

die geschlossene Phase in beiden die gleiche war, sich nicht gleichmäßig in der letzteren verteilen, sondern eine Emulsion, also ein mindestens drei-, wahrscheinlicher aber vier-

phasiges System bildeten. Messungen an einem derart komplizierten Systeme wären aber noch schwerer zu deuten, als an einem einfachen Emulsoide.

Kolloidchemische Probleme der Schmierseifen-Industrie.

Von Franz Goldschmidt, Breslau.

(Eingegangen am 14. Mai 1909)

Während die wissenschaftlichen Grundlagen des Kernseifensiedeprozesses in erster Reihe durch die Arbeiten von Fr. Merklen¹⁾ eine zeitgemäße Ausgestaltung nach der physikalisch-chemischen Seite hin erhalten haben, fehlt es auf dem Gebiete der Leimseifen, speziell der Schmierseifen, noch an ausreichenden Untersuchungen, welche die Wirkung der Elektrolyte, sowie der organischen Füllstoffe vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte aus zu würdigen unternehmen. Während in der Kernseifenindustrie die Elektrolyte mit der ausgesprochenen Absicht zugesetzt werden, ein Inhomogenwerden (Mehrphasigwerden) des Kesselinhalts zu bewirken, bedeutet ein solcher Effekt in der Leimseifenindustrie einen unerwünschten Fabrikationsfehler. Wie bei allen Leimseifen wird auch bei den dazu gehörenden Schmierseifen das Ziel verfolgt, unter Befriedigung gewisser an die Konsistenz zu stellender Anforderungen einen homogenen Seifenleim von möglichst hoher Ausbeute darzustellen.

Die Verhältnisse liegen speziell in der Schmierseifenindustrie dadurch besonders unübersichtlich, daß der „Grünsieder“ infolge altgewurzelter Herkommens gewöhnt ist, mit sogenannten „reduzierten“ oder „versetzten“ Laugen zu arbeiten, d. h. dem Kessel Aetzkali und Karbonat in einer Lösung zuzuführen. Solange man mit selbsteingestellten Aescherlaugen arbeitete, war dies ein unvermeidliches Uebel; seitdem aber reine Aetzkalkalien im Handel zu haben sind, ist es schwer zu verstehen, warum man auf die Möglichkeit verzichtet, Aetzkalkizusatz und Pottaschezusatz unabhängig voneinander zu regulieren. Der Einwand, daß die Anwesenheit des Karbonats schon während des Siedeprozesses zum normalen Ablauf und zur Erzielung eines leichten Siedens notwendig sei, so daß sich ein nachträgliches Zusetzen der Pottasche verbiete, ist nicht stichhaltig, da ja ein getrenntes Ab-

messen von Lauge und Pottasche keineswegs die Gleichzeitigkeit des Zusetzens von beiden unmöglich macht.

Wenn man ein Bild über die Bedeutung der einzelnen Salze usw. in den verschiedenen Seifenfabrikaten erhalten will, so wird es zunächst einmal nötig sein, an einem ausgedehnten analytischen Material festzustellen, ob und welche Zusammenhänge zwischen der Natur des Ansatzes und den erforderlichen Konzentrationen der verschiedenen Elektrolyte bestehen. Dieses analytische Material wird sich weiterhin auch auf sogenannte „kranke“, d. h. fehlerhafte Seifen zu erstrecken haben. Aus den hier gefundenen Ergebnissen wird man wenigstens qualitative Schlüsse ableiten können. Als erste Norm ist bei Schmierseifen zu betrachten, daß die Gesamtkonzentration der Elektrolyte unterhalb jener Schwelle bleibe, welche Fr. Merklen als „Grenzlauge“²⁾ bezeichnet, und welche umgekehrt bei Herstellung von Kernseife auf Unterlauge notwendig überschritten werden muß. Um derartige Untersuchungen systematisch vornehmen zu können, wird es nötig sein, die von Fr. Merklen für die Natronseifen festgestellten Grenzlaugen an den fettsauren Kalisalzen ebenfalls zu bestimmen. Die Grenzlaugen würden zu bestimmen sein einerseits mit reinen Lösungen einzelner Elektrolyte, andererseits mit gemischten Lösungen. Fr. Merklen hat ausschließlich mit den letzteren gearbeitet, da aber die fallende Wirkung der Salze keine rein additive ist, so wäre es von großem Interesse, gegenseitige Einflüsse der Salze bei gleichzeitiger Einwirkung auf Seifen zu studieren.

Leimseifen sind gelatierte (starre) elektrolythaltige wässrige Lösungen fettsaurer Salze. Nach Fr. Merklen³⁾ wird eine Seifenlösung nach Erhaltung unter sonst gleichen Umständen um so härter, je höher ihr Gehalt an Elektrolyten ist. Um einer Leimseife von hoher Ausbeute eine zur

¹⁾ „Die Kernseifen“ (Halle 1907).

²⁾ Fr. Merklen, l. c. 54.

³⁾ Fr. Merklen, Die Kernseifen, 69

Benützung als Riegelseife ausreichende Härte zu verleihen, ist es notwendig, sehr bedeutende Salzkonzentrationen anzuwenden, welche die Grenzkonzentration der Seifenlöslichkeit von Kernfettseifen überschreiten. Man ist daher darauf angewiesen, zu hoch gefüllten Riegelseifen die sogenannten „Leimfette“ Kokosöl und Kernöl zu verwenden, deren Seifen eine höhere Stabilität gegen die aussalzende Einwirkung der Elektrolyte besitzen. Bei den Schmierseifen handelt es sich nur darum, salbenartige oder schmalzartige Konsistenz zu erzielen. Man ist daher nicht gezwungen, die sogenannte „Härtung“ durch Salzzusätze bis zu einer die Grenzlaugenkonzentration der Kernfette überschreitenden Höhe zu treiben. Aus diesem Grunde ist man bei den Schmierseifen nicht auf die Verwendung von Leimfetten beschränkt, sondern kann durch Kombination reiner Kernfette oder von Kernfetten und Leimfetten die mannigfaltigste Variation der Ansätze erzielen.

Einer systematischen Untersuchung wird die Frage bedürfen, inwieweit die Konsistenz einer Schmierseife abhängig ist von dem verhältnismäßigen Gehalte des Ansatzes an Fettsäuren der verschiedenen homologen Reihen. Es wäre also die Auffindung einer quantitativen Beziehung zwischen der Jodzahl und dem Erstarrungspunkt des Ansatzes einerseits, der Konsistenz der Seife andererseits anzustreben. Als vergleichbare Versuchsobjekte hätten Seifen von gleichem resp. äquimolekularem Fettsäuregehalt zu dienen, deren Gehalt an Elektrolyten (siehe unten) ebenfalls in seinem Einfluß definiert sein müßte. Zur Formulierung einer solchen Beziehung wäre es allerdings notwendig, für die Konsistenz einen quantitativen Maßstab zu besitzen. Nach dem Vorgange von D. Holde⁴⁾, welcher den am Ubbelohdeschen Apparat bestimmten Tropfpunkt, sowie die Temperatur des beginnenden Fließens als Maß der Konsistenz von konsistenten Maschinenfetten verwendete, könnte man auch für die Charakterisierung von Schmierseifen diese Konstanten verwerten. Ein ähnliches Vorgehen bestände auch darin, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher das Fließen einer schräg gestellten Oberfläche des Seifenleimes zum Stehen kommt, bei welcher also die Masse als praktisch erstarrt zu betrachten ist⁵⁾. Man hat ferner vorgeschlagen, die Höhe der Gewichtsbelastung festzustellen, welche erforderlich

ist, um einen in die Masse eindringenden Körper innerhalb einer bestimmten Zeit bis zu einer bestimmten Tiefe zum Einsinken zu bringen, oder auch die Tiefe des Einsinkens eines konstant belasteten Körpers zu messen. Die erstere Methode erinnert an die von Fr. Merklen angegebene Drahtmethode zur Bestimmung der Konsistenz von Riegelseifen⁶⁾. Schließlich könnte man auch die Seife durch eine an der Basis eines Zylinders befindliche feine Oeffnung herauspressen und entweder feststellen, welcher Druck auf einen die Seife im Zylinder belastenden Kolben ausgeübt werden muß, um in der Zeiteinheit eine bestimmte Menge herauszupressen, oder aber welche Seifenmenge bei konstantem Druck in der Zeiteinheit aus der Oeffnung austritt. Wennschon alle diese Methoden einen willkürlich empirischen Charakter tragen, so wäre es doch nicht unmöglich, mit ihrer Hilfe zu quantitativen Zusammenhängen zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der Seife zu kommen. Natürlich müßte auf dieselbe Weise auch die Bedeutung des Zusatzes der verschiedenen Elektrolyte in verschiedenen Konzentrationen für den Endzustand des Produktes untersucht werden. Einer besonderen Untersuchung bedarf auch die Wirkung, welche mehr oder weniger weitgehende Ersetzung des Kalis in den Schmierseifen durch Natron hat, sei es, daß die zur Verseifung dienende Aetzkalklauge partiell durch Natronlauge ersetzt wird, sei es, daß die „Versetzung“ der Siedelauge statt mit reiner Pottasche unter Mitverwendung von Soda erfolgt.

Ein besonderes Interesse beansprucht unter den in der Schmierseifenindustrie vorkommenden Elektrolytwirkungen die Wirkung des überschüssigen freien Alkalis, der sogenannten „Abrichtung“. Ich habe früher darauf hingewiesen⁷⁾, daß diese Wirkung in einem Koagulationsvorgange besteht. Es läßt sich nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht viel darüber sagen, welche Rolle bei dieser Koagulation dem Anion bezw. dem Kation zufällt. Auch die aus der Praxis bekannten technischen Tatsachen geben kein Bild davon, da ja die Technik, wie erwähnt, stets mit gemischten Lösungen arbeitet und infolgedessen die Verhältnisse viel zu wenig durchsichtig liegen, um Schlüsse zu ermöglichen.

⁶⁾ Vgl. Fr. Merklen, Die Kernseifen (Halle 1907), 65.

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 270 (1908).

⁵⁾ Hier wäre auch an die von S. J. Levites, Koll.-Zeitschr. 2, 166 (1907), beschriebene Methode zu erinnern.

⁷⁾ Technologische Mitteilungen des bayrischen Gewerbemuseums 1906, 303; Koll.-Zeitschr. 2, 227 (1908).

Nicht nur an dem erkalteten Endprodukt, sondern auch während des Fabrikationsprozesses an der noch heißflüssigen Masse werden sich charakteristische Einflüsse der Komponenten auf die Eigenschaften der Seife bemerkbar machen. Es wurde ja bereits erwähnt, daß hauptsächlich die durch den Pottaschezusatz eintretende Erleichterung des Siedeprozesses den Techniker veranlaßt, die Pottasche gleichzeitig mit der Verseifungslauge zuzusetzen. Eine definierte physikalische Eigenschaft der Flüssigkeit ist ihre Viskosität, und es wäre eine naheliegende Aufgabe, die Beeinflussung dieser Eigenschaft durch die Natur des Ansatzes und der Zusätze festzustellen. Die experimentellen Schwierigkeiten einer solchen Feststellung werden allerdings keine geringen sein, ist es doch einerseits notwendig, die relativ hohe Temperatur beim Versuch konstant zu halten, und handelt es sich doch andererseits um Flüssigkeiten von recht beträchtlicher Viskosität (wie ja schon aus der Bezeichnung „Seifenleim“ hervorgeht). Von Interesse wäre es auch, einen Einblick in die Art und Weise zu gewinnen, in welcher der Lösungszustand des Seifenkolloids durch die Zusätze beeinflußt wird. Für die Untersuchung dieser Frage dürfte das Ultramikroskop heranzuziehen sein.

Eine technisch interessante Frage ist ferner die nach der Einwirkung von Nichtelektronen auf die oben berührten Verhältnisse. Als technisch häufigster Nichtelektrolyt kommt das Glycerin in Betracht, welches in ziemlich bedeutenden Konzentrationen in der Masse vorhanden ist, wenn man einen aus Triglyzeriden bestehenden Ansatz verseift, welches ferner in kleinen Quantitäten bei der Verarbeitung saponifizierter Fettsäuren zugegen ist und welches ganz fehlt, wenn der Ansatz lediglich aus neutalfettfreien Fettsäuren, z. B. Destillatolein, besteht. Eine interessante, aus der Praxis stammende Bemerkung findet sich in einem Artikel der Augsburger Seifensiederzeitung 1908 (Seite 230). Dort wird darauf hingewiesen, daß die Aufnahmefähigkeit für Elektrolyte bei einer aus Fettsäure gesottene Schmierseife geringer ist, als bei einer aus Neutralfett gesottene. Dieser Umstand wird

darauf zurückgeführt, daß das Glycerin die Stabilität des Seifenkolloids gegenüber der aussalzenden Wirkung der Elektrolyte erhöht, so daß man den Zusatz von Elektrolyten bei der aus Neutralfetten gesottene Seife in ausgiebigerem Maße anwenden kann und somit zu höheren Ausbeuten gelangt.

Neben dem Glycerin ist der in der Schmierseifenindustrie wohl am häufigsten vorkommende Nichtelektrolyt die Kartoffelstärke. Dieser Stoff, selbst ein Kolloid, wird in großem Umfange zur Füllung oder Vermehrung der Schmierseifen angewendet. Auch für diese Substanz fehlt es an zahlenmäßigen Belegen darüber, in welchen Verhältnissen das Stärkekolloid das Seifenkolloid ohne Aenderung der Konsistenz zu vertreten vermag.

Vielfach finden Schmierseifen in der Textilindustrie Verwendung zu Walkzwecken. Sie bewirken dabei eine gewisse Schmierung des Materials und verhindern dadurch eine Schädigung der Faser durch eine allzustarke Temperaturerhöhung, welche bei einer die Reibung nicht genügend herabsetzenden Schmierung eintritt. Für diesen Zweck verwendet nun der Walker alte, abgelagerte Schmierseifen und begründet dies damit, daß bei jüngeren Seifen die die Temperaturerhöhung vermindere Schmierung eine unzureichende sei. Nun trocknet ja zweifellos beim Lagern die Seife ein, so daß bei Verwendung gleicher Gewichte mit der alten Seife faktisch mehr fettsaures Alkali der Walke zugeführt wird, als mit der jungen. Durch diese Erklärung ist möglicherweise die beschriebene Erscheinung zu begründen. Es scheint aber immerhin fraglich, ob die im geschlossenen Fasse eintretende Vertrocknung bedeutend genug ist, um eine ausreichende Erklärung zu bieten. Es wäre vielmehr auch noch möglich, daß beim Lagern in der Schmierseife Alterungsvorgänge eintreten, welche die physikalischen Eigenschaften verändern. Derartige Hysteresiserscheinungen sind bei Kolloiden vielfach beobachtet worden, und es erscheint a priori nicht ausgeschlossen, daß sie auch auf dem Seifengebiete vorkommen. Jedenfalls verdient auch diese Frage eine experimentelle Prüfung