CHEMISCHE UMSCHAU

auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze
(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Zentral-Organ

für die Industrien der Speise- und der technischen Fette und Oele, der Mineralöle und Schmiermittel, des Stearins und Glycerins, der Kerzen, der Seifen, der Firnisse und Lacke.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Schriftleitung u. mit vollständiger Quellenangabe gestattet.

XXIII. Jahrgang.

Stuttgart, Juli 1916.

Heft 7.

Inhaltsverzeichnis von Heft 7.

Originalarbeiten: H. Keutgen. Kottonöl-Soapstock und seine Verarbeitung (Schluss). — Hans Wolff. Fragmente zur Chemie und Physik der Harze. I. Wässrige Schellacklösungen. — **Berichte:** A. Theorie. B. Analyse. C. Technologie: Allgemeines. — Fettgewinnung, Fettwirtschaft. — Harzgewinnung. — Industrie der Speisefette. — Seifenindustrie. — Mineralöl-Industrie. — Firnis- und Lack-Industrie. — **Bücherschau:** E. Gildemeister. Die ätherischen Oele. 2. Auflage. 3. Band. — **Gesetze, Verordnungen u. dergl.** — **Wirtschaftliche und vermischte Nachrichten.**

Kottonöl-Soapstock und seine Verarbeitung.

Von Dr. H. Keutgen.

(Schluss).

Die Gesamtfettsäure wurde nach der bekannten Dr. Stiepelschen Methode bestimmt und die Ergebnisse wurden nach der von Dr. Fahrion ausgearbeiteten Methode (Sfs.-Ztg. 1910, 26, 696) kontrolliert. Die Resultate waren gut übereinstimmend. In den gesamten Fettsäuren sind die oxydierten Fettsäuren nicht enthalten, diese befinden sich unter den Verunreinigungen. Wie Fahrion nachgewiesen hat, bestehen ja die harzartigen Verunreinigungen des Baumwollsaatöles zum grössten Teile aus Oxyfettsäuren, welche während der Entschälungs- und anderen Vorbereitungsarbeiten der Baumwollsaat vor der Pressung entstehen. Diese Oxydation tritt allerdings schon bis zu einem gewissen Grade ein im unaufgeschlagenen Baumwollsaamen bei langem Lagern oder Transport, wodurch auch der grosse Gehalt an „Harzen“ im europäischen Soapstock erklärt wird.

Der amerikanische Soapstock kann, sofern er nicht von Oel minderer Qualität stammt, ohne besondere Schwierigkeiten direkt auf Seife verarbeitet werden. Dies geschieht auch vielfach. Durch wiederholtes Aussalzen erhält man Seifen von ziemlich guter Farbe, die auch bei längerem Liegen nicht wesent-

lich nachdunkeln, da durch das mehrmalige Aussalzen die Seifen der Oxyfettsäuren, welche eben das färbende bezw. nachdunkelnde Moment bilden, wenn auch nicht völlig, so doch sehr weitgehend entfernt werden. Auch zur Fabrikation von Seifenpulver wird Soapstock in Amerika stark herangezogen.

Sollen sehr helle Seifen hergestellt werden, oder ist der Soapstock an und für sich schon etwas dunkel, so nimmt man zu Chlorkalk seine Zuflucht. Die Anwendungsweise desselben ist verschieden. Gewöhnlich wird der Chlorkalk mit Wasser zu einer dünnen Milch angerührt, die man absetzen lässt. Die klare Lösung wird dann, nach dem Abziehen, mit einer konzentrierten Lösung der äquivalenten Menge kohlen sauren Natrons versetzt. Das ausgefällte kohlen saure Calcium wird entweder durch Absetzenlassen oder Filtrieren von der klaren Lösung getrennt und zum Bleichen der Seife genommen. Die Bleichlauge wird dem ziemlich dünnen Seifenleim gut eingekrückt, worauf ein mehrstündiges Rühren und dann ein energisches Durchkochen folgt, worauf die Seife ausgesalzen und fertig gearbeitet wird. Das zur befriedigenden Bleichung benötigte Quantum Chlor-

kalk richtet sich ganz nach der Qualität des verarbeiteten Soapstocks und den an die Seife gestellten Ansprüchen. Bei guter Bleichung erhält man Seifen, die auch in der Textilindustrie Verwendung finden können, ohne dass ein Färben der Garne zu befürchten wäre. Sehr gute Resultate erhält man, wenn der Soapstock erst auf Kern gesotten, zweimal ausgesalzen, frisch verleimt und dann erst gebleicht wird usw. Die bei der Verarbeitung von Soapstock auf Kernseife entstehende Unterlauge auf Glycerin zu verarbeiten ist ausserordentlich schwierig. Sie ist sehr dunkel und stark schlammig bis gallertig und enthält ausser den mechanischen Verunreinigungen des Soapstocks mit den Eiweiss- und Leimstoffen usw. auch die Seifen der Oxyfettsäuren. Um aus diesen Verunreinigungen und dem Satz das Glycerin zu isolieren, bedarf es ganz besonderer Einrichtungen und eines Spezialverfahrens. Die gewöhnlichen Methoden der Unterlaugenverarbeitung versagen hier vollkommen. Enthält die Soapstock-Unterlauge nicht mindestens 4—5% Glycerin, so lohnt sich deren Verarbeitung auf Glycerin überhaupt nicht. Sie kommt daher eigentlich nur für Kottonölraffinerien in Betracht, die ihren Soapstock selbst verarbeiten.

Auf Leimseifen wird Soapstock verhältnismässig selten verarbeitet. Diese Seifen sind nur für gröbere Zwecke verwendbar. Sie enthalten auch die ganzen Natronseifen der Oxyfettsäuren. Diese geben nach Davidsohn (Sfs.-Ztg. 1916, 43, 189) etwas niedrigere Schaumzahlen und haben demnach auch einen geringeren Waschwert, wie die oxyfettsäurefreien Seifen. Soapstock-Leimseifen mit Chlorkalk zu bleichen, ist eine missliche Sache, da die völlige Entfernung des Chlorgeruchs nahezu eine technische Unmöglichkeit ist.

Man hat auch folgendes Verfahren eingeschlagen, um aus Soapstock ohne Destillation helle Fettsäuren zu erhalten. Der Soapstock wird mit stark verdünnter Schwefelsäure behandelt zur Zersetzung der in ihm enthaltenen Seife. Nach dem Abziehen des Sauerwassers wird das Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren mit Kaliumbichromat und Salzsäure gebleicht, ausgewaschen und dann gespalten. Zweckmässig ist es, vor dem Spalten mit Fullererde oder dergl. zu behandeln und zu filtrieren. Gespalten wird gewöhnlich nach dem Twitchellverfahren. Die so erhaltenen Fettsäuren sind nicht sehr hell, eignen sich aber ganz gut als Zusatz bei Kernseifen, namentlich bei dunkleren, oder

bei Harzkernseifen. Diese Seifen können ohne Besorgnis in der Textilindustrie Verwendung finden, da sie nicht „nachbluten“. Aus europäischem Mucillage dürfte es wohl nur in den seltensten Fällen gelingen, nach dieser Methode brauchbare Fettsäuren bezw. Seifen zu erzielen. Man hat jedoch die Möglichkeit, das im Neutralfett des Soapstocks enthaltene Glycerin zu gewinnen, wenn man ihn wie oben beschrieben verarbeitet.

Seit einer Reihe von Jahren ist man mehr und mehr dazu übergegangen, aus dem Soapstock die Fettsäuren zu isolieren und sie dann zu destillieren. Wenn die anfangs erzielten Produkte wenig befriedigend waren, die Ausbeute der Fettsäuren gering und die letzteren stark der Nachdunklung unterworfen, so lag das an der Arbeitsweise. Die Ausbeute blieb schon deshalb hinter den Erwartungen zurück, weil man im Soapstock den Gesamtfettgehalt bestimmte nach den einfachen Fabriklaboratoriums-Methoden, wie sie in den Stearin- und Seifenfabriken bei gewöhnlichen Fetten angewandt werden. Nach diesen Methoden erhält man einen Gesamtfettgehalt, in dem auch die Oxyfettsäuren und deren Glyceride inbegriffen sind. Da diese Oxyfettsäuren nicht destillierbar sind, bleiben sie im Destillationsrückstand und fehlen bei der Ausbeute an Destillat.

Auch jetzt noch wird in Amerika der Fettgehalt vielfach durch Ermittlung des ätherlöslichen Teiles des Soapstocks nach Behandlung desselben mit Schwefelsäure bestimmt oder nach der Methode von Smalley (Sfs.-Ztg. 1912, 39, 1281), durch die Ermittlung der Jodzahl. Wird auf Basis einer solchen Bestimmung Soapstock oder Blackgrease zum Destillieren gekauft und wird sie der Rentabilitätsberechnung zu Grunde gelegt, so kann man schwere Enttäuschungen erleben.

Für die Destillationsmethode kommt der Kottonölraffinationsrückstand in folgenden Modifikationen in Betracht: als Mucillage oder Soapstock, als konzentrierter Soapstock und als Blackgrease. Konzentrierter Soapstock wird erhalten durch Behandlung des rohen Soapstocks mit verdünnter Schwefelsäure, zum Zersetzen der im Soapstock enthaltenen Seife. Er ist also, abgesehen von den Verunreinigungen, ein Gemisch von Neutralfett und Fettsäuren. Konzentrierter Soapstock ist sehr ungleich in seiner Zusammensetzung. Nach dem Seifenindustrie-Kalender 1914, S. 49 schwankt sein Gehalt an unverseifbaren Fettsäuren, bestimmt nach der Stiepelschen Methode, zwischen 78 und 89%.

Verfasser hat jedoch schon wiederholt mit konzentriertem Soapstock mit nur rund 60% Gesamtfettsäuren und sehr viel Verunreinigungen zu tun gehabt. Diese konzentrierten Soapstocks waren englischen Ursprungs. Einige amerikanische konz. Soapstocks enthielten 72 bis 76% Gesamtfettsäuren und von diesen fast genau die Hälfte als Neutralfett. Der Gehalt an Neutralfett ist aber recht verschieden. Sehr häufig ist mehr Neutralfett vorhanden als freie Fettsäure.

So zeigte z. B. der Durchschnitt von 15 Analysen englischen konzentrierten Soapstocks folgendes Bild:

Gesamtfettsäuren (ausschliessl. Oxyfett-säuren)	58,4 %
Hievon als Neutralfett	46,0 „
„ freie Fettsäuren	11,8 „
Wasser u. bei 100° C flücht. Substanzen	8,05 „
Verunreinigungen (einschl. Oxyfett-säuren)	34,44 „

Ein ägyptischer konz. Soapstock erwies sich als viel reiner:

Gesamtfettsäuren (ausschliessl. Oxyfett-säuren)	81,2 %
hiervon als Neutralfett	47,3 „
„ freie Fettsäuren	33,9 „
Wasser u. bei 100° C flücht. Substanzen	7,91 „
Verunreinigungen (einschl. Oxyfett-säuren)	10,33 „

Deutsche konzentrierte Soapstocke entsprechen gewöhnlich den im Seifenindustrie-Kalender 1914 mitgeteilten Analysen. Auch sie enthalten gewöhnlich mehr Neutralfett als freie Fettsäuren. Je konzentrierter die zur Zersetzung des Soapstocks genommene Schwefelsäure ist, desto dunkler wird das konzentrierte Mucillage, mitunter sogar fast schwarz. Man soll daher die Säure nicht über 20° Bé stark nehmen.

Blackgrease war ursprünglich die Bezeichnung des Rückstandes der Baumwollsaat-raffination mit Schwefelsäure. Diese Benennung wurde dann aber auch dem, zum Zwecke der Spaltung des noch vorhandenen Neutralfettes der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure unterworfen gewesenen konzentrierten Soapstock beigelegt, also dem Azidifikationsprodukt. Eine reinliche Scheidung in der Benennung findet jedoch heute nicht mehr statt und es wird jetzt häufig konzentrierter Soapstock als Blackgrease gehandelt und ebenso umgekehrt. Es ist daher, soll das Material destilliert werden, unter allen Umständen auf Neutralfettgehalt zu untersuchen, damit dieses, falls vorhanden, vor der Destillation gespalten werden kann.

Um aus Soapstock destillierte Fettsäuren zu gewinnen, sind 5 verschiedene Verfahren in Anwendung, die im Nachstehenden beschrieben werden sollen. Die erste Methode ist die älteste, einfachste und dabei die irrationalste. Sie wird zumeist in England angewandt. Der Roh-Soapstock wird mit verdünnten Mineralsäuren behandelt und der so erhaltene, konzentrierte Soapstock wird, nach Auswaschen und Trocknen, bei ca. 110° C mit 4—5% Schwefelsäure 66° Bé azidifiziert. Es wird hierbei jedoch das Neutralfett nicht vollständig gespalten, sondern es bleiben noch ungefähr 8—10% und mehr zurück. Durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure tritt dabei eine so weitgehende Zersetzung und Verkettung ein, dass beträchtliche Mengen Teer gebildet werden. Namentlich die Oxyfettsäuren werden in weitem Masse der Zerstörung unterworfen. Wenn sie auch für die Destillation wertlos sind, so behindern sie dieselbe jedoch weit mehr im verkohlten, verteerten Zustande, wie an und für sich schon. Wird während der Azidifikation, anstatt mittelst Rührwerk, mit Luft gerührt, so ist die Teerbildung besonders stark. Der Säureteer setzt sich nur unvollkommen ab und bleibt zum Teil in den Fettsäuren gelöst oder suspendiert. Die Destillation derartiger Rohfettsäuren gibt naturgemäss nur sehr mangelhafte Resultate. Es gehört nicht zu den Seltenheiten, dass nur etwa 60% der im Rohsoapstock enthaltenen oxyfettensäurefreien Fettsäuren als Destillat erhalten werden. Selbst die doppelt destillierten Fettsäuren sind nicht weiss und dunkeln noch stark nach. Versuche mit weniger konzentrierter Schwefelsäure, z. B. mit solcher von 60° Bé, hatten keinen Erfolg. Die Teerbildung war zwar geringer, aber es bleibt auch mehr ungespaltenes Neutralfett zurück. Trotz der mangelhaften Ergebnisse wird, oder wurde bis kurz vor Kriegsbeginn, dieses veraltete Verfahren noch in einer der grössten englischen Seifenfabriken ausgeübt und die dazu benützte Destillations-Apparatur war geradezu vorsintflutlich zu nennen.

Weit rationeller ist das folgende zweite, ziemlich verbreitete Verfahren. Der Soapstock wird auch in diesem Falle mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das Gemenge von Neutralfett und Fettsäure wird gut ausgewaschen und dann gespalten. Die Spaltung wird entweder im Autoklaven vorgenommen oder man bedient sich des Twitchell-Reaktivs. Letzteres ist meistens der Fall. Man braucht 2—3% Reaktiv und spaltet auf 3 Wassern.

Da der konzentrierte Soapstock selten weniger wie 30% Neutralfett, gewöhnlich aber an die 40% und mehr enthält, so macht sich die Spaltung schon an und für sich bezahlt durch das erhaltene Glycerin. Selbst wenn letzteres nicht der Fall sein sollte, bei einem geringeren Neutralfettgehalt, so werden die Spalkkosten dennoch mehr wie ausgeglichen durch bessere Destillationsergebnisse sowohl bezügl. der Ausbeute als auch der Qualität der Destillate. Es werden Spaltungen bis zu 5–6% Neutralfettrest erzielt. Behandelt man den konzentrierten Soapstock vor dem Spalten mit Fuller-, Florida-, Walkerde oder dergl. und filtriert ihn dann, so kann man selbst bei Anwendung von weniger Reaktiv sehr gute Spaltungen erzielen und hat überdies schon, allein infolge der Entfernung von mechanischen Verunreinigungen, Schleim- und Eiweissteilchen ein viel besseres Destillationsresultat.

In manchen Fabriken folgt auf die Spaltung noch eine Azidifikation mit 2–3% Schwefelsäure von 66° Bé, während sie in anderen Fabriken unterbleibt. Verfasser hält letzteres für das richtigere (und Kontrolldestillationen gaben ihm recht), denn es scheint ihm rationeller, die Azidifikation, welche mit Kosten verbunden ist und durch die nicht einmal der ganze Neutralfettrest zerstört wird, und die damit verbundene Säureteerbildung, sowie das langwierige Auswaschen zu vermeiden, dafür aber lieber etwas mehr Neutralfett in den Kauf zu nehmen im Destillationsgut. Wird bei niedriger Temperatur unter Vakuum destilliert, so beeinträchtigt der etwas höhere Neutralfettgehalt die Destillation nicht. Wurde der konzentrierte Soapstock vor der Spaltung mit Fullererde behandelt und wird die Destillation rechtzeitig unterbrochen, so kann der Destillationsrückstand adifiziert und dann nochmals der Destillation unterworfen werden. Die sich ergebenden Fettsäuren sind allerdings sehr dunkel und müssen bei der nächsten Destillation von Rohfettsäuren diesen zugegeben werden. Nach der eben beschriebenen Methode erreicht man 70–82% der im Mucillage enthaltenen oxyfettsäurefreien Fettsäuren. Auch hier hängt die Ausbeute nicht nur von dem Verfahren, sondern auch sehr von der Qualität des rohen Soapstocks ab. Die destillierten Fettsäuren, die auch in diesem Falle einer Redestillation unterzogen werden müssen, sind von recht heller Farbe, haben einen Titer von 38–40° C und enthalten durchschnittlich 2–2,5% Unverseifbares.

Nach dem dritten Verfahren wird der rohe Soapstock mit Natronlauge nachverseift; die Fettsäuren werden mittelst Schwefelsäure abgespalten und dann destilliert. Auf den ersten Blick scheint dies ein irrationelles Verfahren zu sein, da dabei das Glycerin vollständig verloren geht. Diese Methode bietet jedoch grosse Vorteile, wie sich aus der näheren Beschreibung derselben ergeben wird. In einem gewöhnlichen Siedekessel wird der Soapstock mit möglichst wenig Wasser langsam erhitzt, bis er vollkommen flüssig ist, worauf man die Temperatur bis zum Siedepunkt steigert und dann den Soapstock mit etwas Natronlauge von ca. 30° Bé verleimt. Sobald man einen schönen, vollkommen homogenen Leim hat, siedet man mit konzentrierter Lauge (40–45° Bé) fertig. Man benötigt einen kleinen Ueberschuss an Aetznatron und längeres, gutes Durchsieden, um eine vollkommene Verseifung zu erzielen. Die Masse im Siedekessel steigt ausserordentlich gern, weshalb grosse Vorsicht angebracht ist und wodurch ein ziemlich grosser Zeitverbrauch bedingt wird. Nach völliger Verseifung salzt man aus und zwar besser mit konzentrierter Salzlösung als mit trockenem Salz. Durch dieses Aussalzen werden nicht nur die allgemeinen Verunreinigungen entfernt, sondern auch die Seifen der Oxyfettsäuren, die in Salzwasser löslich sind, besonders wenn dieses schwach alkalisch ist. Zu konzentriert darf allerdings das Salzwasser nicht sein, da sonst ein Teil der Oxyfettsäure-Seife ausgesalzen wird. Davon, dass bei richtiger Salzwasserkonzentration tatsächlich oxyfettsäure Salze in Lösung gegangen sind, kann man sich überzeugen, wenn man eine Probe der Unterlauge klar filtriert und einige Tropfen Salz- oder Schwefelsäure hinzufügt. Es fällt ein flockiger, heller, gelblicher Niederschlag aus. Erwärmt man, so koaguliert derselbe sofort zu einem dunklen Pech. Filtriert man ihn jedoch ab, wäscht ihn aus und lässt den Niederschlag an der Luft trocknen, so bräunt er sich erst nach und nach. Nähere Untersuchungen einer grösseren abfiltrierten, ausgewaschenen Probe ergaben, dass es sich bei dem Niederschlag im Wesentlichen um in Aether lösliche, in Petroläther fast ganz unlösliche Oxyfettsäuren handelt.

Ein abermaliges Verleimen des Seifenkerns und darauffolgendes Aussalzen trägt zur weiteren Reinigung bei und hat eine erleichterte Destillation zur Folge. Die so erhaltene Seife ist dunkelbraun bis fast schwarz. Sie wird in Wasser gelöst und mit verdünnter

Schwefelsäure zersetzt. Die dunkelgrünen bis bläulichschwarzen Rohfettsäuren werden wiederholt gewaschen, getrocknet und dann, ehe sie destilliert werden, sehr heiss filtriert nach vorherigem Zusatz von etwas Silikaterde. Durch diese Filtration werden nicht wenige mechanische, harzige und koagulierte Verunreinigungen ausgeschieden, die, unterbleibt die Filtration, bei der Destillation sehr nachteilig wirken. Letztere sollte immer unter Vakuum vorgenommen werden, denn nur in diesem Falle ist es möglich, die Destillationstemperaturen so niedrig zu halten, wie sie für gute Ausbeute und schöne Destillate notwendig sind. Da man nach dieser Arbeitsweise eine um ca. 10% höhere Ausbeute an Fettsäuren erhält, wie nach der vorigen Methode, so ist der Glycerinverlust mehr wie ausgeglichen. Die Ausbeute beträgt, je nach Qualität der Mucilage 80-90% der in diesen enthaltenen oxyfettsäurefreien Fettsäuren. Das Glycerin kann allerdings aus der Unterlauge gewonnen werden, wie schon bei der direkten Verarbeitung von Soapstock auf Kernseife erwähnt wurde, nach einem Spezialverfahren, sofern sie nicht weniger wie 4-5% Glycerin enthält.

Das vierte Verfahren besteht ebenfalls aus einer Nachverseifung des Soapstocks. Dieselbe wird im Autoklaven vorgenommen. Der Soapstock wird in den Autoklaven befördert, der in diesem Falle kein kupferner zu sein braucht, sondern ein schmiedeeiserner sein kann. Dann kommt soviel Wasser hinzu, dass der Wassergehalt im Ganzen mindestens 50% beträgt. Der Autoklav wird unter Druck gesetzt und sobald die Spannung 6 Atm. erreicht hat, wird die zur völligen Spaltung theoretisch nötige Menge Aetznatronlauge eingepumpt. Nach etwa 3-4 Stunden ist die Spaltung vollkommen. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, dass man mit weniger Aetznatron auskommen kann und zwar mit 1%, auf das vorhandene Neutralfett berechnet, wenn man die Spaltdauer auf ca. 6-8 Stunden verlängert und den Druck auf 8-9 Atmosphären erhöht. Das Autoklavengut wird nach dem Entleeren in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Fettsäuren werden, wie im vorhergehenden Falle, gewaschen, getrocknet, filtriert und destilliert. Die Vorzüge dieser Methode sind rascheres Arbeiten und die Gewissheit, eine vollkommene Spaltung auch des letzten Neutralfettrestes zu erreichen bei geringerem Aetznatronverbrauch. Die Fettsäure-Ausbeute ist ungefähr die gleiche, wie

bei der vorigen Methode, also ungefähr 80 bis 90%. Die destillierten Fettsäuren dunkeln jedoch leichter nach, augenscheinlich weil Oxyfettsäuren, wenn auch nur in geringer Menge, beim Destillieren durch den Dampf mechanisch mitgerissen werden.

Als eine Vervollkommenung ist Arbeitsweise V zu betrachten, welche die Methoden III und IV, oder richtiger gesagt, deren Vorzüge vereinigt. Der Soapstock wird autoklaviert, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Wasser, wobei man, wie bei Methode IV, 1% Aetznatron zugibt. Das Spaltgut wird nach vollendeter Spaltung in ein schmiedeeisernes Reservoir befördert und hier mit einer Salzlösung ausgekocht. Die Salzlösung muss gerade konzentriert genug sein, um die im Autoklaven gebildete Seife, d. h. das Gemisch von Seife und Fettsäuren scharf von der Salzlösung zu trennen. Mehr Salz zu nehmen, also die Salzlösung konzentrierter zu machen, ist nicht nur überflüssig, sondern schädlich. Je weniger konzentriert die Salzlösung ist, desto vollständiger werden die Seifen der Oxyfettsäuren ausgewaschen und mit ihnen andere Verunreinigungen, z. B. Farbstoffe. Bei der Spaltung im offenen Kessel oder im Autoklaven geht augenscheinlich die Verseifung der Oxyfettsäure-Glyceride zuerst vor sich und wenn auch bei der Autoklavenspaltung nicht alle Fettsäuren an Alkali gebunden, sondern teilweise frei sind, so kann es dennoch keinem Zweifel unterliegen, dass die Oxyfettsäuren als Natronseifen vorhanden sind und sich durch nicht zu konzentrierte Salzlösungen auswaschen lassen. Dem ersten Auswaschen mit Salzwasser folgt ein zweites und diesem eventuell ein drittes. Man kann die zweiten und dritten Salzwässer bei den folgenden Operationen nach Zugabe von etwas Salz für die erste bzw. die zweite Waschung benutzen. Es folgt wieder Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen, Trocknen, Filtrieren und Destillieren. Nach dieser Methode gelingt es bis zu 95% der im Soapstock enthaltenen oxyfettsäurefreien Gesamtfettsäuren zu erhalten. Die Destillation muss auch in diesem Falle unter Vakuum vorgenommen werden.

Zum Vergleich der Methoden IV und V mögen die Resultate zweier Parallelversuche dienen. Es wurden jeweils 120000 kg Soapstock von ziemlich gleicher durchschnittlicher Zusammensetzung verarbeitet. Das einermal wurde der Soapstock im Autoklaven nachverseift, zersetzt, gewaschen, filtriert und destilliert, während das zweitemal eine Be-

handlung des Spaltgutes mit Salzwasser eingefügt wurde.

Der Einfachheit halber sind im Folgenden mit Gesamtfettsäuren die oxyfettensäurefreien Fettsäuren gemeint. Unter Verunreinigungen des Soapstocks sind Schmutz-, Farb-, Eiweiss-, Schleim-Stoffe und Oxyfettsäuren zu verstehen.

Verarbeitung nach Methode IV:

Es wurden 120 000 kg Soapstock folgender durchschnittlicher Zusammensetzung verarbeitet:

Fettsäuren als Neutralfett	27,13%
„ „ Seife	21,98 „
mithin Gesamtfettsäuren	49,11 „
Wasser u. bei 100° C flücht. Substanzen	40,10 „
Verunreinigungen	10,81 „

Es waren also in den 120 000 kg Soapstock enthalten

58922 Kilo Fettsäuren.

Der Soapstock gab 70 800 kg Rohfettsäuren mit 82,8% = 58 680 „ Fettsäuren und 17,2% = 12 120 „ Verunreinigungen

Die Rohfettsäuren wurden einer raschen Vordestillation unterworfen, bei welcher auf die Farbe des Destillats kein besonderes Gewicht gelegt wurde, wohl aber auf niedrige Temperatur und hohes Vakuum. Es resultierten

53 532 kg einmal destill. Fettsäuren = 90,8% der im Soapstock enthaltenen Fettsäure-Menge

15 648 kg Pech.

Die einmal destillierten Fettsäuren wurden nochmals destilliert und gaben:

51 264 kg zweimal destill. Fettsäuren = 87% der im Soapstock enthaltenen Fettsäure-Menge

1812 kg Pech.

Rund 80% der zweimal destillierten Fettsäuren waren hellgelblich-weiss mit einem Titer von 42,4° C und 1,12% Unverseifbarem.

20% waren gelb mit einem Titer von 27,3° C und 3,04% Unverseifbarem.

Der Durchschnitts-Titer war also 39,4° C, der durchschnittliche Gehalt an Unverseifbarem 1,51%.

Verarbeitung nach Methode V:

Es wurden wieder 120 000 kg Soapstock gespalten; das Spaltgut wurde ausgesalzen und zersetzt, die Fettsäuren getrocknet, filtriert und zweimal destilliert.

Die Zusammensetzung des Soapstocks war:

Fettsäuren als Neutralfett	29,4%
„ „ Seife	21,7 „
mithin Gesamtfettsäuren	51,1 „
Wasser	36,3 „
Verunreinigungen	12,6 „

In den 120 000 kg Soapstock waren also enthalten:

61 320 kg Fettsäuren.

Der Soapstock gab: 72 120 kg Rohfettsäuren

mit 84,7% = 61 080 „ Fettsäuren

und 15,3% = 11 040 „ Verunreinigungen

Die erste Destillation lieferte:

59 088 kg einmal destill. Fettsäuren = 97,4% der im Soapstock enthaltenen Fettsäure-Menge

12 360 kg Pech.

Die zweite Destillation ergab:

56 580 kg zweimal dest. Fettsäuren = 92,2% der im Soapstock enthaltenen Fettsäure-Menge

2 136 kg Pech.

Rund 80% der zweimal destillierten Fettsäuren waren hellgelblich-weiss, hatten einen Titer von 42,7° C und enthielten 0,94% Unverseifbares.

20% waren gelb mit einem Titer von 26,5° C und enthielten 2,74% Unverseifbares.

Der Durchschnitts-Titer war also 39,4° C und der durchschnittliche Gehalt an Unverseifbarem war 1,30%.

Aus obigen Versuchen ergibt sich dass die Behandlung des Spaltgutes mit Salzwasser sehr vorteilhaft wirkt; sie ermöglicht eine um 5% höhere Ausbeute auf Fettsäure, um rund 10% höher, auf Soapstock berechnet.

Die nach Methode V gewonnenen Fettsäuren waren um eine Schattierung heller, wie die nach Methode IV gewonnenen.

Die Temperaturen bei der Destillation der Rohfettsäuren waren die folgenden:

im ersten Falle:

rund 50% des Destillats ging bei	240—245° C	und 66 cm Vakuum über
„ 30 „ „ „ „	245—250° C	„ 65 „ „ „
„ 10 „ „ „ „	250—265° C	„ 64 „ „ „
„ 5 „ „ „ „	265—270° C	„ 62 „ „ „
„ 5 „ „ „ „	270—255° C	„ 62 „ „ „

im zweiten Falle:

rund 55% des Destillats ging bei	240—245° C	und 66 cm Vakuum über
„ 25 „ „ „ „	245—250° C	„ 65 „ „ „
„ 10 „ „ „ „	250—260° C	„ 65 „ „ „
„ 10 „ „ „ „	260—268° C	„ 64 „ „ „

Die Redestillation verlief in beiden Fällen fast gleich:
 rund 80% des Destillats ging bei 240–243° C und 66 cm Vakuum über

"	10	"	"	"	"	"	243–246° C	"	65	"	"	"
"	10	"	"	"	"	"	246–248° C	"	65	"	"	"

Es sei hinzugefügt, dass es verschiedentlich möglich war, bei reineren Soapstocks einen grossen Teil des ersten Destillats zu separieren und direkt zu verwenden, ohne es einer zweiten Destillation unterwerfen zu müssen. In einigen Fällen destillierte bei der Redestillation der Fettsäuren rund 92% bei 240–242° C und rund 8% bei 242–246° C über.

Bei Destillation ohne Vakuum war es Verfasser nie möglich, mit Temperaturen unter 260° C zu destillieren, meistens war die Temperatur 265–275° C, zum Schluss 275–290° C. Weder Ausbeute, noch Farbe der Destillate waren so gut, wie bei der Destillation unter Vakuum.

Die destillierten Fettsäuren dürfen nur mit ganz verdünnter Schwefelsäure, besser jedoch mit einer Tonerdesulfatlösung gewaschen werden. Die zweimalige Destillation ist fast immer zu empfehlen, weil das erste Destillat gewöhnlich geringe Mengen Oxyfettsäuren enthält, wohl mechanisch mitgerissen bei zu starkem Dampf einleiten oder gegen Schluss der Destillation, wo man ja stets stärker Dampf einleitet, um noch möglichst viel Destillat aus dem Blasenrückstand herauszuholen. Infolgedessen dunkeln die Fettsäuren etwas nach, was bei den zweimal destillierten nicht der Fall ist.

Kottonölsoapstock soll möglichst bald verarbeitet werden. Selbst in Fässern, also doch ziemlich luftdicht verschlossenen Behältern, tritt bald eine Veränderung ein, wesentlich aus einer weitgehenden Verharzung bestehend. Er wird fortschreitend dunkler, in vielen Fällen tritt sogar eine Schimmelbildung ein, oft auch dann, wenn der Soapstock deutlich alkalisch reagiert. Dem Verfasser ist ein Fall bekannt, in welchem eine grosse Seifen- und Fettsäurefabrik mit einer in deren Nähe gelegenen Kottonöl-Raffinerie auf Grund von Analysen und einer Probeverarbeitung und -Destillation, einen Abschluss über ein grosses Quantum Soapstock tätigte. Die monatlichen Lieferungen wurden auch abgenommen, da die Analysen befriedigend ausfielen, blieben aber aus irgend welchen nebensächlichen Gründen längere Zeit unverarbeitet. Die älteren Partien lieferten dann, als sie schliesslich genommen wurden, mehr als doppelt so viel Destillationspech, wie bei der Probedestillation erhalten wurde. Das

Gesamtresultat war ein durchaus unerfreuliches, wie dem Verfasser gelegentlich einer Konsultation mitgeteilt wurde.

Es scheint möglich zu sein, einen reineren Soapstock zu erhalten, wenn man die Raffination ändert und das rohe Baumwollsaatöl vor der Laugenbehandlung mit Silikaterde behandelt. Auf Veranlassung des Verfassers vorgenommene Versuche, bei denen das Kottonöl mit 1–2% Floridaerde behandelt und dann erst der Laugenraffination unterworfen wurde, ergaben einen reineren, helleren Soapstock, der mit chemischen Mitteln verhältnismässig leicht zu bleichen war und recht helle Seifen gab. Der Soapstock war auch bei längerem Lagern weniger dem Verderben unterworfen, sowohl Spaltung wie Destillation verliefen günstiger. Auch eine versuchsweise vorgenommene Spaltung des abgeschiedenen konzentrierten Soapstocks ging glatt von statten. Es wurde mit Twitchell-Reaktiv gespalten. Die Säureteerbildung war bei der auf die Spaltung folgenden Azidifikation eine relativ geringe. Die Bildung von Oxyfettsäuren kann durch eine Bleicherden-Vorbehandlung natürlich nicht verhindert werden, sie scheint aber vermindert zu werden durch die Entfernung der Schleim- und Eiweiss-Stoffe etc., denn diese allein kann die besseren Spalt- und Destillationsresultate nicht bewirken. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen und können zur Zeit nicht weiter verfolgt werden. Den angeführten Vorteilen stehen die durch die Vorbehandlung verursachten Kosten gegenüber. Bis jetzt ist es auch noch nicht gelungen, durch sie das nachherige Bleichen des mittelst Lauge raffinierten Kottonöls, wie es oft nötig ist, soll dasselbe z. B. für Speisezwecke Verwendung finden, überflüssig zu machen.

Bei der Laugenraffination des Kottonöls ist es vorteilhafter, mit Rührwerk zu mischen, als mit Luft, denn die durch letztere bedingte Oxydation erhöht die Soapstockbildung. Auch bei dessen Verarbeitung ist ein Rühren mit Luft, sei es bei der Azidifikation oder bei dem Auswaschen oder Trocknen der rohen oder destillierten Fettsäuren zu vermeiden.

Andere Soapstocks von reineren Oelen, namentlich von Kokos-, Kernöl bieten keine Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auf helle Fettsäuren oder Seifen. Man ist nicht genötigt, zu Bleichmitteln oder zur Destillation Zuflucht zu nehmen.

Sojabohnenöl-Soapstock bzw. dessen Seife lässt sich mit Chlorkalk, Natriumsuperoxyd und bisweilen mit Perborat bleichen, das aus ihm mittelst Säure abgeschiedene Gemisch von neutralem Oel und Fettsäure mittelst

Bichromat und Salzsäure, wenn die freien Fettsäuren nicht zu stark vorherrschen. Verseift man Sojasoapstock und destilliert die Fettsäuren, so erhält man eine sehr hohe Ausbeute und ein fast rein weisses Destillat.

Fragmente zur Chemie und Physik der Harze.

Von Dr. Hans Wolff. (Mitarbeiter des öff. chem. Lab. Dr. Zellner, Berlin).

I. Wässrige Schellacklösungen.

Wenn ich hier etwas über wässrige Schellacklösungen berichten will, so meine ich nicht, was man sonst wohl darunter versteht — Lösungen von Schellack in Lösungen von Alkalien oder alkalisch reagierenden Verbindungen wie Borax, sondern Lösungen von Schellack in Wasser.

Die Bedingungen, unter denen es gelingt, kolloidale Schellacklösungen zu erhalten, konnte ich allerdings nicht so festlegen, dass ich ein Rezept geben könnte, nach dem man stets und mit Sicherheit solche Lösungen herstellen kann — darin besteht eben das Fragmentarische dieser Mitteilungen. Aber ich glaube, dass auch das bisher Beobachtete ¹⁾ nicht des Interesses entbehrt.

Auf den Gedanken, dass es überhaupt möglich sei, rein wässrige Lösungen von Schellack herzustellen, kam ich, als ich einmal eine sehr verdünnte Lösung von Schellack in Alkohol (2,5 in 100) langsam mit Wasser versetzte, um den Schellack zu fällen. Nachdem ich etwa 2 Liter destill. Wasser zugesetzt hatte, ohne dass das Harz ausfiel, lag natürlich der Gedanke nahe, auf diesem Wege zu kolloiden wässrigen Schellacklösungen zu gelangen. War doch schon diese Lösung mit ihren 5% Alkohol fast eine solche. Uebrigens konnte ich bereits an dieser zufällig erhaltenen Lösung eine der auch später stets auftretenden Erscheinungen beobachten, nämlich die relativ starke Färbung der Lösung. Das Ausgangsmaterial war dunkler Orange-Schellack gewesen und die Farbe der kolloidalen Lösung mit ihrem Gehalt von 1,2‰ an Schellack war nur wenig heller als die 2,5%ige alkoholische Lösung. Bei seitlicher Beleuchtung trat das Tyndallphänomen mit äusserster Stärke auf.

Von dieser zufälligen Beobachtung ausgehend, wurden dann eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, bei der hauptsäch-

lich die Konzentration der alkoholischen Lösung, daneben auch die Geschwindigkeit der Wasserzugabe variiert wurde. Auch wurde einmal das Wasser zur alkoholischen Lösung und dann wieder letztere ins Wasser gegossen. Mit dem Wasserzusatz wurde zunächst nur soweit gegangen, bis eine Konzentration an 20% Alkohol erreicht war. Diese Konzentration liegt weit unter der, bei der es im allgemeinen möglich ist, den Schellack gelöst zu erhalten.

Bei etwa 100 Versuchen gelang es nun siebenmal, die Verdünnung so weit zu treiben, ohne dass der Schellack ausfiel. Gemeinsam war diesen 7 Versuchs-Resultaten, dass die Konzentration der alkoholischen Lösung unter 5% Schellack lag.

In ihren Eigenschaften war den erhaltenen schwach-alkoholischen Lösungen das gemeinsam, dass beim Kochen der Schellack ausfiel. An abgenommenen Proben zeigten sich dagegen in der Haltbarkeit der Lösungen erhebliche Unterschiede: Probe 1 begann nach 3 Tagen Schellack flockig auszuschcheiden, Probe 2, 5 und 7 nach 8 bis 10 Tagen, Probe 6 nach 4 Wochen und Probe 3 und 4 endlich blieben während der ganzen Versuchsdauer (ca. 7 Wochen) unverändert bestehen.

Mit anderen Teilen der Proben wurden Versuche gemacht, durch Abdampfen des Alkohols bei niederen Temperaturen rein wässrige Lösungen zu erhalten. Bei Temperaturen über 50° wurde aus sämtlichen Lösungen der Schellack abgeschieden, wenn auch nach verschieden langer Zeit bzw. bei verschieden grossen Verlusten an Alkohol.

Bei Temperaturen unter 50° geschah dies auch bei Probe 1, 2 und 5. Dagegen liessen sich bei Temperaturen unter 50° die Proben 3, 4, 6 und 7 ohne Ausscheidungen abdampfen und zwar bis zu einer Konzentration 1:20 (Schellack:Wasser).

Beim Erkalten gelatinierten die Lösungen. Während aber die Proben 6 und 7 nach wenigen Stunden Schellack in ganz feinen

¹⁾ Der Ausbruch des Krieges und Einziehung zum Heeresdienst verhinderte die weitere Verfolgung dieser Probleme.