CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Zentralorgan
für die Industrien der Fette, Öle und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und
Lackfabrikation, sowie der Harze.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit vollständiger Quellenangabe gestattet

XXII. Jahrgang.

H a m b u r g, September 1915.

Heft 9.

Inhaltsverzeichnis von Heft 9.

Originalarbeiten: Ueber ein Neutralfettverbot in der Lederindustrie, Dr. W. Fahrion. — Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsorten für das Jahr 1914, Prof. Dr. W. Herbig (Fortsetzung). — Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1914, Dr. Leopold Singer (Schluss). — **Berichte:** **Wissenschaftliches:** Die Konstitution der Glycerophosphorsäure des Lecithins, O. Bailly. — Die festen Bestandteile des Erdöls, Dr. J. Marcusson. — **Analyse:** Schnellmethode zur Trennung des Butterfettes vom Nichtfette, St. Korpáczy. — Zur Frage des Nachweises von Tranen und ihrer Hydrierungsprodukte, Dr. J. Davidson. — **Technologie:** Kaurikopalgewinnung in Deutschland, Felix Fritz. — Heimische Öl- und Fettpflanzen, Dr. Udo Dammer. — Die Gewinnung des Gheddawachses und das Wachs aus dem Wikingerschiff zu Oseberg, Hanns Fischer. — **Literatur.** — **Liste Deutscher Patente.** — **Zollamtliches.**

**Während des Krieges erscheinen die Hefte unserer Zeitschrift
in verkleinertem Umfange.**

Ueber ein Neutralfettverbot in der Lederindustrie.

Von Dr. W. Fahrion.

Es werden zur Zeit Erwägungen darüber angestellt, ob man dem Neutralfettverbot in der Seifen- und in der Textilindustrie auch ein solches in der Lederindustrie folgen lassen soll. Eine Betrachtung der einschlägigen Verhältnisse dürfte daher am Platze sein und sie ergibt ohne weiteres, dass diese Verhältnisse wesentlich anders liegen als in den beiden zuerst genannten Industrien.

Was die Seifenindustrie betrifft, so beliess man früher in den Leim- und Schmierseifen das gesamte Glycerin der Neutralfette. Der Hauptgrund hierfür war die vereinfachte Herstellungsweise der genannten Seifen, das in denselben enthaltene Glycerin übte wohl eine gewisse Wirkung aus, unbedingt notwendig war es aber nicht, und so gingen schon seit Beginn dieses Jahrhunderts, mit dem Bekanntwerden der neueren Spaltverfahren, grössere Fabriken dazu über, aus den Neutralfetten zunächst das Glycerin abzuspalten und lediglich die Fettsäuren zur Erzeugung der Leim- und Schmierseifen zu verwenden. Die Kernseifen enthielten von jeher nur einen geringen Teil des Glycerins

der zu ihrer Herstellung verwendeten Neutralfette, der Hauptteil wurde in Form der sog. Unterlauge als Nebenprodukt gewonnen. Die Zeiten, in welchen der Seifensieder diese stark salzhaltige Unterlauge einfach weglaufen liess, sind vorbei, mit den steigenden Glycerinpreisen mehrten sich auch die Methoden zur rationalen Aufarbeitung der Unterlaugen. Die meisten Grossbetriebe gingen aber auch hier dazu über, aus den Neutralfetten zuerst das Glycerin abzuspalten und erst die Fettsäuren auf Kernseifen zu versieden, welches Verfahren auch insofern eine Verbilligung bedeutet, als der grösste Teil des früher notwendigen Aetznatrons durch Soda ersetzt werden konnte. So brachte das Neutralfettverbot für eine Anzahl grösserer Seifenfabriken überhaupt keine Aenderung des Betriebes mit sich und die kleineren konnten sich dadurch helfen, dass sie anstatt der Neutralfette Fettsäuren einkauften.

In der Textilindustrie handelte es sich hauptsächlich um den Ersatz der Neutralfette durch Fettsäuren bei Herstellung der Schmalzöle und Türkischrotöle, dabei wurden aber

Ausnahmen zugelassen und es ist zu berücksichtigen, dass derartige Präparate nur Hilfsmittel und in der fertigen Ware nicht mehr enthalten sind.

Anders in der Lederindustrie. Hier haben die Fette zumeist den Zweck, dem Leder einen erhöhten Grad von Geschmeidigkeit zu verleihen, sie sind daher in unverändertem Zustande im Fertigprodukt enthalten. Dass sie für diesen Zweck durch die Fettsäuren nicht vollständig ersetzbar sind, soll nachstehend gezeigt werden.

Nur das Sohlleder erhält kein Fett, dagegen steht bezüglich des Fettverbrauchs an erster Stelle das lohware Oberleder, es werden ihm nach vollendeter Gerbung hohe Prozentsätze, bis zu 25 % und mehr, Fett einverleibt. In Betracht kommen ausschliesslich tierische Fette, und zwar hauptsächlich Talg, Tran und Degras, d. h. oxydierter und mit Wasser emulgierter Tran. Die Menge der Fette, welche die deutsche Lederindustrie Jahr für Jahr zur Zurichtung des lohwaren Leders verbraucht, ist sehr bedeutend, wenn auch statistische Angaben darüber nicht existieren.

Von einer guten Oberlederschmiere ist in erster Linie zu verlangen, dass sie gegen Temperaturänderungen und gegen chemische Agentien, besonders gegen den Luftsauerstoff, möglichst indifferent ist. Bei den Bedingungen werden aber die Neutralfette mehr gerecht als die freien Fettsäuren. Bekanntlich enthalten alle Neutralfette in Form der Glyceride feste und flüssige Fettsäuren, trotzdem sind sie aber verhältnismässig einheitliche Körper, weil das Glycerin dreiwertig ist und daher gemischte Glyceride mit zwei oder drei verschiedenen, festen und flüssigen Fettsäuren bilden kann. Diese gemischten Glyceride haben aber einen konstanten Schmelzpunkt und bedingen daher einen Ausgleich in dem verschiedenen Aggregatzustand der festen und flüssigen, sowie in dem verschiedenen Schmelzpunkt der festen Fettsäuren. Sobald aber das Glycerin abgespalten wird, fällt dieser Ausgleich weg und es resultiert ein verhältnismässig leicht trennbares Gemisch von flüssigen und festen Fettsäuren. Nehmen wir als Beispiel den Talg, so enthält er Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69°, Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62° und Oelsäure vom Schmelzpunkt 14° (Erstarrungspunkt 4°), alle drei sind aber in der Hauptsache zu gemischten Glyceriden vergesellschaftet. Von derartigen gemischten Glyceriden enthält allerdings der Talg verschiedene, bzw. verschieden hoch schmelzende, denn man trennt ihn ja z. B.

bei der Margarinefabrikation in den hochschmelzenden Presstalg und das niedriger schmelzende Oleomargarin, immerhin stehen sich diese verschiedenen Glyceride in ihrem Schmelzpunkt und in ihrem chemischen Verhalten ungleich näher als die gesättigte, hochschmelzende Stearin- bzw. Palmitinsäure und die ungesättigte, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oelsäure. Dass die beiden ersteren Säuren von der letzteren verhältnismässig leicht zu trennen sind, zeigt die Stearinfabrikation.

Eine derartige Trennung ist in der Lederindustrie unter dem Namen »Ausschlagen« schon lange bekannt, sie kommt besonders bei geschwärzten Ledern vor und hat schon manchem Gerber viel Schaden gebracht. Das Ausschlagen rührt daher, dass das im Leder enthaltene Neutralfett unter dem Einfluss von Säuren oder Fermenten eine partielle oder nahezu vollständige Spaltung erleidet. Diese Spaltung ist von einer Temperatur-Erhöhung begleitet, so dass ein Teil der abgespaltenen Fettsäuren an die Oberfläche des Leders tritt. Hier wird er abgekühlt, der flüssige Anteil zieht wieder ins Leder ein, während die festen Fettsäuren in Form eines ganz dünnen, weissen Belages auf der Narbenseite zurückbleiben. Durch Bürsten mit Benzin oder Sodalösung lässt sich dieser Belag zwar entfernen, in den meisten Fällen erscheint er aber nach einiger Zeit von neuem. Wenn nun von Anfang an ausschliesslich freie Fettsäuren zum Schmieren des lohwaren Leders verwendet würden, so wäre wahrscheinlich zu befürchten, dass die Erscheinung des Ausschlagens häufiger als seither auftreten würde.

Dass die freien Fettsäuren chemisch weniger indifferent sind als ihre Glyceride, liegt auf der Hand, nachdem bei den letzteren die Carboxylgruppe durch Veresterung ausgeschaltet ist und als reaktive Gruppen lediglich die Doppelbindungen vorhanden sind. Diese Doppelbindungen genügen allerdings manchmal auch schon bei den Neutralfetten zur Einleitung einer unerwünschten Autoxydation. Schmiert man z. B. ein lohbares Oberleder mit einem Gemisch von Talg und einem Tran mit hoher Jodzahl, z. B. Dorschtran oder Sardinentrans, so kann der Fall eintreten, dass der, durch das Eindringen in das Leder fein verteilte Tran aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und dadurch sein Volumen wesentlich vergrössert. Infolge dieser Volumvergrösserung tritt alsdann der oxydierte Tran in Form von zähen, harzigen Tropfen aus den grösseren Poren der Haut aus. Die Erscheinung ist unter dem Namen des »Aus-harzens« bekannt, sie tritt wiederum besonders

leicht bei geschwärztem Leder und bei direkter Sonnenbestrahlung, z. B. in einem Schaufenster, auf. Sie ist geeignet, das betreffende Leder ganz beträchtlich zu entwerten, weil die Ausscheidung noch viel schwieriger zu entfernen ist als der früher erwähnte weisse Belag und weil sie ebenfalls in den meisten Fällen wiederkehrt.

Man sollte nun allerdings annehmen, dass die freie Carboxylgruppe auf eine eventuelle Autoxydation ohne Einfluss ist, trotzdem ist es Tatsache, dass die freien Fettsäuren mehr zur Autoxydation geneigt sind als ihre Glyceride. Auch hier müsste man also wiederum befürchten, dass ein Verbot der Neutralfette die Fälle des Ausharzens vermehren würde.

Beim Schmieren mit Degras tritt die Erscheinung des Ausharzens niemals auf, weil hier die Autoxydation des Tran vorweggenommen ist. Ueber den deutschen Verbrauch an Degras gibt es wiederum keine Statistik, auch ist zu berücksichtigen, dass die Preise für reinen, lediglich oxydierten und mit einigen 15 % Wasser emulgierten Tran vom Gerber fast nie angelegt werden, dass vielmehr der Degrasfabrikant genötigt ist, seinem Produkt verbilligende Zusätze, besonders Wollfett und Mineralöl, zuzufügen. Immerhin darf man annehmen, dass in Deutschland vor dem Krieg weit über 1000000 kg Tran jährlich zu Degras verarbeitet wurden. Wollte man verlangen, dass diese gesamte Tranmenge vorher gespalten und nur die Fettsäuren verarbeitet würden, so käme dies nahezu auf ein Verbot der Degrasfabrikation heraus, denn die Fettsäuren liefern bei der Autoxydation etwas ganz anderes als ihre Glyceride (s. später) und das Produkt würde sich vermutlich als zum Schmieren des lohlgaren Leders untauglich erweisen.

Eine besondere Art der Fetzung erfährt das Treibriemenleder. Infolge der Reibung ist es manchmal einer erhöhten Temperatur ausgesetzt und die Schmiere darf daher nicht wie sonst halbflüssig oder gar flüssig sein. Das Leder wird daher mit Talg »eingebrannt«, d. h. es wird ihm eine beträchtliche Menge Talg in geschmolzenem Zustand einverleibt. Dass die Talgfettsäuren denselben Zweck erfüllen können, ist aus früher entwickelten Gründen nicht anzunehmen, eher könnte man an eine Verwendung von Stearin denken, bei welchem aber einerseits der höhere Schmelzpunkt, andererseits der höhere Preis ins Gewicht fallen.

Das chromgare Oberleder wird nicht so stark gefettet wie das lohlgare. Als wesent-

licher Bestandteil der Schmiere, welche zumeist in Form einer feinen Emulsion zur Verwendung gelangt, kommen das Rinderklauenöl und schon seit längerer Zeit auch gute Sorten von Mineralöl in Betracht. Bekanntlich zeichnet sich das Rinderklauenöl durch einen niedrigen Gehalt an festen Fettsäuren aus, und ferner lassen sich — nach Abspaltung des Glycerins — diese festen Fettsäuren durch Abkühlen und nachheriges Filtrieren oder Abpressen leicht von den flüssigen Fettsäuren trennen. Die letzteren bestehen so gut wie ausschliesslich aus Oelsäure (Jodzahl unter 90), welche mit nur einer Doppelbindung wenig Neigung zur Autoxydation hat. Gegen die Verwendung der Klauenölfettsäure an Stelle des Neutralfetts wäre daher schliesslich a priori am wenigsten einzuwenden, andererseits müssten natürlich auch hier die praktischen Erfahrungen abgewartet werden. Sollten sie günstig ausfallen, so würde der Ersatz der Klauenölfettsäure durch das billigere Handelsöl ein sehr nahe liegen.

Zum Schluss wäre noch eine Gerbart zu erwähnen, bei welcher das Neutralfett, der Tran, nicht als blosses Schmiermittel, sondern als Gerbemittel dient, nämlich die Sämischgerbung. Ihre Produkte werden hauptsächlich zu Handschuhen, Reithosen etc. verarbeitet und sind zum Teil unter dem Namen Dänischleder, Englischleder, Wildleder besser bekannt. Verf. hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass das eigentliche gerbende Agens stark ungesättigte Tranfettsäuren (speziell die Clupanodonsäure) sind und dass das Glycerin ganz überflüssig ist. Dieses Resultat wurde auch in die Praxis übertragen und es ergab sich, dass tatsächlich mit Hilfe der freien Tranfettsäuren ein einwandfreies Sämischleder erzeugt werden kann. Aber die neue Gerbeart hatte auch einen Nachteil im Gefolge. Der Tran wird nämlich in grossem Ueberschuss verwendet, der überschüssige oxydierte Tran wird als Nebenprodukt gewonnen und bei uns als »Weissgerberdegras« in den Handel gebracht. Seine Menge fällt allerdings gegenüber derjenigen der anderweitig erzeugten Degras (s. oben) nicht allzu sehr ins Gewicht, aber der Erlös vermindert immerhin die Kosten der Sämischgerbung. Dieses Abfallprodukt wurde nun bei der Fettsäuregerbung derart zäh, klebrig und harzig, dass es für die früheren Zwecke unbrauchbar und daher unverkäuflich war. Hauptsächlich aus diesem Grunde wurde das neue Gerbfahren wieder aufgegeben. Es ist wohl zu hoffen, dass sich noch irgend eine Verwendung für das Nebenprodukt finden liesse, unter den

heutigen Verhältnissen würde es aber zweifellos eine Verteuerung der Sämischgerbung bedeuten, wenn auch hier die vorherige Abspaltung des Glycerins aus dem zur Gerbung dienenden Tran vorgeschrieben würde.

Fasst man die vorstehenden Ueberlegungen zusammen, so muss man zu dem Schluss kommen, dass ein Verbot der Neutralfette für die Lederindustrie unerwünscht ist.

Sollte es infolge harter Kriegsnotwendigkeit trotzdem ausgesprochen werden, so wäre zu wünschen, dass es so bald wie möglich wieder aufgehoben würde und ferner, dass die Gerber für Qualitätsverminderungen ihrer Leder, welche sich auf Grund sachverständiger Beurteilung als Folge der Neuerung nachweisen lassen, nicht verantwortlich gemacht werden dürfen.

Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Oele und Wachsorten für das Jahr 1914.

Von Prof. Dr. W. Herbig, Chemnitz.

(Fortsetzung.)

III. Spaltung der Fette.

Eine Analyse des Twitchell-Reactivs findet sich in der Auskunft 440/13 125.¹²⁹⁾ Es wird dort als dunkelbraune, dickflüssige, nach schwefliger Säure riechende Masse charakterisiert: Säurezahl=190, Verseifungszahl=209, Gesamt SO_3 = 15,4 %, freie SO_3 = 3,8 %, also SO_3 als Sulfosäure = 11,6 %. Eigentliches Reactiv 52,5 %, feste Fettsäuren = 23 %, Unverseifbares = 1,1 % Wasser und bei 105 ° flüchtige Stoffe = 19,7 %. Beim Ausschütteln mit Petroläther wurden Stearolacton und Oxyfettsäuren im Petrolätherauszug (?) ermittelt. Deshalb und weil die festen Fettsäuren 5 % übersteigen, ist das Produkt nach Tarif Nr. 250 als Kerzenstoff zu verzollen. Diese Schlussfolgerungen werden nicht viel Zustimmung finden. Da das Twitchell-Reactiv als sulfuriertes Oel mit Naphtalingehalt anzusehen ist, kann es doch nicht zu den Kerzenstoffen gerechnet werden. Nach Angaben von Josef Grosser¹³⁰⁾ kann das Reactiv untersucht werden, indem man 1—3 g mit Petroläther 2—3 mal extrahiert; die Stearinnaphtalinsulfosäure soll ungelöst bleiben, während Naphtalin und Olein in Lösung gehen. Oscar Steiner¹³¹⁾ stellte vergleichende Untersuchungen über das gewöhnliche Reactiv und das Twitchell-Doppelreactiv an. Danach fällt die Farbe der Fettsäuren bei Gebrauch des letzteren besser aus; Zeitdauer und Reactivverbrauch stehen im umgekehrten Verhältnis. Die Nachteile des gewöhnlichen Twitchell-Reactivs (dunkle Fettsäuren und lange Spaltdauer) sollen den Pfeil-

ringspalter der Chemischen Werke A.-G., Charlottenburg und dem Doppelreactiv nicht anhaften. Der Pfeilringspalter unterscheidet sich vom Twitchell-Reactiv durch das Ausgangsmaterial. Zur Darstellung des Pfeilringspalters wird gehärtetes Ricinusöl und Naphtalin, zu der des Twitchell-Reactivs Naphtalin und Oelsäure sulfuriert. Die Darstellung des Twitchell-Reactivs wurde bei einer vergleichenden Prüfung der drei Spalter von S. Zipser¹³²⁾ besprochen, wobei sowohl dem Pfeilringspalter wie dem Doppel-Reactiv besondere Vorteile nicht zuerkannt werden konnten. Eine recht umfangreiche Diskussion über Spaltversuche mit Pfeilring- und Twitchellreactiv wurde geführt von einem Anonymus N N, Steffan, A. C. Schumann, S. Zipser und Sudfeldt & Co.¹³³⁾. Ein neuer Spalter, »Kontakt T« genannt, eine wässrige alkoholische Lösung der Sulfosäuren des Petroleum $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-11}\text{SO}_3\text{H}$, nach dem D. R. P. 264786 von G. S. Petroff dargestellt, wird in Russland in den Handel gebracht. Nach Angaben von M. Margolis¹³⁴⁾ soll dieser neue Spalter in 12 Stunden dieselbe Spaltwirkung haben wie die übrigen Spalter in 36 Stunden; dabei soll das Glycerinwasser klar und die Farbe der Fettsäuren hell sein. Das neue Produkt, das von der Aktiengesellschaft »Kontakt« in Petersburg hergestellt wird, soll als Waschmittel wie die gewöhnlichen Türkischrotöle in der Textilindustrie Verwendung finden. Letzteres wäre nur möglich, wenn die Fabrikate völlig

¹²⁹⁾ Chem. Revue 1914, 23.

¹³⁰⁾ Seifensiederztg. 1914, 736.

¹³¹⁾ Seifenfabrikant 1914, 205.

¹³²⁾ Seifensiederztg. 1914, p. 338.

¹³³⁾ Seifensiederztg. 1914, Nr. 16 und folgende.

¹³⁴⁾ Seifenfabrikant 1914, 347, Seifensiederztg. 1914, Nr. 28, 842 und Nr. 40:1087.