium der Tetralingesellschaft stammenden Methode, während Lindner und Zuckermann<sup>37)</sup> die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung verneinen oder doch nur rohe Werte als Ergebnis gelten lassen wollen; sie teilen dagegen eine Methode zum qualitativen Nachweis der hydrierten Naphthaline durch Oxydation mittels Kaliumbichromat mit. Jungkuntz<sup>38)</sup> bestimmt die Chloride in Seifen mit einer Modifikation der Bennetschen Methode (Titration mit Rhodanidlösung). Der von ihm geforderte Höchstgehalt von 2% an Kochsalz in einer Seife ist entschieden zu hoch gegriffen, wenigstens wenn es sich um pilierfähige Seife handelt; für diese kommt höchstens ein Gehalt von 0,5% in Frage. Eine rasche Methode zur Analyse von Seifenpulvern geben Flander und Truitt<sup>39)</sup>, beruhend auf der Titration des Gesamtalkalis mit darauffolgender Extraktion und Titration der Fettsäuren in Chloroformlösung; die Trennung von Seife und Natriumcarbonat im Seifenpulver erfolgt so auf chemischem, statt auf physikalischem Wege.

Eine neue Probenahme für die Untersuchung von Seifenstücken und -riegeln schlägt auf Grund theoretischer Ableitung und gestützt auf praktische Versuche Lederer<sup>40)</sup> vor, indem er zeigt, daß bei Stücken richtigerweise zur Probenahme dünne Keile in der Richtung der extremsten Dimensionen, bei Riegeln Querschnitte senkrecht zur langen Achse zu entnehmen sind. Die Fehler bei der bisherigen falschen Probenahme können unter ungünstigen Umständen bis zu 7% bei der Bestimmung des Fettsäuregehalts betragen, da nach der jetzt noch geltenden Vorschrift fast nur der Fettsäuregehalt im frischen Zustand gefunden wird, aber nicht der im Zustande der Vertrocknung. Der Verfasser geht daher von den mathematischen Grundlagen des zeitlichen und örtlichen Verlaufes der Vertrocknung aus und leitet Formeln für verschiedene Gestalten der Stücke ab, auf deren Grundlage Tabellen zur Berechnung der Vertrocknung fertig ausgerechnet werden.

Bei der Bestimmung der Alkalität der Seifenunterlaugen, die meist so dunkel gefärbt sind, daß sie die Beobachtung des Farbenumschlags beim Titrieren verhindern, empfiehlt Goldschmidt<sup>41)</sup> vorheriges Ansäuern und Entfärbung mittels Tierkohle. Bei der Untersuchung des Salzgehaltes von Seifen in seiner Abhängigkeit vom Salzgehalt der Unterlauge (bei auf Leimniederschlag gesottene Grund- und Kernseifen) kommt Bergell<sup>42)</sup> zu dem interessanten Resultat, daß der erstere mit dem letzteren nicht proportional geht, sondern ein Minimum von 0,3% besitzt, so daß in der graphischen Darstellung der Abhängigkeit eine parabelähnliche Linie resultiert; der Salzgehalt bei Grundseifen liegt dabei links, der der Kernseifen rechts vom Minimum; leider hat der Autor nicht die absolute Größe des Salzgehaltes der Unterlaugen angegeben.

Goldschmidt<sup>43)</sup> findet Beispiele von deutlich erkennbarer fraktionierter Aussalzung bei auf Leim-

niederschlag gesottene Kernseifen. Nach Lascaray und Bergell<sup>44)</sup> erfolgt gemäß den von Langmuir und Harkins ausgearbeiteten Anschauungen über die „polaren Gruppen“ die Verseifung der Fette im wässrigen System nicht in homogener Lösung, sondern an der Grenzfläche Fett/Wasser, wofür die experimentellen Beweise durch Untersuchung der alkalischen Verseifung in Wasseralkoholgemischen erbracht werden, im wesentlichen das gleiche Resultat, wie es schon Treub<sup>45)</sup> erhalten hatte. Dieselben Autoren<sup>46)</sup> untersuchen auch die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Fette und finden deren Unterschiede, wiederum erklärt durch die Harkins-Langmuirsche Theorie der Struktur der Grenzflächen, unter sonst gleichen Bedingungen dem Unterschiede des Gehaltes der Fette an ungesättigten Glyceriden umgekehrt proportional. Ebenfalls mit der Verseifungsgeschwindigkeit befassen sich Norries und McBain<sup>47)</sup> und finden neben der bekannten Tatsache, daß durch Rühren die Geschwindigkeit außerordentlich (bis zum zwanzigfachen) gesteigert werden kann, daß sie auch mit der Konzentration des Alkalis wächst, so lange diese unter der Grenzlaugen-(Aussalzungs)-konzentration bleibt. Die weitgehende Beeinflussung der Verseifungsgeschwindigkeit durch physikalische Prozesse weist auch Treub<sup>48)</sup> durch den Einfluß der Adsorption nach; Lederer<sup>49)</sup> versucht den Nachweis zu erbringen, daß der endgültigen chemischen Verseifung ein Adsorptionsvorgang vorangehe. Der Frage, ob die Verseifung direkt oder schrittweise erfolgt, geht Treub<sup>50)</sup> nach und findet, daß die Verseifung der Triglyceride tatsächlich stufenweise vor sich geht, wobei die Messungen einen leichten Unterschied zwischen den primären und den sekundären Gruppen des Triglycerides ergeben.

Eine große Zahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der Kolloidchemie der Seifen. Zsigmondy<sup>51)</sup> zeigt in einem ausführlichen Referat, in welchem die Resultate einer Reihe von Forschern neben den eigenen umfassenden Arbeiten berücksichtigt sind, die Abhängigkeit der charakteristischen Seifeneigenschaften vom Kohlenstoffgehalt der angewandten Fettsäuremolekel, insbesondere sind dies die Grenzen des Gelbildungsvermögens, die innere Reibung, die Ergebnisse der Ultrafiltration, die Schutzwirkung (Goldschutzzahl), die Oberflächenspannung, Schaumfähigkeit, Waschwirkung, Leitvermögen, Aussalzung, Hydrolysegrad und Dampfspannung. Es ergibt sich, daß die charakteristischen Eigenschaften allmählich sich mit der Kohlenstoffanzahl entwickeln; beim Heptylat beginnen Andeutungen, die Kaprinat sind schon deutliche Seifen. Von weiteren ausführlichen Arbeiten seien nur erwähnt diejenigen von McBain<sup>52)</sup> und seinen Schülern, die Untersuchungen über die mikroskopische Struktur der Seifen von MacLennan<sup>53)</sup> und von Kratz<sup>54)</sup> dessen mikroskopische Durchprüfung der Seifen im polarisierten Lichte zeigen, daß flüssige Kristalle und Fasern vorherrschen. Von größtem Interesse sind weiter die experimentellen Bestimmungen

<sup>35)</sup> *ibid.* 1924, Nr. 47 u. 48.

<sup>36)</sup> *Chem.-Ztg.* 1924, S. 83.

<sup>37)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1924, Nr. 23.

<sup>38)</sup> *Seifensiederztg.* 1922, Nr. 43 u. 44.

<sup>39)</sup> *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 3.

<sup>40)</sup> *Z. ang. Ch.* 37, 753 [1924].

<sup>41)</sup> *Seifensiederztg.* 1923.

<sup>42)</sup> *ibid.* 1924, Nr. 34.

<sup>43)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1923, Nr. 40.

<sup>44)</sup> *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 42.

<sup>45)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1924, Nr. 7 (Referat).

<sup>46)</sup> *Seifensiederztg.* 1925, Nr. 10.

<sup>47)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1923, Nr. 44 (Referat).

<sup>48)</sup> *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 9.

<sup>49)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1925, Nr. 52.

<sup>50)</sup> *ibid.* 1924, Nr. 7.

<sup>51)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1924, Nr. 25 bis 35.

<sup>52)</sup> *ibid.* 1922, Nr. 20; 1923, Nr. 52; 1924, Nr. 24; auch *Refer. Chem. Ztbl.* 1922, II, 158 u. III, 1074.

<sup>53)</sup> *Ref.: Seifensiederztg.* 1924, Nr. 9.

<sup>54)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1923, Nr. 3 bis 6.

M. H. Fischers<sup>55)</sup> über Wasser- und Alkoholbindungsvermögen, über den Neutralisationszustand, seine Kritik an den Anschauungen über das Aussalzen, die Theorie der Schaumbildung und der emulgierenden und Waschwirkung der Seifen, seine kolloidchemischen Betrachtungen und Erklärungen des differenten Verhaltens verschiedener Fette bei der Verseifung und die Analogien in der Kolloidchemie der Eiweißderivate und der Gewebe mit jenen der Seifen. Leimdörfer<sup>56)</sup> betrachtet in populärer Form die Erscheinungen im Seifenkessel vom Standpunkt der Kolloidchemie und bringt ebenso wie Legradi<sup>57)</sup> auch als Vorlesungsversuche geeignete Lamellenversuche. In Anlehnung an die Anwendungsweise von Seifen im Haushalt und im Gewerbe befassen sich Kind und Zschacke<sup>58)</sup> damit, die Menge der zur Schaumbildung erforderlichen Seifen zu ermitteln, während Jungkunz<sup>59)</sup> findet, daß die Schaumzahlen (nach Stiepel) mit steigender Neutralisationszahl resp. fallender Refraktionszahl der Fettsäuren ansteigen, so daß die Schaumzahlen um so kleiner ausfallen, je größer der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren ist; ebenso wie die vorhin erwähnten Autoren stellt auch er fest, daß die Mitverwendung von Harz das Schaumvermögen der Seifen nicht zu erhöhen imstande ist. Bei der Untersuchung der Waschwirkung von Zusatzmitteln zu Seifen gelangt Bergell<sup>60)</sup> zum Resultat, daß Bicarbonate, Ammoniak und Schaummittel (Saponin) als Zusätze zu Seifenlösungen wertlos sind, hingegen Soda, Wasserglas und milchsaures Natrium einen erheblichen Waschwert besitzen; letzteres eignet sich besonders zu Spezialseifen für Wollstoffe wegen seiner Neutralität. Noch bessere Waschwirkung besitzen alkalisierte Seifen. Ein exaktes Maß für die Reinigungskraft von Seifen wollen McBain, Harborne und King<sup>61)</sup> in der „Kohlenstoffzahl“ finden, d. i. die Anzahl Gramme Kohlenstoff (als „Auk“-Ruß), die von 1 kg Seifenlösung unter bestimmten Bedingungen durch Filtrierpapier von bestimmter Beschaffenheit hindurchgeführt werden.

Trotz von manchen Seiten geäußelter Bedenken verwaschen sich in einer Kühlanlage gekühlte Seifen nach Bergell<sup>62)</sup> nicht schneller, als langsam erstarrte, wenn man solche aus gleichem Fettansatz untersucht; zum gleichen Resultat gelangt Lederer<sup>63)</sup> auf Grund seiner Untersuchungen über die Permanation von rasch erstarrten Seifen, welche ergeben, daß diese unter sonst gleichen Umständen sogar sparsamer sein müssen als langsam erstarrte.

Mehrfach beobachtete starke Selbsterhitzung von fertigen Seifen veranlassen Wegener<sup>64)</sup> und Welter<sup>65)</sup> zur Annahme, daß diese Erscheinung durch Oxydation ungesättigter Fettsäuren hervorgerufen werde, während Lederer<sup>66)</sup>, dessen Ansicht auch Ziegler<sup>67)</sup> und Kröper<sup>68)</sup> beitreten, in Fällen, in welchen eine solche Oxydation ausgeschlossen erscheint, die

starke Erwärmung, die bis zur Verkohlung geht, auf Quellungswärme zurückführt, obwohl die Untersuchung dieser Kolloidkonstante bei Seifen wesentlich kleinere Werte abgab, als zu erwarten waren und als sie bei anderen Kolloiden gefunden worden sind<sup>69)</sup>.

Die Unsicherheit in der Festsetzung mancher, auch für den Handel wichtiger Begriffe, und die Notwendigkeit der Rationalisierung unserer Wirtschaft führte zu Bestrebungen über Normung und Liefervorschriften sowie über einheitliche Untersuchungsmethoden. Vielfach angegriffen und andererseits wieder in Schutz genommen wurde die vom Verbands der Seifenfabrikanten schon im Jahre 1913 festgelegte Definition für Kernseifen, welche statt des bis dahin enthaltenen Merkmals: „Durch Siedeprozesse hergestellten, aus ihren Lösungen durch Salzlösungen (auf Unterlauge oder Leimniederschlag) abgeschiedenen, technisch reinen Seifen“ nur mehr die Festsetzung des Fettsäurehydratgehaltes von mindestens 60% bestimmt; zumindest solle noch die Bestimmung: „in frischem Zustande“ und „technisch rein“ aufgenommen werden<sup>70)</sup>. Die Handelskammern haben sich jedoch die vereinfachte Definition des (nicht mehr bestehenden) Verbandes zu eigen gemacht.

Standardmethoden für die Untersuchung von Seifen setzten zuerst die Amerikanische Analysenkommission<sup>71)</sup> und die Italienische Kommission für Einheitsmethoden<sup>72)</sup> fest, während die dahin zielenden Bemühungen des deutschen „Ausschusses für wirtschaftliche Fertigung“ und der „Wizöf“ (Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung), in deren Auftrag von Davidsohn<sup>73)</sup> nach dem Muster der amerikanischen Richtlinien einheitliche technische Liefervorschriften für Seifen als Merkblätter herausgegeben wurden, noch zu keinem Abschluß geführt haben.

Gleichfalls hart umstritten ist die Frage, ob die Bezeichnung der „Verseifbarkeit“ von Fetten beizubehalten oder durch zweckmäßigere Begriffsfestlegung zu ersetzen sei. Auch diese durch die Fettgruppe des Vereins deutscher Chemiker<sup>74)</sup> ins Leben gerufene Bewegung, zu der von verschiedenen Gesichtspunkten aus Stellung genommen wurde<sup>75)</sup>, ist vorläufig ohne Abschluß zum Stillstand gekommen.

#### Wirtschaftliches.

Die Lage der Seifenindustrie hat sich in der Berichtszeit keineswegs gebessert, ja man kann wohl im Hinblick auf die von fast allen Handelskammern laut gewordenen Klagen sagen, daß sie auch mit Rücksicht auf die allgemeine prekäre Lage der chemischen Industrie trostlos genannt werden muß. Die kleineren Unternehmungen sind fast völlig verschwunden, selbst alte, mittlere Unternehmungen, die als gut fundiert galten, mußten ihre Pforten schließen, und auch vor großen Konzernen hat das Unglück nicht Halt gemacht. Immerhin zeigt sich ein

<sup>55)</sup> *ibid.* 1923, Nr. 26 (Ref.); ferner: *Kolloidchem. Beihefte* 1922, S. 1 u. 99.

<sup>56)</sup> *Seifensiederztg.* 1922, Nr. 33/34 u. 46 bis 50.

<sup>57)</sup> *ibid.* 1922, Nr. 45.

<sup>58)</sup> *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1923, Nr. 31 bis 34.

<sup>59)</sup> *Seifensiederztg.* 1925, Nr. 14 bis 17.

<sup>60)</sup> *ibid.* 1924, Nr. 36/37.

<sup>61)</sup> *Ref. Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1924, Nr. 31/32.

<sup>62)</sup> *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 51.

<sup>63)</sup> *Vortr. auf d. 39. Hauptvers. d. V. D. Ch.* 1926 z. Kiel.

<sup>64)</sup> *Chem. Rundsch.* 1922, S. 119.

<sup>65)</sup> *ibid.* S. 127.

<sup>66)</sup> *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 28.

<sup>67)</sup> *ibid.* 1924, Nr. 31.

<sup>68)</sup> *ibid.* Nr. 39.

<sup>69)</sup> Lederer, in dem in Fußnote 63 zitiertem Vortrag.

<sup>70)</sup> Davidsohn, *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 7 u. 13; Braun, *ibid.* 1924, Nr. 10 u. 15; Stiepel, *ibid.* 1924, Nr. 8; Leimdörfer, *ibid.* 1924, Nr. 9 u. 10; Blödnier, *ibid.* 1925, Nr. 40; Lederer, *Z. ang. Ch.* 37, 754 [1924].

<sup>71)</sup> *Ref. Seifensiederztg.* 1923, Nr. 13, 17 bis 19.

<sup>72)</sup> *Ref. Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1924, Nr. 33 u. ff.

<sup>73)</sup> *Seifensiederztg.* 1925, Nr. 23 bis 28.

<sup>74)</sup> *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 8; auch *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1924, Nr. 7.

<sup>75)</sup> Steiner, *Seifensiederztg.* 1924, Nr. 9; v. Nabell, *ibid.*; Davidsohn, *ibid.* Nr. 10; Lederer, *ibid.* 1924, Nr. 17 u. *Chem. Ztg.* 1924, Nr. 26/27; Knigge, *Z. d. Deutsch. Öl- u. Fettind.* 1924, S. 570; Naphthali, *Seifensiederztg.* 1925, Nr. 4 u. 5.

deutlicher Zug zur Konzernbildung, der vielleicht durch die unausgesetzten Preisunterbietungen der einzelnen Hersteller zu erklären ist. Daran werden auch die Bildung von Verbänden und Vereinigungen nichts ändern, ebenso wenig die Vorrechnung von richtigen Kalkulationen, wie auch die lebhaften Debatten der letzten Zeit in den Fachzeitschriften, ob Syndikatsbildung in der Seifenindustrie möglich sei oder nicht. Auch der mit viel Geschick und großem Aufwand an Scharfsinn von Loebell geführte Kampf gegen die „unechte“ (d. i. gefüllte) Seife dürfte ebenso sehr an den Verbrauchern wie an den Erzeugern scheitern <sup>70)</sup>.

Die jährliche Erzeugung an Seifen kann auch diesmal mangels einer von irgendwelcher amtlichen Seite durchgeführten Statistik wiederum nur annähernd geschätzt werden. Es scheint, daß sich die Erzeugung auf demselben Stande ihrer Gesamthöhe nach gehalten hat, der in dem eingangs erwähnten Referat des Verfassers im Jahre 1924 angegeben wurde, nur dürften sich die Einzelzahlen, ohne wesentliche Veränderung derjenigen für die Toilettenseife, zu ungunsten der Kernseife in der Richtung zu den Seifenpulvern verschoben haben.

Der Export soll abgenommen, der Import, jedoch nur von Luxusseifen zugenommen haben; der Stand der französischen Valuta ist anscheinend der Hauptgrund hierfür. [A. 186.]

## Über die Isolierung und Identifizierung einiger in Schieferteerölen vorkommender Thiophenverbindungen

von H. SCHEIBLER.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin. Vorgetragen am 29. Mai 1926 in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der Hauptversammlung in Kiel.

(Eingeg. 12. Juli 1926.)

Die durch Verschwelen bituminöser Schiefer gewonnenen Schieferteeröle haben je nach dem Ausgangsmaterial eine recht verschiedene Zusammensetzung. So ist das schottische und amerikanische Schieferteeröl reich an Paraffin und liefert außerdem ein brauchbares Benzin, Leuchtöl, Gasöl und Schmieröl. Auch die meisten deutschen Ölschiefervorkommen werden auf diese Produkte verarbeitet.

Eine Sonderstellung nimmt das aus dem Ölschiefer des Karwendelgebirges in Tirol und Oberbayern gewonnene Teeröl infolge seines hohen Schwefelgehaltes ein. Versuche, eine Entschwefelung nach dem Frasch'schen Verfahren durchzuführen, waren erfolglos <sup>1)</sup>, auch die Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure ist nicht angebracht, da fast die Gesamtmenge des Teeröls von Schwefelsäure aufgenommen wird. Bedingt wird dieses Verhalten durch den hohen Gehalt an ungesättigten Substanzen, und zwar handelt es sich hier nicht nur um Kohlenwasserstoffe, sondern hauptsächlich um schwefelhaltige Verbindungen. Daß letztere in überwiegender Menge aus den Homologen des Thiophens bestehen, konnte bereits vor 12 Jahren festgestellt werden <sup>2)</sup>. Denn

<sup>70)</sup> Bloedner, Seifensiederztg. 1925, Nr. 26/27; Loebell, *ibid.* 1925, Nr. 1/2 u. 20/21, 1926, Nr. 1 bis 7 u. 16; Joachim, *ibid.* 1925, Nr. 52/53; Jaeschke, *ibid.* 1926, Nr. 9 u. 14; Löffel, *ibid.* 1926, Nr. 11 u. 12; Deckert, *ibid.* 1926, Nr. 15/16.

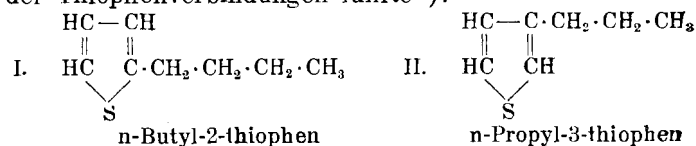
<sup>1)</sup> E. Berl und W. Schmidt, Brennstoff-Chemie 7, 49 [1926]; vgl. auch Ullmann, Encykl. d. techn. Chemie 4, 669 und A. Fürth und Jaenicke, Z. ang. Ch. 38, 166 [1925].

<sup>2)</sup> H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1815 [1915]; 49, 2595 [1916]; 52, 1903 [1919]; Archiv d. Pharmazie 258, 70 [1920].

nur so erklärt sich die auffallende Indifferenz gegenüber Alkalien sowie auch gegenüber Kupfer und selbst Natrium, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen. Nur durch längeres Erhitzen mit Kalium wird der Schwefel vollständig abgespalten. Dagegen sind die Schwefelverbindungen sehr empfindlich gegenüber starken Säuren und Halogenen und geben überhaupt alle Reaktionen, die für aromatische Kohlenwasserstoffe typisch sind, nur in verstärktem Maße. Man hat daher von einem „hyperaromatischen Charakter“ der Thiophenverbindungen gesprochen. — Der Gehalt an Thiophen-Homologen war bei einigen der von mir untersuchten Schieferteeröle recht bedeutend, so enthält das aus dem Seefelder Ölstein destillierte „Ichthyl-Rohöl“ hiervon 50%. Eine technische Verwertung solcher Teeröle wäre nicht möglich gewesen, wenn nicht ihre medizinische Wirksamkeit erkannt worden wäre. Die Anwendung der rohen Teeröle verbietet sich wegen ihrer unangenehmen äußeren Eigenschaften; meist gelangt ein durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und nachherige Neutralisation mit Ammoniak hergestelltes Produkt das „Ichthyl“ zur Verwendung, das in Wasser löslich ist oder vielmehr eine wässrige Emulsion bildet. Als wirksame Bestandteile enthält es die bereits im Rohöl enthaltenen Schwefelverbindungen der Thiophenreihe, während die bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstandenen Sulfosäuren bzw. deren Ammoniumsalze die Emulsion der Schwefelverbindungen bewirken.

Durch aufeinanderfolgende Behandlung des Rohöls mit Natronkalk und darauf mit Natrium und gasförmigem Ammoniak bzw. mit Natriumamid läßt sich ein hellgelb gefärbtes, nicht unangenehm riechendes Öl gewinnen, das noch den Gesamtgehalt der Thiophenverbindungen des ursprünglichen Rohöls enthält und das infolgedessen sich ausgezeichnet für medizinische Zwecke eignet <sup>3)</sup>.

Aus dem in der geschilderten Weise gereinigtem Öl gelang es nun auch verschiedene Thiophenverbindungen zu isolieren und mit auf synthetischem Wege hergestellten Substanzen zu identifizieren. Zu diesem Zwecke wurde das gereinigte Schieferteeröl in einzelne Fraktionen zerlegt, in jeder derselben der Schwefelgehalt bestimmt und unter der Annahme, daß dieser sich nur in Thiophen-Homologen vorfindet, die Menge derselben annähernd berechnet. Bei der nun folgenden „partiellen Acetylierung“ wurde Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in nicht ausreichender Menge in Anwendung gebracht. Hierdurch wurde verhindert, daß neben Thiophen-Homologen auch aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Acetylchlorid umsetzten. Aus den so erhaltenen Thiophenketonen wurden deren p-Nitrophenylhydrazone hergestellt, von denen sich die aus den niedrig siedenden Fraktionen erhaltenen durch gutes Kristallisationsvermögen und scharfe Schmelzpunkte auszeichneten, die erhebliche Unterschiede bei den isomeren Verbindungen aufwiesen. Es war so ein Vergleich mit den p-Nitrophenylhydrazonen der Acetylverbindungen verschiedener auf synthetischem Wege erhaltener Thiophen-Homologen möglich, der zur Identifizierung folgender in Schieferteerölen vorkommender Thiophenverbindungen führte <sup>4)</sup>:



<sup>3)</sup> H. Scheibler, B. 52, 1903 [1919]; D. R. P. 327 050 und 331 793.

<sup>4)</sup> H. Scheibler, und M. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 139 [1921]; H. Scheibler und F. Rettig, Ber. d. d. chem. Ges. 59, 1194 [1926]; 59, 1198 [1926].