

# Die Metallseifen

von

Hans Julius Braun



Springer-Verlag  
Berlin Heidelberg GmbH

# DIE METALLSEIFEN

VON

DR. HANS JULIUS BRAUN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1932

ISBN 978-3-662-33664-9

ISBN 978-3-662-34062-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-34062-2

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1932

Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer , Leipzig 1932

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1932

DEM ANDENKEN MEINES VATERS

## Vorwort.

Die technische Bedeutung der Metallseifen ist von Jahr zu Jahr gestiegen, ohne daß aber bisher ein Werk bekannt wurde, das dieses Gebiet ausschließlich behandelte. Alle diesbezüglichen Angaben finden sich nur verstreut in den zahlreichen Fachzeitschriften, die gelegentlich, häufig auch nur nebensächlich und im Zusammenhang mit anderem, über die Fortschritte auf dem Metallseifengebiet berichten, und in Spezialwerken der einzelnen Industrien, die Metallseifen verarbeiten. Wie zahlreich und verschiedenartig diese Industrien sind, darüber macht man sich gewöhnlich kein Bild. Es seien deshalb u. a. nur die der Lacke, Firnisse, Farben, Textilien, Schmieröle, der Desinfektions-, Imprägnierungs-, Pflanzenschutz-, Emulsions-, Putz-, Appretiermittel, der Pharmazeutika, Kosmetika, Kunstmassen und Keramik genannt, womit aber die Aufzählung noch lange nicht erschöpft ist. Zweifellos besteht also eine Lücke in der chemisch-technischen Literatur, die auszufüllen durch dieses kleine Werk versucht werden soll.

Zu diesem Zweck war es zunächst nötig, den Begriff der Metallseifen, der an sich kein allgemeingültiger ist, zu umgrenzen. Die übliche Definition: Unter Metallseifen versteht man die Schwermetallsalze der Fett- und Harzsäuren, schien für die vorliegende Aufgabe zu eng gefaßt. Andererseits war es im Hinblick auf den zur Verfügung stehenden beschränkten Raum nicht möglich, auch z. B. die Salze der substituierten Säuren bzw. ihrer Derivate mitzubespochen. Ausnahmen in dieser Beziehung wurden nur gemacht, wenn es sich um Körper von typischem Metallseifencharakter handelte, die als solche für die Technik von Bedeutung sind. Überhaupt wurde auf die industrielle Seite der Hauptwert gelegt. Daneben aber fanden auch die Verbindungen chemisch-reiner Säuren Berücksichtigung, zumal durchaus die Möglichkeit besteht, daß auch die Metallsalze einzelner, definierter Säuren noch ausgedehntere praktische Anwendung finden werden. Infolgedessen ist eine große Reihe von Verbindungen wenigstens kurz erwähnt, die vorläufig noch kein besonderes Interesse beanspruchen. Ihre Anordnung wurde nicht im Sinne des periodischen Systems, sondern alphabetisch vorgenommen, um das Auffinden der einzelnen Metallseifen zu erleichtern.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe mußte zunächst die gesamte Literatur des In- und Auslandes durchgesehen werden. Das so gesammelte Material wurde durch eigene Arbeiten ergänzt. Außerdem haben Herr Dr. Ing. *K. Hachmeister*, Direktor der *J. D. Riedel-E. de Haen A.-G.*, Seelze, die *Chemische Fabrik Ahlten H. & R. Sander*, Hannover, die Firma *Dr. F. Wilhelmi A.-G.*, Taucha und ihr Herr *Dr. Ernst Markowicz*, Leipzig, durch private Mitteilungen und Überlassung von Präparaten wesentlich zu der vorliegenden Arbeit beigetragen. Ihnen allen sei an dieser Stelle noch einmal herzlich gedankt.

Berlin, im Januar 1932

Dr. *Hans Julius Braun.*

# Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorwort.

I. Allgemeiner Teil . . . . .	1
Die Metallseifen . . . . .	1
Bildungsmöglichkeiten . . . . .	2
Löslichkeit . . . . .	5
Quellung, Wasserbindungsvermögen, Gel- und Pastenbildung . . . . .	9
Darstellung der Metallseifen . . . . .	12
II. Spezieller Teil . . . . .	16
Die einzelnen Metallseifen . . . . .	16
Aluminiumseifen . . . . .	16
Antimonseifen . . . . .	24
Arsenseifen . . . . .	24
Bariumseifen . . . . .	25
Bleiseifen . . . . .	28
Cadmiumseifen . . . . .	36
Calciumseifen . . . . .	37
Cerseifen . . . . .	43
Chromseifen . . . . .	43
Eisenseifen . . . . .	44
Goldseifen . . . . .	45
Kobaltseifen . . . . .	45
Kupferseifen . . . . .	47
Lanthanseifen . . . . .	50
Magnesiumseifen . . . . .	50
Manganseifen . . . . .	53
Molybdänseifen . . . . .	56
Neodymseifen . . . . .	56
Nickelseifen . . . . .	56
Palladiumseifen . . . . .	57
Platinseifen . . . . .	57
Praseodymseifen . . . . .	57
Quecksilberseifen . . . . .	58
Silberseifen . . . . .	59
Strontiumseifen . . . . .	61
Thalliumseifen . . . . .	62
Thoriumseifen . . . . .	62
Titanseifen . . . . .	62
Uranseifen . . . . .	62

Vanadinseifen . . . . .	62
Wismutseifen . . . . .	63
Wolframseifen . . . . .	63
Ytterbiumseifen . . . . .	63
Zinkseifen . . . . .	63
Zinnseifen . . . . .	67
III. Analytischer Teil . . . . .	68
Analyse der Metallseifen . . . . .	68
Trennung höherer und niederer Fettsäuren als Magnesiumseifen . . .	69
Volumetrische Bestimmung mit Natriumpalmitat . . . . .	69
Nachweis von Naphthensäure neben Fettsäure . . . . .	69
Trennung flüssiger und fester Fettsäuren als Thalloseifen . . . . .	70
Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren als Bleiseifen . . .	70
Prüfung des Aluminiumstearats auf Gelierfähigkeit . . . . .	70
Literaturnachweis. . . . .	71
Sachregister. . . . .	77

## I. Allgemeiner Teil.

### Die Metallseifen.

Seifen, im weitesten Sinne, sind die Salze der höheren Fettsäuren, Wachssäuren, Harzsäuren und Naphthensäuren. In engerem, gewöhnlichem Sinne versteht man darunter die entsprechenden Alkaliverbindungen, die sich durch ihre Wasserlöslichkeit, ihr Schaumbildungsvermögen, ihre Emulsionsfähigkeit und, im Zusammenhang damit, durch ihre Reinigungs- und Waschkraft auszeichnen. Im Gegensatz dazu sind Metallseifen die Nichtalkalisalze der genannten Säuren. Hierzu zählen die Monocarbonsäuren mit einer Kette von mindestens 8 C-Atomen. Man hat gerade an diese Stelle die Grenze zwischen niederen und höheren Fettsäuren gesetzt, weil erst von hier ab die Säuren mit den Alkalien Salze typischen Seifencharakters bilden. Einbegriffen sind sowohl die gesättigten Verbindungen  $C_nH_{2n}O_2$  wie die ungesättigten  $C_nH_{2n-2}O_2$ ,  $C_nH_{2n-4}O_2$  usw.: ferner, in gewissem Umfange, ihre Oxyverbindungen und sonstigen Substitutionsprodukte, wie z. B. die Ricinusölsulfosäure (Türkischrotöl)  $(C_{13}H_{33}O_2)HSO_4$ , während die halogensubstituierten im folgenden unberücksichtigt bleiben. Die Harzsäuren, Abietin- und Pimarsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ , sind in gleicher Weise zur Seifenbildung befähigt, ebenso die bei der Raffination, hauptsächlich russischer Erdöle, anfallenden cyclischen Naphthensäuren der allgemeinen Zusammensetzung  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Als Basen kommen im Hinblick auf ihre technische Bedeutung in erster Linie die Erdalkalien, Schwermetalle und das Aluminium in Frage, dann die Elemente mehr amphoterer Charakters. Schwerer darstellbar und weniger bekannt und untersucht sind die Edelmetallseifen, während die der seltenen Erden in der Literatur nur kurz erwähnt werden.

Durch Neutralisation der genannten sauren und basischen Bestandteile im molekularen Verhältnis entstehen die neutralen Metallseifen. Sie werden von manchen Seiten als Adsorptionsverbindungen aufgefaßt<sup>1)</sup>. Daneben sind auch saure Verbindungen, wie z. B. das Manganabietat  $Mn(C_{20}H_{29}O_2)_2 \cdot C_{20}H_{30}O_2$ , und basische, wie z. B. das Bleioleat  $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2 \cdot 2 PbO$ , bekannt. Außerdem gibt es noch sog. „Säureseifen“; das sind stark schäumende Verbindungen von basischen Urethanen hydroaromatischer Alkohole oder basischen Fettderivaten mit Säuren. Ihre Alkaliseifen sind mit Schwermetallen nur fällbar, wenn

letztere mit der betreffenden Säure einen Niederschlag geben würden. Hierdurch unterscheiden sie sich wesentlich von den fettsauren Alkalien<sup>2)</sup>. Ihre Bedeutung liegt, da sie kalkbeständig sind, in ihrer Verwendbarkeit auch bei hartem Wasser. Ähnliche Eigenschaften weisen auch Verbindungen auf, die man durch Veredelung, etwa durch Kondensation oder Polymerisation, von Türkischrotölen erhält und unter verschiedenen Namen im Handel findet. Da sie Erdalkalien nicht fällen, ist anzunehmen, daß sie mit diesen lösliche Salze bilden. Im übrigen sollen diese Körper hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt sein.

### Bildungsmöglichkeiten.

Die Möglichkeit der Entstehung von Metallseifen ist immer gegeben, wenn Metalle oder deren Verbindungen mit Fetten und Ölen bzw. den freien Fett- und Ölsäuren unter geeigneten Bedingungen zusammentreffen. Die Seifenbildung geht um so leichter vor sich, je basischer das Metall und je saurer die Fettsäure, d. h., je niedriger ihr Molekulargewicht ist. Sauerstoff fördert oder ermöglicht überhaupt erst in vielen Fällen den chemischen Umsatz. Auch katalytische Einwirkungen, die häufig von den Metallen selbst ausgehen, spielen oft eine Rolle. Hieraus geht hervor, daß in der Praxis die Möglichkeit nichtgewünschter Metallseifenbildung oft gegeben ist.

Z. B. entstehen in der Stearinindustrie durch Bildung von Eisen- und Kupferseifen aus dem Metall der Apparatur und der Fettsäure äußerst lästige Verunreinigungen<sup>3)</sup>. Auch in anderen Industrien, es seien nur die der Textilien und Seifen genannt, treten aus gleichen Gründen störende Metallseifenbildungen auf. Das Ranzigwerden der gewöhnlichen Seifen z. B. beruht nicht allein auf der Einwirkung von Luftsauerstoff. Es ist nachgewiesen<sup>4)</sup>, daß die Anwesenheit von Metallseifen die Oxydation der Seifen katalytisch außerordentlich beschleunigt. Hierauf muß deshalb bei der Auswahl der für die Apparatur in der Seifenindustrie benötigten Werkstoffe Rücksicht genommen werden. Auch beim Waschprozeß kann der Einfluß der Metalle schädliche Wirkungen infolge Bildung von Metallseifen hervorrufen<sup>5)</sup>. So entstehen beim Waschen in Zink- oder verzinkten Eisengefäßen sehr leicht unlösliche Zinkseifen, die sich auf der Wäsche in Form lichtundurchlässiger Flecke abzeichnen<sup>6)</sup>.

In diesem Zusammenhang entsteht die Frage, welche Metalle überhaupt durch Fette und Fettsäuren angegriffen werden. Bezüglich des Aluminiums wird das seitens der Aluminiumindustrie bestritten<sup>7)</sup>. Es scheint aber nach den letzten Erfahrungen außer Zweifel zu stehen, daß auch Reinaluminium gegen Fette nicht unbedingt korrosionsbeständig ist; allerdings findet die Bildung von Aluminiumseife nur in ganz un-

bedeutendem, für die menschliche Gesundheit unschädlichem Maße statt. Die geringe Neigung zur Bildung von fettsaurer Tonerde wird darauf zurückgeführt, daß das primär gebildete Aluminiumoxyd einen schwächer basischen Charakter als z. B. Eisenoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxydul besitzt, die leichter mit Fetten unter Seifenbildung reagieren<sup>8)</sup>.

Einige Legierungen zeigen sich besonders widerstandsfähig gegen den Angriff von Fetten und Ölen. Hierzu scheint auch das Silumin (86,5% Al, 13% Si, 0,5% Fe) zu gehören. Vgl. Tabelle 1<sup>9)</sup>.

Tabelle 1.

Angriffsmittel	Versuchstemperatur ° C	Versuchsdauer	Angriffsstärke mm/100 Tage	Bemerkungen	Quellenangabe
Naphthens., rein. . . . .	350	50 Std.	0,0006	W.	M.G.
Naphthens., wäss. Lös. . .	sied.	50 „	0,009—0,02	W.	M.G.
Ölsäure . . . . .	100	10 „	0,004	—	Do.
Ricinusöl . . . . .	100	10 Tage	0	—	Do.
Rüböl . . . . .	100	10 Std.	0	—	Do.
Kopal . . . . .	geschmolzen	15 „	Kein Angriff, das Harz dunkelte nicht nach	—	Al.Ber. St.
Leinölfirnis . . . . .	—	—	Im Betrieb bewährt	—	Al.Ber. St.
Wachs . . . . .	—	—	Kein Angriff, im Betrieb bewährt	—	Al.Ber. St.
Montanwachs . . . . .	—	72 Std.	Kein Angriff,	—	Al.Ber. St.

(M.G. = Metallges. A.G.; Do. = Dornauf, Zeitschrift f. angewandte Chemie, Bd. 41, S. 993, 1928; Al.Ber.St. = Mitteilung der Aluminium-Beratungsstelle, Chemiker-Zeitung, 1924 u. 1925. — Metallwirtschaft Nr. 8, 1929, S. 380; W. = Proben aus Walzmaterial.)

Hiernach ist das Silumin gegen Fette und Öle praktisch widerstandsfähig, was für die Fett- und insbesondere die Lackindustrie insofern von Wichtigkeit ist, als Verfärbungen der Materialien bei Verwendung von Siluminmaterial vermieden werden.

Eine weitere vergleichende Übersicht über die Angreifbarkeit von Metallen durch Fette stammt von der Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp A.-G., Berndorf<sup>10)</sup>. Danach wurden Versuche mit Probelplättchen gemacht, die ein Format  $54 \times 36 \times 1,5$  mm hatten und zu zwei Drittel in das betreffende geschmolzene Fett eintauchten, so daß in allen Fällen auch die Luft zur Einwirkung kam. Die Versuchsdauer betrug 20 Stunden, bei einer Temperatur von ca.  $130^{\circ}$  C. Die in der Tabelle 2 angegebenen Zahlen bezeichnen die Gewichtsabnahme in Grammen pro Quadratmeter und Stunde.

Tabelle 2.

Metall	Ölsäure	Öl + 5% Ölsäure	Stearin- säure	Kernfett + 5% Stearin
Kupfer . . . . .	2,335	0,627	5,806	0,888
Reinnickel . . . . .	0,675	Keine Abnahme	0,089	Keine Abnahme
Aluminium . . . . .	0,024	„	0,022	0,010
Eisen . . . . .	0,914	0,141	1,241	0,1
V <sub>2</sub> A . . . . .	0,013	0,003	0,016	0,003
Accorit . . . . .	0,990	0,009	0,160	0,008

Die spezielle Einwirkung von Naphthensäure auf Metalle haben *Schirmowski* und *Budowski* untersucht. Ersterer fand<sup>11)</sup>, daß Naphthensäuren, die aus Solaröldestillat gewonnen waren, innerhalb von 12 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur auflösen:

Blei . . . . .	145,8 mg
Zink . . . . .	59,6 „
Kupfer . . . . .	4,24 „
Zinn . . . . .	3,16 „
Eisen . . . . .	1,42 „
Aluminium . . . . .	0,0 „

*Budowski*<sup>12)</sup> hat 100 g rohe Naphthensäure (Säurezahl 158, Jodzahl 14,1) 3 Monate bei Zimmertemperatur auf verschiedene Metallplatten der Größe 60 × 60 × 6 einwirken lassen, wobei er, umgerechnet auf je 1 kg, folgende Gewichtsabnahmen feststellte:

Bei Blei . . . . .	6,10 g
„ Zink . . . . .	4,68 „
„ Kupfer . . . . .	0,56 „
„ Zinn . . . . .	0,18 „
„ Eisen . . . . .	0,08 „
„ Aluminium . . . . .	0,0 „
„ Antimon . . . . .	0,11 „

Wichtig an diesen Angaben ist besonders, daß beide Autoren in der Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums gegenüber Naphthensäuren übereinstimmen.

Bleioxyd wird von Naphthensäure angegriffen. Löst man die Säure in Benzin und schüttelt mit Bleioxyd, so bildet sich nach *Kohen*<sup>13)</sup> bald eine Gallerte, die innerhalb weniger Tage zum Gestehen kommt. Nach *Zernik*<sup>14)</sup> büßt Eisen durch Naphthensäure pro Woche in der Kälte 0,3%, bei 40° dagegen nur 0,04% an Gewicht ein; beim Destillieren im Vakuum erhöht sich der Verlust pro Destillation um je 2%.

Noch leichter treten Alkalisefen mit Metallen in Reaktion. *J. F. Sacher*<sup>15)</sup> verwirft aus diesem Grunde z. B. das Reinigen der Hände von Metallverbindungen, insbesondere von Bleiverbindungen, durch Waschen mit Seife überhaupt, da sich unter Umständen Metallseifen bilden können, die an den Händen hartnäckig festhaften. Er empfiehlt dafür eine Reinigung der Hände mit Chlorkalk.

Daß auch Nickelmetall, wenigstens in feinverteilter Form, mit Ölen, Fetten und Tranen Nickelseifen zu bilden vermag, ist aus der Fett-hydrierung bekannt.

Eiserne Kessel werden besonders durch freie Fettsäuren, ähnlich wie durch Kohlensäure, leicht korrodiert. Hierzu genügen schon ganz geringe Mengen, da die Reaktion unter Rückbildung in einem Kreisprozeß verläuft<sup>16</sup>). Die auf dem Wege über die zuerst entstandenen Ferrosalze gebildeten Eisenseifen werden durch vorhandenen Sauerstoff unter Abscheidung von Ferrihydroxyd und Rückbildung der Säure gespalten. Der Sauerstoff wirkt auch auf neutrale Fette ein; es entstehen dann durch Oxydationsvorgänge saure Verbindungen, die das Eisen, ferner auch Kupfer unter Schlamm-bildung angreifen. Hierbei handelt es sich ebenfalls im wesentlichen um die Bildung von Metallseifen. Sogar aus Mineralölen und Metallen können Metallseifen entstehen. Manche raffinierten Mineralöledestillate und die ungesättigten Bestandteile von Paraffinöl werden unter dem Einfluß der Luft und der katalytischen Wirkung von Eisen und Kupfer oxydiert und geben dann mit dem Metall der Apparatur, vorzugsweise mit Eisen, unlösliche und klebende Seifen. Diese Erscheinung zeigt sich z. B. bei Transformatoren und Ölschaltern, wo sich die Metallseifen schlammartig absetzen und dadurch die Wärme-fortführung und das Isolationsvermögen vermindern.

### Löslichkeit.

Der Hauptunterschied der Metallseifen gegenüber den Alkaliseifen besteht in ihrer Schwer- bzw. Unlöslichkeit in Wasser. Einigermaßen löslich sind nur folgende (Tabelle 3):

Tabelle 3.

(In Wasser lösliche Metallseifen.)

Caprinsaures Calcium . . . . .	in kochendem Wasser erheblich löslich.
Laurinsaures Calcium . . . . .	in kochendem Wasser erheblich löslich.
Palmitinsaures Kupfer . . . . .	gut löslich <sup>17</sup> ).
Erucasaures Kupfer . . . . .	wenig löslich.
Laurinsaures Kupfer . . . . .	sehr wenig löslich.
Pelargonsaures Magnesium . . . . .	100 ccm H <sub>2</sub> O von 15° C lösen 0,350 g <sup>18</sup> ).
Magnesiumseifen der niedrigeren Fettsäuren.	
Linolsaures Magnesium . . . . .	in heißem Wasser <sup>19</sup> ).
Linolensaures Magnesium <sup>19</sup> ).	
Magnesiumdekanaphthenat . . . . .	wenig löslich in kaltem Wasser <sup>20</sup> ).
Naphthensaures Calcium . . . . .	zu 0,2% löslich <sup>21</sup> ).
Thallosalze flüssiger Fettsäuren . . . . .	merklich löslich.

Über die Löslichkeit der Magnesiumseifen einiger gesättigter und ungesättigter Fettsäuren in kochendem Wasser veröffentlichte *Tü-tünnikow*<sup>22</sup>) folgende Zusammenstellung (Tabelle 4):

Tabelle 4.

Magnesiumsalze der	Gelöst in 100 ccm kochendem H <sub>2</sub> O
Caprylsäure . . . . .	0,3000 g
Caprinsäure . . . . .	0,3000 „
Laurinsäure . . . . .	0,0466 „
Myristinsäure . . . . .	0,0136 „
Palmitinsäure . . . . .	0,0040 „
Stearinsäure . . . . .	0,0006 „
Oleinsäure . . . . .	0,0125 „
Erucasäure . . . . .	0,0116 „
Leinölsäure . . . . .	0,0328 „
Ricinusölsäure . . . . .	0,0725 „
Kerosinnaphthensäure . . . . .	0,1176 „

Weitere Einzelheiten und Angaben über geringe Löslichkeiten weniger bekannter Metallseifen sind unter den betreffenden Seifen bzw. der dort angegebenen Originalliteratur nachzulesen.

In bezug auf andere organische Lösungsmittel hängt nach Ansicht von *Klimont*<sup>23)</sup> die Löslichkeit nur davon ab, Solventien mit ausreichend hohem Siedepunkt ausfindig zu machen, um die Lösung bei möglichst hohen Temperaturen vornehmen zu können. *Klimont* vertritt auch die Meinung, daß die Löslichkeit der Metallseifen vom Schmelzpunkt der betreffenden Fettsäure abhängt; deshalb sind z. B. die Bleiseifen mehrfach ungesättigter Fettsäuren leichter löslich als die der Ölsäure. Im übrigen lassen sich allgemeingültige Gesichtspunkte in Hinsicht auf die Löslichkeit nicht aufstellen, weshalb im nachstehenden nur eine kurze Übersicht über die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gegeben werden soll (Tabelle 5). Vgl. auch unter den einzelnen Seifen!

Tabelle 5.

(Löslichkeit einiger Metallseifen in organischen Lösungsmitteln.)

a) in Äthylalkohol:

Linolsaures Calcium<sup>24)</sup>.

Linolsaures Barium.

Linolensaures Barium.

Thalloseifen flüssiger Fettsäuren . . . . . mäßig löslich.

Alle Magnesiumseifen mit Ausnahme der des Holzöles in siedendem Alkohol von 90%.

Silbernaphthenat.

b) in Äthyläther:

Caprylsaures Blei . . . . . löslich in siedendem Äther.

Caprinsaures Blei . . . . . löslich in siedendem Äther.

Bleisalze ungesättigter Fettsäuren<sup>25)</sup>.

Kupferoleat . . . . . vollkommen löslich.

Calciumoleat . . . . . zum Teil löslich.

Elaidinsaures Calcium . . . . . zum Teil löslich.

Linolensaures Calcium . . . . . wenig löslich.

- c) in Benzol:  
 Beiseifen der ungesättigten Fettsäuren.  
 Linolsaures Barium.  
 Linolensaures Barium.  
 Naphthenate der Schwermetalle und des Aluminiums.
- d) in 90% Benzol + 10% Alkohol:  
 Erdalkali- und Schwermetallseifen<sup>26)</sup>.
- e) in Alkohol + Ligroin:  
 Calciumtridekanaphthenat . . . . . wenig löslich<sup>20)</sup>.
- f) in Benzin:  
 Metallseifen der ungesättigten Fettsäuren<sup>25)</sup>. Insbesondere  
 Calciumoleat . . . . . in 90er Benzin kalt teilweise,  
 warm vollständig löslich.  
 (*Klimont.*)  
 Erucasäures Calcium . . . . . in 90er Benzin warm voll-  
 kommen löslich. (*Klimont.*)  
 Linolensaures Calcium . . . . . in 90er Benzin kalt etwas,  
 warm stark löslich. (*Klimont.*)  
 Magnesiumoleat<sup>27)</sup>  
 Bleiöleat<sup>27)</sup>.  
 Aluminiumoleat<sup>27)</sup>.  
 Aluminium- und Schwermetallnaphthenate.
- g) in Schwefelkohlenstoff:  
 Magnesium-, Blei-, Aluminiumoleat<sup>27)</sup>.
- h) in Glycerin:  
 Ferro-, Magnesium-, Calciumoleat<sup>28)</sup>.
- i) in Petroleum:  
 Zinkoleat<sup>26)</sup>.  
 Stearate des Calciums, Eisens, Aluminiums, Kupfers, Bleies, Chroms<sup>26)</sup>.

Ganz besondere technische Wichtigkeit hat die Löslichkeit der Metallseifen in tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten und Mineralölen. So macht man von der Löslichkeit der Blei-, Mangan-, Kobalt-, Zink- und anderer Linoleate in Leinöl in der Firnisindustrie Gebrauch.

Tabelle 6.

Fettsäure	F.	Äther bei		Petroläther bei	
		20° C	Kp.	20° C	Kp.
Caprylsäure .	83,5 bis 84,5°	0,0938	0,5460	prakt.unlösl.	0,0384
Nonylsäure .	94—95°	0,1115	0,2404	.. ..	0,0450
Caprinsäure .	100°	0,0290	0,4285	.. ..	0,0175
Laurinsäure .	103—104°	prakt.unlösl.	0,0205	.. ..	prakt.unlösl.
Myristinsäure	107°	.. ..	0,0555	.. ..	0,0210
Palmitinsäure	112°	.. ..	0,0261	.. ..	prakt.unlösl.
Stearinsäure .	125°	.. ..	prakt.unlösl.	.. ..	0,0175

Die Fähigkeit der Calcium- und Bleiseifen, sich in Mineralölen zu lösen, wird in der Schmiermittelindustrie zur Herstellung konsistenter Maschinenfette verwertet.

Mit der Löslichkeit der reinen Bleisalze in Äther und Petroläther hat sich *G. B. Neave*<sup>20)</sup> ausführlich beschäftigt. Der benutzte Äther war über Natrium destilliert, die verwendete Petrolätherfraktion lag zwischen 40 und 50 ° C. Die Löslichkeit wurde bei 20 ° C und beim Siedepunkt bestimmt (Tabelle 6).

*Zernik*<sup>21)</sup> hat die Löslichkeit des Calciumnaphthenats untersucht. Er benutzte das Calciumsalz einer Naphthensäurefraktion, die zwischen 160° und 205° C bei 15 mm Druck übergang. Die erhaltene Seife war hellgelblich-weiß und ließ sich leicht pulverisieren (Tabelle 7).

Tabelle 7.

Löslichkeit von Calciumnaphthenat in	%
Amylacetat . . . . .	bis zu 40
Terpentinöl . . . . .	40
Solventnaphtha . . . . .	25—30
Äther . . . . .	25—30
Tetralin. . . . .	ca. 15
Benzin . . . . .	ca. 10
Benzol . . . . .	kaum
Wasser . . . . .	ca. 0,2

Die prozentuale Löslichkeit des Aluminiumnaphthenats<sup>13)</sup> ist aus nachstehender Tabelle 8 ersichtlich:

Tabelle 8.

Löslichkeit in	bis %
Benzol . . . . .	7,5
Benzin . . . . .	10
Tetralin. . . . .	10
Terpentinöl . . . . .	10
Solventnaphtha . . . . .	25
Amylacetat . . . . .	30
Äther . . . . .	30

Über die Löslichkeit des technischen Kobaltnaphthenats liegen folgende Zahlen vor (Tabelle 9):

Tabelle 9.

Löslichkeit in	bis %
Benzol . . . . .	24
Solventnaphtha . . . . .	20
Terpentinöl . . . . .	fast 80
Tetralin. . . . .	25 (?)

Die Thalloseife der Ölsäure ist innerhalb enger Grenzen in Wasser und Alkohol löslich. *Meigen* und *Neuberger*<sup>30)</sup> und *Holde*, *Selim* und *Bleyberg*<sup>31)</sup> haben folgende Zahlen ermittelt (Tabelle 10):

Tabelle 10.

Von Thalliumoleat lösen sich in:	
100 g Alkohol, 96 Vol.-% bei 15° C . . . . .	2,254 g
100 g Alkohol, 50 Vol.-% „ 15° C . . . . .	0,9247 „
100 g Wasser . . . . . „ 80° C . . . . .	0,3034 „
100 g Wasser . . . . . „ 15° C . . . . .	0,0461 „

Schließlich sei auch noch eine Zusammenstellung über die Löslichkeit der Kupferseifen einiger Fettsäuren und Naphthensäuren in Leichtbenzin (Tabelle 11) angeführt<sup>22)</sup>:

Tabelle 11.

In 50 ccm Leichtbenzin lösen sich von:	
Kupferoleat . . . . .	4,5825 g
Kupfererucat . . . . .	0,6515 „
Kupferlinoleat . . . . .	5,5315 „
Kupferricinat . . . . .	Spuren
Kupferresinat . . . . .	0,7075 g
Kupfernaphthenat (Kerosin) . . . . .	9,0660 „

**Quellung, Wasserbindungsvermögen, Gel- und Pastenbildung.**

Obwohl die meisten Metallseifen nicht oder fast nicht in Wasser löslich sind, vermögen sie doch bis zu einem gewissen Grade Wasser zu binden. Es tritt dabei zuerst eine Quellung der Seife ein, die in diesem gequollenen Zustande mit dem überschüssigen Wasser ein Gel bildet, das schließlich, Anwesenheit von genügend Wasser vorausgesetzt, in Lösung übergeführt wird. Über den Zusammenhang von Wasserbindungsvermögen und Gelbildung hat *M. H. Fischer* mit seinen Mitarbeitern umfassende Untersuchungen angestellt<sup>32)</sup>, wobei auch die Metallseifen gebührende Berücksichtigung fanden. Der von ihm aufgestellten Tabelle entnehmen wir folgende Werte und Angaben (Tabelle 12):

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das Wasserbindungsvermögen sehr wesentlich von dem mit der Fettsäure verbundenen metallischen Radikal abhängt. Es ergibt sich dabei nachstehende Reihenfolge<sup>33)</sup>:

$$\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Ba} (?) .$$

Bei dem Pb und Ba sind die gefundenen Unterschiede so klein, daß die Stellung der beiden auch umgekehrt sein kann. In bezug auf die Fett-

Tabelle

Seife	Herstellungsweise	Theor. Gewicht der trockenen Seife (Molar- gew. in g)	Gefundenes Gewicht nach der Herstellung
Magnesiumlinoleat	Durch Eintragen von MgO in heiße Linolsäure unter Zusatz von heißem Wasser	291	399
Calciumlinoleat	Do. mit trockenem Ca(OH) <sub>2</sub>	299	404
Bariumlinoleat	Do. mit trockenem BaO	348	380
Bleilinoleat	Do. mit Bleiglätte	382	746
Magnesiumoleat	Wie bei Linoleat	293	510
Calciumoleat	„ „ „	301	380
Bariumoleat	Eingießen heißer Lösung von n-Ba(OH) <sub>2</sub> in heiße Ölsäure	350	360
Bleioleat	Wie bei Linoleat	384	425
Quecksilberoleat	Eintragen von gelbem HgO in heiße Ölsäure unter Zusatz von heißem Wasser	381	425
Magnesiumstearat	Wie bei Oleat	295	960
Calciumstearat	„ „ „	303	705
Bariumstearat	„ „ „	352	587
Bleistearat	„ „ „	386	730
Quecksilberstearat	„ „ „	383	865
Magnesiumpalmit.	„ „ „	267	440
Bariumpalmitat	„ „ „	324	670
Bleipalmitat	„ „ „	358	390
Magnesiumlaurat	„ „ „	211	570
Bariumlaurat	„ „ „	268	510
Bleilaurat	„ „ „	303	425

\* Wegen der Möglichkeit einer Oxydation der Fettsäure ist diese Beobachtung

säuren erkennt man, daß das Wasserbindungsvermögen in einer homologen Reihe mit der Länge der Kette zunimmt. Da die Wasseraufnahme im Vergleich zu der bei den Alkaliseifen nur gering ist, so ist auch die Quellbarkeit nur klein. Einige Metallseifen besitzen aber die Eigenschaft, sich in gequollener Alkaliseife zu lösen<sup>34</sup>). Kommt z. B. wasserhaltige Alkaliseife mit Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd in Berührung, so tritt unter Bildung von Eisenseife und Wasser Umsetzung ein. Das entstehende Wasser bewirkt Quellung der überschüssigen Alkaliseife, in der sich die gebildete Eisenseife auflöst. Vgl. unter „Eisenseifen“ S. 44.

Da sich die Metallseifen in vielen organischen Lösungsmitteln leicht lösen, so ist ihre Quellbarkeit in diesen größer als in Wasser. Schon wenige Prozente z. B. von Cadmiumoleat genügen, um mit Benzin, Xylol, Amylacetat, Toluol usw. Gele zu bilden. Zinkoleat, ferner die Stearate des Calciums, Eisens, Aluminiums, Zinks, Kupfers, Bleis und Chroms lösen sich in heißem Leinöl, Terpentin und Petroleum klar auf. Bei genügender Konzentration erstarren derartige Lösungen nach dem

12.

Absorbierte Wassermenge	% Wasser bei 18° C	Physikalischer Zustand bei 18° C
108	37,0	Gelbe, zähe Masse
105	35,0	Weiße Flocken
32	9,0	Trockene Flocken
382 (?)*	?	Zähe, gelbe Masse
217	74,0	Weißer, plastische Masse in „freiem“ Wasser
79	26,2	Weißer, plastische Masse in „freiem“ Wasser
10	2,9	Gelbliche, teigige Masse in „freiem“ Wasser
41	10,7	Gelbliche, teigige Masse in „freiem“ Wasser
44	10,5	Gelbliche, teigige Masse in „freiem“ Wasser
665	225,4	Etwas plastische, kreidige Masse in „freiem“ Wasser
402	132,6	Weißes, trockenes, zerreibliches Pulver in „freiem“ Wasser
235	66,8	Weißer Flocken in „freiem“ Wasser
344	89,1	Weißer, harte Flocken in „freiem“ Wasser
482	125,8	Weißer Flocken in „freiem“ Wasser
173	64,8	Etwas brüchiger, bei höheren Temp. teigige Masse
346	106,8	Trockene, flockige Masse
32	8,9	Glänzender, harte, bei höherer Temperatur plast. Flocken
359	170,1	Weißer Flocken
242	90,3	Weißes, trockenes Pulver
122	40,2	Harte, weißer, bei höherer Temperatur plastische Masse

nicht einwandfrei.

Abkühlen teilweise zu transparenten Gelen, z. B. gesättigte Lösungen von Calcium- und Aluminiumstearat in heißem Petroleum: teilweise entstehen Pasten, wie z. B. bei den in Petroleum gelösten Eisen-, Kupfer-, Zink- und Bleioleaten und -stearaten. Aus verdünnten Lösungen der genannten Oleate und Stearate in Petroleum scheiden sich die Metallseifen beim Erkalten in Form flockiger Niederschläge aus<sup>35)</sup>.

Eingehende Untersuchungen über die Quellbarkeit des Aluminiumpalmitates stammen von *E. Markowicz*<sup>36)</sup>. Die untersuchte Verbindung bestand aus dem gefällten technischen, zweifach basischen Palmitat der ungefähren Zusammensetzung  $C_{15}H_{31}COO \cdot Al \cdot (OH)_2$  mit einem Aluminiumgehalt von ca. 9% (theoretisch 8,5%), ca. 2% wasserlöslichen Verunreinigungen, in der Hauptsache Natriumsulfat, und 1—2% Wasser. *Markowicz* stellte fest, daß je nach der Art der Dispersionsmittel Pasten oder Gele entstehen. Aliphatische Kohlenwasserstoffe bilden mit dem Aluminiumpalmitat weiche, streichbare, undurchsichtige Pasten, deren Eigenschaften (Festigkeit, Flüssigkeitsaufnahme, Helligkeit) zum Teil

von dem Siedepunkt des Quellungsmittels abhängen. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen durchsichtige, elastische, stark quellende Gele, deren Viscosität sich mit der Zeit bis zu einem Grenzwert ändert. Terpenkohlenwasserstoffe schließlich ergeben ebenfalls durchsichtige bis durchscheinende Gele, die aber weniger elastisch und mehr fließend und fadenziehend sind; sie zeigen außerdem gewisse Alterungserscheinungen. Mit Wasser quillt das Aluminiumpalmitat überhaupt nicht, da es nicht einmal benetzt wird. Auch ein 10proz. Zusatz von Alkohol zum Wasser oder reiner Alkohol ruft keine Quellung hervor. Ebensowenig quillt das Palmitat in Methylhexalin, Aceton und Anilin. In dem hochmolekularen Leinöl findet auch keine Quellung, sondern nur eine Verteilung statt. Die Quellung in Paraffinöl ist gleichfalls sehr gering. Schlecht ist sie in Amyl- und Butylacetat, gut in Benzol, Toluol, Xylol, besonders stark in Chlorkohlenwasserstoffen wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Chloroform usw. Interessant ist die Beobachtung, daß ein geringer Zusatz von Alkohol die Quellbarkeit in Terpentinöl stark erhöht. Auf Grund seiner weiteren Untersuchungen hat *Markowicz*<sup>37)</sup> die bei der Quellung auftretenden Phasen folgendermaßen eingeteilt:

1. Undurchsichtige Pasten, deren Quellung ausgesprochen begrenzt ist.
2. Durchsichtige Pasten, optisch homogene Massen mit einheitlichem Brechungsindex bei Quellkörper und Lösungsmittel; beim Ausstreichen wird die Körnung sichtbar.
3. Salben, unelastische Massen, bei denen eine Körnung nicht mehr vorhanden ist.
4. Durchsichtige, elastische Gele, kolloidaler Dispersion.
5. Undurchsichtige, elastische Gele, die durch Erwärmen von Pasten entstehen, wobei einzelne Teilchen der Paste nicht umgewandelt in der Gelmasse eingebettet liegen.
6. Durchsichtige, zähflüssige Gele mit anschließender, stärkerer Lösung, die bereits die Erscheinung des Fließens hervorruft.
7. Durch Ausscheidung kleinster Teilchen undurchsichtige, zähflüssige Gele.
8. Sole, Gebilde, die bei gewöhnlicher Temperatur gerade noch tropfbar sind.

Die Quellbarkeit der Metallseifen ist technisch von großer Bedeutung; die Lack- und Schmierölindustrie insbesondere machen von ihr ausgiebigen Gebrauch.

### Darstellung der Metallseifen.

Zur Darstellung der Metallseifen sind theoretisch vier Möglichkeiten vorhanden:

1. Einwirkung von Säure auf Metall.
2. Direkte Salzbildung aus Base und Säure.
3. Verseifen von Fetten und Ölen mit dem betreffenden Metalloxyd oder -hydroxyd.
4. Doppelte Umsetzung.

Die Einwirkung von Säure auf Metall hat als Darstellungsmethode keine Bedeutung; wohl aber wirkt diese Bildungsmöglichkeit oft in der Praxis störend, wenn sich aus dem Metall der Apparatur und den Fettsäuren Seifen bilden bzw. das Metall unter Seifenbildung von der Fettsäure angegriffen wird. Das ist auch möglich, wenn Fettsäuredämpfe auf unedle Metalle bei Gegenwart von Sauerstoff einwirken.

Eine direkte Salzbildung findet statt, wenn man eine Fettsäure, wie z. B. Ölsäure, mit frisch gefällten Metallhydroxyden erwärmt. Man verwendet hierbei einen ganz geringen Überschuß der Base, die man der erhitzten Säure nach und nach zugibt. Man kann auf diese Weise vorteilhaft die Seifen des Zinks, Kupfers, Cadmiums, Aluminiums u. a. m. herstellen. Der Vorteil dieser Darstellungsweise besteht darin, daß die Metallseife gleich frei von fremden Salzen erhalten wird, der Nachteil darin, daß häufig etwas mehr Metalloxyd bzw. -hydroxyd, als den stöchiometrischen Verhältnissen entspricht, angewandt werden muß, um eine möglichst vollständige Bindung der Säure zu erreichen.

In ähnlicher Weise lassen sich die Metallseifen auch aus Neutralfetten erhalten, nur ist es notwendig, in diesem Falle höher zu erhitzen, um eine restlose Verseifung zu erzielen. Im allgemeinen reicht eine Temperatur von etwa 135—160° C aus. Das abgespaltene Glycerin läßt sich durch wiederholtes Durchkneten mit Wasser entfernen.

Das wichtigste Verfahren ist das durch doppelte Umsetzung. Ausgangsmaterial sind die Alkali-, auch Ammoniumseifen, aus deren wässriger, alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung die Metallseife durch Zusatz einer Lösung des betreffenden Metallsalzes ausgefällt wird. Vielfach verfährt man für technische Zwecke so, daß man eine Seifenlösung zum Sieden bringt und mit einer kochenden Metallsalzlösung fällt. Als Fällungsgefäße werden solche aus Eisen, dann aber auch vorzugsweise hölzerne benutzt, die häufig innen verbleit sind. Dann sammelt man die Metallseife auf einem Leinentuch, streicht sie auf emaillierte Platten und trocknet zuerst bei 40°, dann bei 60° C<sup>38</sup>).

Um chemisch-reine Seifen zu erhalten, arbeiten *Whitemore* und *Lauro*<sup>17)</sup> in wässrig-alkoholischer Lösung unter Verwendung der Metallacetate bzw. -nitrate und der Alkalisalze der Fettsäuren. Sie lösen molekulare Mengen Fettsäure, neutralisieren sorgfältig mit Alkali und versetzen nach Zugabe von etwas Wasser mit etwa 2—5% des Metallsalzes mehr, als der theoretischen Menge entspricht. Als Beispiel geben sie folgende Vorschrift:

2 g Fettsäure, genau abgewogen, werden in ca. 25 ccm 95proz. Äthylalkohol gelöst und mit  $\frac{n}{5}$ -Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator genau neutralisiert. Dann wird die Hauptmenge des Alkohols abgedampft und die zurückbleibende Lösung mit Wasser auf 150 ccm aufgefüllt. Eine evtl. Hydrolyse wird durch Zusatz von Alkohol

beseitigt, wodurch gleichzeitig die Bildung von sauren Seifen (vgl. S. 53) verhindert wird. Die Metallsalze im Überschuß von 2—5% werden für sich in 30 ccm Wasser gelöst und langsam unter dauerndem Rühren der Alkaliseifenlösung zugesetzt. Diese Arbeitsweise ist vorteilhafter als umgekehrt, die Zugabe der Alkaliseife zu der Metallsalzlösung. Die Metallseifen fallen sofort aus. Die Reaktion wird im allgemeinen bei 60° C durchgeführt; die beiden Lösungen werden vor dem Vermischen auf diese Temperatur gebracht. Man läßt den Niederschlag etwa eine Stunde ruhig stehen und filtriert dann durch ein Faltenfilter. Darauf wird mehrere Male mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, wodurch die Wasser- und Fettsäurereste entfernt werden. Schließlich wird mit kaltem Äther nachgewaschen, um das nachherige Trocknen zu erleichtern. Schwierigkeiten hierbei macht nur das Filtrieren. Mit der Filtration über einen Büchner-Trichter unter Verwendung einer Saugpumpe und mit Zentrifugieren hat man im allgemeinen keine guten Erfahrungen gemacht; im ersteren Falle wird der Trichter bald verstopft, im letzteren erhält man eine harte, schwer bearbeitbare Masse. Am besten gelingt das Filtrieren durch ein Faltenfilter. Die so erhaltenen Niederschläge werden auf dem ausgebreiteten Filter bei 45° C getrocknet; bei Seifen, die unterhalb 45° C schmelzen oder weich werden oder, wie die Oleate, sich an der Luft leicht oxydieren, wird das Trocknen im Vakuum oder Exsiccator bei Raumtemperatur vorgenommen. Auf diese Weise wurden die chemisch-reinen Silber-, Quecksilber-, Zink-, Blei-, Nickel-, Kupferseifen der Olein-, Stearin-, Palmitin-, Eruca- und Laurinsäure erhalten.

G. B. Neave<sup>39)</sup> hat die Bleiseifen u. a. der Capryl-, Nonyl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure dargestellt, indem er die reinen Säuren mit Ammoniak neutralisierte und durch Zusatz einer gesättigten Lösung von Bleiacetat fällte. Dann filtrierte er, wusch aus und kristallisierte aus Alkohol um.

In der Technik sieht man vielfach von dem Verfahren der doppelten Umsetzung ab, weil es zu teuer ist und das Auswaschen großer Mengen teils flockiger, teils klebriger Massen auf Schwierigkeiten stoßen würde. Eine Ausnahme kann man bei pulverförmig ausfallenden Seifen machen wie den Palmitaten, Stearaten und Resinaten. Diese Niederschläge durchspült man am besten in Filterpressen mit Siebplatten unter einem Druck von 3—4 Atmosphären mit Wasser, was je nach der Festigkeit, mit der das gefällte Gut die adsorbierten Salze festhält, mehr oder weniger lange Zeit in Anspruch nimmt. Im Durchschnitt dürften ca. 20 Minuten genügen. Auf diese Weise gelingt es, den größten Teil der Elektrolyte auszuwaschen. Der zurückbleibende Rest schwankt in weiten Grenzen etwa zwischen 0,3—7,0%, kann aber noch höher steigen. Das ist besonders bei den schmierig sich zusammenballenden Seifen, wie z. B. denen der Öl-, Leinöl-, Holzölsäure u. a. m. der Fall, die

zusammengeschmolzen werden. Der Grad der Verunreinigung hängt in solchen Fällen naturgemäß von der Verdünnung ab und ist in den angegebenen Grenzen im allgemeinen größer als der bei pulverförmigen, in der Filterpresse ausgewaschenen Seifen. Gewöhnlich ist für die Praxis eine 100proz. Reinheit nicht erforderlich, ebenso wie häufig auf absolute Wasserfreiheit kein allzu großer Wert gelegt wird. Es gelangen deshalb zahlreiche Metallseifen direkt als Pasten in den Handel.

Manche Seifen enthalten nur sehr geringe Mengen Wasser, etwa 0,2%, andere erheblich mehr, weil es häufig sehr schwer und riskant ist, das ganze Wasser zu entfernen. Das ist z. B. bei den Kupfer- und Quecksilberseifen der Fall, bei denen sich, wenn man die Entwässerung zu weit treibt, leicht Kupferoxyd bzw. metallisches Quecksilber abscheidet. Gerade derartige Seifenpasten enthalten deshalb größere Wassermengen von ca. 5—15%. Im Laboratorium ist es aber auch gelungen, ganz wasserfreies Kupfer- und Quecksilberoleat bzw. -linoleat herzustellen.

---

## II. Spezieller Teil.

### Die einzelnen Metallseifen.

Die Metallseifen bilden flüssige (Zinnoleat), pastenartige (Bleilinoat) bis harte, spröde Massen (Cadmiumstearat) mit allen dazwischenliegenden Konsistenzen. Die festen technischen Produkte sind gewöhnlich amorph, die chemisch-reinen sind zum großen Teil in krystallisiertem Zustande erhalten worden. Ihre Farbe hängt sowohl von der der Base, als der der Säure ab. So sind die Kupferseifen grün bis blau, die Eisenseifen rotbraun; die Cadmiumseife der gelbbraunen Ölsäure ist dunkelbraun, die der farblosen Stearinsäure weiß.

Zur Herstellung der für die Praxis benötigten Metallseifen wurden und werden zum überwiegenden Teil auch heute noch die Metallverbindungen der in der Natur vorkommenden Fette, Öle und Harze benutzt. Die so erhaltenen Seifen sind also keine chemischen Individuen, sondern Gemenge von Salzen verschiedener Säuren. Mit dem steigenden Verbrauch und dem zunehmenden Interesse ist man aber auch dazu übergegangen, Seifen der einzelnen isolierten Fettsäuren darzustellen. Im allgemeinen handelt es sich hierbei auch nur um technisch-reine Körper, wie z. B. bei der Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure u. a. m., die auch immer noch von geringen Mengen anderer Säuren begleitet sind. Die daraus hergestellten Seifen weisen charakteristische Eigenschaften auf, die sie für bestimmte Zwecke besonders geeignet machen. Daneben aber kennt man auch noch eine große Anzahl von Metallseifen, zu deren Herstellung definierte, chemisch-reine, oft weniger bekannte Säuren das Ausgangsmaterial bilden. Die meisten dieser Verbindungen beanspruchen vorläufig nur wissenschaftlich-theoretisches Interesse; sie sind im nachstehenden deshalb nur kurz mit aufgeführt. Einzelheiten, hauptsächlich bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Konstanten, sind aus der angegebenen Literatur ersichtlich.

### Aluminiumseifen.

Die Darstellung erfolgt am einfachsten durch Fällen einer Alkali-seifenlösung mit einer solchen von Aluminiumsulfat. Auch die direkte Darstellung aus Fettsäure und Aluminiumhydroxyd ist möglich. Es ist hierbei aber zu bedenken, daß das Aluminium infolge seines amphoteren Charakters schwächere basische Eigenschaften besitzt als z. B. Eisen-, Kupfer- und Zinkoxyd, weswegen die Neigung zur Bildung fettsaurer

Tonerde geringer ist und erst beim Kochen eintritt. Wie fast alle Metallseifen, ist auch die Aluminiumseife in Wasser unlöslich, löst sich aber in vielen organischen Mitteln, u. a. in Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw. Das ist die Ursache, weswegen bei der Fettextraktion Tonerdeseifen in das Fett gelangen können. Auf ähnliche Gründe ist ihr häufiges Vorkommen in Transformatorenölen zurückzuführen, deren Eigenschaften dadurch geschädigt werden. Auch für das Kochen und Waschen in Aluminiumgefäßen ist die Bildung von fettsaurer Tonerde von einer gewissen Bedeutung. Die Oberflächenspannung der Aluminiumseifen gegen Wasser ist, wie bei vielen anderen Metallseifen dieser Gruppe, eine Eigentümlichkeit, von der man in der Imprägniertechnik Gebrauch macht. Von sonstigen Eigenschaften der Aluminiumseifen wird bei den einzelnen Salzen die Rede sein.

Zur Darstellung des Palmitates  $(C_{16}H_{31}O_2)_3Al$  verseift man Palmölfettsäure mit Alkali und fällt die kochende Seifenlösung mit einer wässrigen Lösung von Aluminiumsulfat. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen entweder bei mäßiger Wärme getrocknet („technisch gefällte Seife“) oder aber bis zum Schmelzen erhitzt („geschmolzene Seife“). Das Handelsprodukt enthält immer gewisse Mengen von ölsaurem Aluminium, aus Palmkernöl gewonnene Präparate noch Laurat und Myristinat. Es stellt in gefälligem Zustande ein weißes bis gelblichweißes, manchmal etwas stückiges Pulver dar, das sich in Benzin, Terpentinöl und Mineralölen löst. In manchen Lösungsmitteln, z. B. in den genannten, ferner in fetten Ölen quillt es auf. Eine 5proz. Lösung von basischem Aluminiumpalmitat genügt, um Benzin bis zur Beseitigung des Fließvermögens einzudicken. Es vermag, ebenso wie das noch zu besprechende Oleat, basische Farbstoffe zu fixieren. Seine emulgierenden Eigenschaften sind erheblich. Es findet Anwendung in der Kerzenfabrikation, in der Imprägniertechnik und bei der Herstellung verschiedener chemischer Produkte. So ist z. B. ein Präparat beschrieben, das aus 60 Teilen Paraffin, 20 Teilen Aluminiumpalmitat, 10—15 Teilen gelbem Wachs, Leinölfirnis und 6—15 Teilen Terpentin besteht und zum Wasserfestmachen von Geweben dient<sup>40)</sup>.

Von besonderer Bedeutung ist das Palmitat für die Lack- und Firnisindustrie. Seine Anwendung verdankt es der obenerwähnten Eigenschaft, in gewissen Lösungsmitteln und fetten Ölen zu quellen und dadurch die Viscosität der Lösung zu erhöhen. Die mit Aluminiumpalmitat versetzten Lacke erzeugen, je nach der angewandten Menge Palmitat, eine halbmatte oder ganz matte Oberfläche des Lackfilms. Sie eignen sich besonders gut als Grundierfirnisse, geben eine ähnliche Oberfläche wie bei der ölfreien Grundierung und bedeuten, da sie weniger in Holz eindringen als Öle an sich, außerdem eine Materialersparnis<sup>41)</sup>. Auf Basis dieses kolloidalen Quellkörpers sind eine Reihe von Präparaten

für Grundierungszwecke hergestellt<sup>42</sup>). Man hat in neuerer Zeit andere fettsaure Aluminiumverbindungen auf ihre Mattierungswirkung, verdickenden und wasserabstoßenden Eigenschaften untersucht, so daß man heute in der Lage ist, für jeden Sonderzweck die geeigneten Verbindungen auszuwählen, z. B. einen möglichst großen Matteffekt zu erreichen, ohne den Verlauf des Lackes zu vermindern und die Glattheit der Oberfläche zu beeinträchtigen. Die Bildung von grießlichen Partikelchen und anderen Verdickungserscheinungen liegt übrigens nicht nur bei den Mattpasten selbst, sondern auch bei den angewandten Bindemitteln<sup>43</sup>. Das wasserfreie Salz allein ergibt, in Terpentinöl gelöst, einen hitzebeständigen, matten, lackähnlichen Überzug.

In der Schmierölindustrie dient das Palmitat zur künstlichen Verdickung weniger viscoser Öle. Vor anderen Verdickungsmitteln zeichnet es sich dadurch aus, daß die mit ihm versetzten Öle auch bei höheren Temperaturen zum großen Teil ihre Viscosität behalten. Streichfertige Farben setzen sich bei Gegenwart des Palmitats nur langsam ab. In Pulverform trockenem Zement zugesetzt, verbessert es dessen wasserabweisende Eigenschaften. Anwendung findet es ferner als Porenfüller für poröses Holz- und Mauerwerk, zur Herstellung von Sparfirnissen und Spargrundfarben und schließlich als Mittel, um das Durchschlagen von Tapetenfarben zu verhindern.

Das Stearat kann ebenso wie das Palmitat durch Fällen oder Schmelzen gewonnen werden. Es löst sich u. a. in Benzin, Solventnaphtha und Tetrachlorkohlenstoff, ferner in heißem Leinöl, Terpentinöl und Petroleum klar auf. Aus verdünnten Petroleumlösungen scheidet es sich in Form von Flocken aus. Heiße, konzentrierte Petroleumlösungen erstarren, wie beim Oleat, in der Kälte zu durchscheinenden Gelen. Das Aluminiumstearat unterscheidet sich hierdurch von den Stearaten und Oleaten des Eisens, Kupfers, Zinks, Bleis und Chroms, die unter gleichen Bedingungen pastenartige Konsistenz annehmen. Wie das Palmitat, ist es in einigen Lösungsmitteln kolloidal quellbar. Seine Gelierfähigkeit ist für seine technische Verwendung von besonderer Bedeutung. Über die Prüfung hierauf vgl. III. Analytischen Teil, S. 70.

Das Stearat absorbiert, wie das Palmitat, gleichfalls Farbstoffe basischen Charakters. In angeriebenen Farbstoffen wirkt es auf die Grenzflächenspannung sowohl erhöhend als erniedrigend. Geringe Mengen der Seife entstehen schon bei der Berührung von Fetten mit Aluminium, die deshalb leicht bei der Fettextraktion in die Fette gelangen können. Die Technik verwendet es in gleicher Weise wie das Palmitat. In der Hauptsache dient es zur Verdickung von Ölen, denen man unter Erwärmen und Rühren ca. 5—10% beimischt. Es besitzt gegenüber den sonst hierfür in der Schmiermitteltechnik gebräuchlichen Kalkseifen einige Vorzüge. Vor allem binden aluminiumstearathaltige

Schmierfette ca. 6% mehr Öl, wodurch ihre Schmierfähigkeit erhöht wird. Ferner bleibt die feste Phase und die Homogenität auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen erhalten, im Gegensatz zu anderen Verdickungsmitteln, bei denen beim Erhitzen Trennung in die Bestandteile und Verflüssigung eintritt<sup>44</sup>).

Eine Lösung von Aluminiumstearat in Tetrachlorkohlenstoff wird zum Imprägnieren von Geweben benutzt<sup>45</sup>). Auch Lösungen in Benzin oder Solventnaphtha lassen sich in gleicher Weise verwenden. Als Zusatz zu Paraffin, Stearin und anderen Kerzengrundlagen dient es, ähnlich wie das Bleistearat, zur Härtung und Verhinderung des Tropfens. Es hat ferner die bemerkenswerte Eigenschaft, die Benetzbarkeit von Pigmenten herabzusetzen. Gibt man es, in Benzin gelöst, den Pigmenten zu, so wird deren Ölbedarf stark vermindert. Die nachstehende Tabelle 13 zeigt den Ölbedarf einzelner Pigmente vor und nach der Behandlung mit Stearatlösung<sup>46</sup>):

Tabelle 13.

	Verbrauchte ccm Leinöl	
	vorher	nachher
Orangemennige . . . . .	11,0	8,0
Chromgelb . . . . .	11,0	10,0
Bleiweiß . . . . .	13,0	11,5
Blanc fixe . . . . .	16,0	15,0
Kreide . . . . .	17,5	14,0
Zinkweiß. . . . .	18,8	12,5
Lithopon, hochprozentig. . . . .	22,5	15,1
Zinkchromat (gelb) . . . . .	29,0	21,0
Chromgrün . . . . .	30,0	21,5
Lampenruß . . . . .	111,0	85,0

Diese Angaben decken sich mit den Feststellungen Dr. *Kamps*<sup>47</sup>), nach denen die Anreibbarkeit von Zinkweiß durch geringe Mengen von Metallseifen verbessert und gleichzeitig der Ölbedarf heruntergedrückt wird (Tabelle 14).

Tabelle 14.

Mit 2%	Schüttvolumen ccm	Ölbedarf in % nach <i>Wolff</i> bestimmt
Al-Stearat . . . . .	91	11,66
Zn-Palmitat . . . . .	88	11,55
Cu-Linoleat . . . . .	87	10,12
Zn-Oleat . . . . .	84	11,04
Zn-Stearat . . . . .	74	11,09
Zinkweiß, unbehandelt . . . . .	246	19,06

Die Metallseifen wirken hier wie Schutzkolloide bzw. wie Flotationsmittel bei der Erzaufbereitung.

Die Anwesenheit von Aluminiumstearat hat beim Zinkweiß noch eine Nebenwirkung insofern, als nach amerikanischen Arbeiten die Anreibung flüssig erhalten wird, während im Gegensatz dazu beim Sulfatbleiweiß eine geringe, beim Carbonatbleiweiß eine sehr erhebliche Verdickung zu beobachten ist. Auch das Titanox verdickt nach diesen Versuchen sehr wesentlich mit Aluminiumstearat<sup>46) 48) 49) 50)</sup>.

Die Fähigkeit, Schwebekörper am Absetzen zu verhindern, hat Veranlassung gegeben, das Aluminiumstearat an Stelle von Kalk zur Streckung bzw. Verdünnung von Schweinfurter Grün bei der Moskitobekämpfung zu verwenden. Das mit Aluminiumstearat gemischte feine Pulver von Schweinfurter Grün hält sich länger auf der Oberfläche von Sümpfen und Tümpeln, weil die Schwimmeigenschaften des Giftes derartig verbessert werden, daß es 5—6 Tage dauert, bis sich wieder Moskitolarven nachweisen lassen<sup>51)</sup>.

Aus ähnlichen Gründen gibt man auch dem Firnis oder Lack 1—2% Aluminiumstearat zu, um ein Absetzen der Farbpigmente zu verhindern. Gleichzeitig wird dadurch eine Mattierung des Lackfilmes bewirkt. Es wird deshalb als Mattierungsmittel in der Lackindustrie angewandt. Ein hierfür brauchbares Präparat erhält man aus 25 g Aluminiumstearat und 100 g Rohbenzin. Man teigt zunächst das Stearat mit etwas Benzin an, gibt nach und nach den Rest zu und erhitzt schließlich, bis ein gleichmäßiges Gelee entstanden ist. Für Mattierungszwecke genügen hiervon im allgemeinen ca. 5 Vol.-%. Hand in Hand mit der Mattierung geht eine erhöhte Wasserfestigkeit des Filmes, der auf die wasserabweisenden Eigenschaften des Stearates zurückzuführen ist<sup>52)</sup>.

Um Textilien wasserbeständig zu imprägnieren, kann man das Aluminiummontanceresat benutzen. Man erhält es, wenn man Montanwachs mit Alkali verseift und die Seife mit Aluminiumverbindungen behandelt.

Das chemisch-reine Aluminiumoleat hat die Zusammensetzung  $(C_{18}H_{33}O_2)_3Al$ . Es ist in Alkohol unlöslich<sup>53)</sup>, schwer löslich in heißem Äther und Petroläther, löslich in Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentin, Schwefelkohlenstoff usw. Das technische Produkt wird gewonnen, indem man eine verdünnte wässrige Lösung von 28,4 Teilen Natriumoleat mit einer eben solchen von 15,6 Teilen Kalialaun umsetzt. So dargestellt, besitzt die Seife gallertartige Beschaffenheit. Nach dem Trocknen bei 100° C entspricht ihre Zusammensetzung ungefähr der theoretischen. Sie stellt so ein braunes, etwas klebriges Produkt dar. Man kann sie auch in trockener Pulverform aus Alaun und alkoholischer Ölsäurelösung erhalten.

Konzentrierte Lösungen in heißem Petroleum erstarren beim Erkalten wie das Stearat zu durchsichtigen Gallerten. Mit basischen Farbstoffen entstehen unter Komplexbildung Lacke.

Die ausgedehnteste Verwendung hat das Aluminiumoleat in der Imprägniertechnik gefunden, besonders in der Textilindustrie. Seine wasserabweisenden Eigenschaften ermöglichen es, Textilien wasserfest zu machen, ohne, wie das bei anderen Imprägnierungsmitteln der Fall ist, die Poren der Gewebe zu verstopfen. Man imprägniert entweder, indem man mit dem fertigen Oleat, das in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff od. dgl. gelöst ist, das Gewebe tränkt, oder aber, indem man die Metallseife in Form einer Emulsion benutzt. Hierfür gibt es eine große Menge Vorschriften. Folgendes „Einbadverfahren“ wird von *Lange*<sup>54)</sup> angegeben: 100 l 10grädiges ameisensaures Aluminium wird bei 30—40° C mit der entsprechenden Menge einer ebenso warmen Fettemulsion, die aus 300 g Rinder- oder Hammeltalg, 25 g Olein, 150 ccm Lauge (5 Teile Wasser und 1 Teil 45grädige Kalilauge) und 225 ccm Wasser besteht, verrührt. Nach dem Tränken muß scharf getrocknet werden. Nach einem anderen Verfahren<sup>55)</sup> appretiert man Gespinste oder Gewebe in einem Bad, das Wasser, Olein, Aluminiumoxyd, Appretur- oder Füllmittel, nichteintrocknende neutrale Fettkörper oder schwere Mineralöle enthält, worauf bei höherer Temperatur getrocknet wird. Noch ein anderes Verfahren besteht darin, die Metallseife direkt auf der Faser zu erzeugen, indem man nacheinander das Gewebe zuerst in eine Lösung von ameisensaurer oder essigsaurer Tonerde, dann in eine solche von Natriumoleat taucht. Die ameisensauren bzw. essigsauen Salze sind mehr zu empfehlen als die der Sulfate, da sich daraus Glaubersalz bildet, das die Wasserfestigkeit der Imprägnierung beeinträchtigt<sup>56)</sup>.

In ähnlicher Weise lassen sich auch poröse Steine imprägnieren, um sie wetterfester zu machen. Man tränkt z. B., um Kunststeine und Fassaden zu festigen, das lufttrockene Material mit einer alkoholischen Lösung von ölsaurem Kali und darauf mit Tonerdeacetatlösung<sup>57)</sup>. Auf demselben Prinzip beruht das Wasserdichtmachen von Papier und Pappe.

Die Löslichkeit der fettsauren Tonerde in Mineralölen wird zum Verdicken leichtflüssiger Erdöle benutzt und hat darum für die Schmierölindustrie eine besondere Bedeutung. Hierüber wird noch bei den ähnlich wirkenden Kalkseifen (vgl. S. 40) einiges zu sagen sein. Schließlich sei noch erwähnt, daß sich auch bei der „sauren Beize“ von Baumwollgeweben, d. h. bei der Fixierung basischer Farbstoffe und Tonerde mit Olein, voraussichtlich eine Metallseife bildet, die als komplexen Bestandteil den Farbstoff enthält.

Das Aluminiumlinoleat stellt eine braune, durchsichtige Masse dar, die hauptsächlich als Mattierungsmittel für Lacke Verwendung findet. Außerdem benutzt man sie in der Steindruckfarbenindustrie, neben Magnesiumlinoleat, zum Transportieren und Verhindern des Tonens.

Das Ausgangsmaterial für das Aluminiumresinat ist fast ausschließlich das Kolophonium. Zur Herstellung verseift man z. B.

50 Teile Kolophonium mit 7,5 Teilen Ätznatron (77proz.) in 80 Teilen Wasser. Die klare Harzseifenlösung wird mit einer solchen von Aluminiumsulfat gefällt. In fetten Ölen und einigen organischen Lösungsmitteln ist es quellbar; unlöslich ist es in Alkohol und wässrigen Alkalien. In Lösung zersetzt es sich leicht unter Abscheidung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>58</sup>).

Größere, in Haufen gelagerte Mengen des feingepulverten Resinates neigen zur Selbstentzündung. Die Ursachen dieser Erscheinung sind noch nicht bekannt<sup>59</sup>).

Das Resinat kann ebenso wie z. B. das Palmitat zur Herstellung von Mattlacken verwandt werden. Man hat übrigens in neuerer Zeit auch Verbindungen des Aluminiums mit Kopalharzsäuren hergestellt, indem man gefällte Tonerde mit Lacken zusammenrührte, die stark säurehaltige Kopale, wie z. B. Manilakopal, enthielten. Die so entstandene manokopalsäure Tonerde quillt in dem Lack auf und ergibt einen harten Anstrich von mattem Glanz, der allerdings nicht den Luster der mit Wachsen erzeugten Mattlacke besitzt<sup>58</sup>).

Eine Lösung des gefällten Resinates in Benzol oder Xylol bildet die Grundlage für schnelltrocknende Tiefdruckfarben und billige Luftlacke und wird ferner als Bindemittel für Broncefarnen benutzt.

Über das Aluminiumnaphthenat macht *Naphtali*<sup>13</sup>) ausführliche Angaben. Danach gewinnt man es durch doppelte Umsetzung einer Lösung von Alkalinaphthenat mit Aluminiumsulfat. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Petroläther oder Benzin und destilliert nach dem Entwässern mit wasserfreiem Natriumsulfat das Lösungsmittel ab, das von der Seife ziemlich stark zurückgehalten wird. Man erhält auf diese Weise eine gelblich-braune, gummiartige, amorphe Substanz, die alkalische Eigenschaften aufweist, und deren einzelne Teile nach und nach ineinander fließen. Sie löst sich u. a. in Mineralölen und organischen Reagenzien (vgl. S. 8). Sehr geringe Mengen, in Benzin oder Benzol gelöst, erhöhen deren Viscosität und bringen sie sogar zum Gelieren. Aus Benzinlösungen läßt sie sich in gequollener Form ausfällen.

Tabelle 15.

Temperatur der Viscosität	Zylinderöl	Bei 270° C polymerisiertes Sonnenblumenöl		Ricinusöl
		mit Al-Naphthenat	ohne Al-Naphthenat	
30°	—	—	37,0	53,0
40°	64,0	60,0	22,0	31,0
55°	25,0	28,0	12,0	14,0
70°	14,0	17,0	7,5	7,0
85°	8,0	11,0	4,9	4,2
95°	5,5	8,0	3,9	3,2
110°	—	5,4	3,3	2,2

Bemerkenswert ist eine Eigenschaft des Naphthenats, auf die *Stadnikoff*<sup>60)</sup> gemeinsam mit *Generosow* und *Iwanowsky* aufmerksam macht. Erhitzt man danach Sonnenblumenöl mit 1—2% des Aluminiumnaphthenats bis zu 25 Stunden auf 270° C, so nimmt die Viscosität in außerordentlichem Maße zu, ohne bei noch höheren Temperaturen in annähernd gleichem Maße abzunehmen, wie das bei anderen Fetten und Ölen, einschließlich des Ricinusöles, der Fall ist (Tabelle 15).

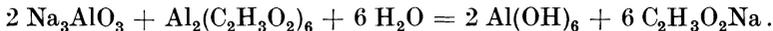
Gelöst in organischen Agenzien, findet das Aluminiumnaphthenat hauptsächlich in der Lack- und Firnisindustrie Anwendung. Das hierzu benutzte Präparat wird nach *Naphtali*<sup>13)</sup> dadurch gewonnen, daß man die Aluminiumnaphthenate höherer Naphthensäuren auf 240—260° C erhitzt, wobei Zersetzung eintritt; die nunmehr dünnflüssigen Lösungen geben mit Solventnaphtha und anderen organischen Lösungsmitteln Sikkative, die den aus Leinöl, Harz und Olein hergestellten gleichwertig sein sollen. Ein Gemisch aus 80 Teilen Aluminiumnaphthenatfirnis mit 20 Teilen Harzester soll sich zur Herstellung von Emaillelacken eignen.

Aus einer Lösung in mit 95proz. Alkohol versetztem Petroläther hinterbleibt nach dem Abdestillieren bei 55—60° C eine milchweiße Gallerte, die zu einer durchsichtigen, gelatineartigen, brüchigen Substanz eintrocknet. Gewisse Aluminiumnaphthenate quellen in Terpentinöl auf und erlangen dadurch kautschukartige Eigenschaften. Ein ähnliches Produkt entsteht, wenn man Aluminium- und Chromnaphthenat auf ca. 170° C erhitzt; die so erhaltene Masse löst sich in den üblichen Mitteln für Gummi, mit denen sie hochviscose Lösungen gibt, die an Stelle von Kautschuklösungen verwandt werden können<sup>61)</sup>. Bringt man Aluminium- und Chromnaphthenat, das ganz oder teilweise durch Erhitzen auf über 200° C zersetzt ist, mit einem Aluminiumchromnaphthenat zusammen, das durch Erhitzen auf 160° C nur entwässert wurde, so bilden sich Produkte von den Eigenschaften des Linoleumzementes, die sich leicht auf Linoleum, Linkrusta, Kunstleder u. dgl. verarbeiten lassen<sup>62)</sup>. Ebenfalls einen Lederersatz erhält man, wenn man 50 Teile Aluminium-Magnesium-Naphthenat und 100 Teile einer 15proz. Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat mit 15 Teilen Naphthensäure-Glycerinester und 40 Teilen Seesand, Haaren und Fasern durcharbeitet und dann das Lösungsmittel verdunstet<sup>63)</sup>. Durch Niederschlagen von Aluminiumnaphthenat auf Papier oder Cellulose kann man eine Leimung erzielen, die etwa der Resinatleimung entspricht<sup>64)</sup>.

Das Aluminiumsulforicinat wird aus Türkischrotöl gewonnen und dient als Beizmittel in der Alizarinfärberei. Weniger geeignet sind die entsprechenden, aus Oliven-, Rüb-, Cocosöl, Tran und Harz erhaltenen Verbindungen. Eine Ausnahme macht das Aluminiumsulfoleat. Die gefällte und sorgfältig ausgewaschene neutrale Seife verbindet sich mit dem Farbstoff, der seinerseits mit der Tonerde einen Lack bildet. Die

Verbindung wird durch einfaches Dämpfen auf der Textilfaser fixiert. Deshalb benutzt *Scheurer*<sup>71)</sup> das Aluminiumsulfoleat als Beize für Dampffarben<sup>72)</sup>.

Andere Aluminiumseifen bilden den wesentlichsten Bestandteil zahlreicher technischer Präparate. Versuche, mit Tonerdegel gefällte Alkaliseifen als Waschmittel zu verwenden, haben keinen Erfolg gehabt; dagegen haben sie sich für gewisse Putz- und Polierzwecke als brauchbar erwiesen<sup>65) 66)</sup>. Ein Ersatz für Lycopodium mit Hilfe von Tonerdesoife wird folgendermaßen hergestellt: Man tränkt Korkmehl in einem Bade von 25 kg Tonerdesulfat und behandelt dann mit einer Lösung von 25 kg Kernseife in 500 l Wasser. Der bei wiederholtem Trocknen entstehende Niederschlag von fettsaurer Tonerde macht das Korkmehl gegen Wasser adhäsionsfrei. Das Produkt wird als Modellpuder in der Gießerei gebraucht<sup>68)</sup>. *Jarry*<sup>38)</sup> empfiehlt Tonerdesoifen zum Tränken von Eisenbahnschwellen. Zum Imprägnieren von Kunstseide verwendet man die Lösung einer Aluminiumseife, die auf drei Äquivalente Aluminium höchstens zwei Äquivalente Fettsäure enthält<sup>69)</sup>. Durch eine derartige Behandlung soll der Glanz der Kunstseide erhalten bleiben und ihre Weichheit zunehmen, ohne daß die Festigkeit geschädigt wird; außerdem bleibt die Ausrüstung beständig gegen Wäsche. Für die Imprägnierung von Geweben ganz allgemein wird folgendes Verfahren von *Chevallot* und *Girres*<sup>70)</sup> angegeben: Man tränkt nacheinander zuerst in je einem Bad von Natriumaluminat und Seife, dann in einem solchen von essigsaurer Tonerde; nach jedem Bad wird getrocknet. Es scheidet sich hierbei neben Aluminiumseife noch Aluminiumhydroxyd ab:



Eine aus Talg hergestellte Aluminiumseife findet für Druckzwecke Verwendung.

### Antimonseifen.

Von den Antimonseifen ist ein saures Oleat beschrieben. Man erhält es, wenn man Antimonoxyd mit konzentrierter Kalilauge und überschüssiger Ölsäure verkocht. Sie soll sich zum Imprägnieren von Wollstoffen gegen Mottenfraß eignen<sup>73)</sup>. Ob es sich hierbei tatsächlich um eine definierte Verbindung handelt, dürfte zweifelhaft sein.

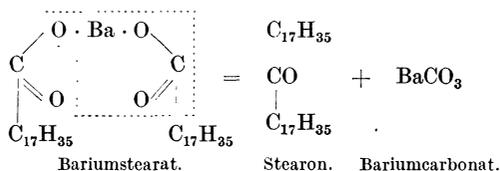
### Arsenseifen.

Noch fraglicher ist die Existenz von Arsenseifen. Bei arsenhaltigen Fettsalben, wie sie für kosmetische Zwecke verwandt, und die häufig als Arsenseifen angesprochen werden, dürfte es sich im Hinblick auf den mehr sauren als basischen Charakter des Arsens wohl nur um Gemische handeln. Auch durch Fällen von Alkaliarseniten mit Alkaliseifen

dürften kaum Arsenseifen entstehen. Man hat zwar durch Fällen einer alkalischen Arsenlösung mit Natriumnaphthenat eine sog. Arsenseife hergestellt, die, ähnlich wie die Kupferseifen, als giftiges Pigment Anstrichmassen von Schiffsböden beigemischt wird<sup>74</sup>); es wird aber bezweifelt, daß es sich hierbei tatsächlich um naphthensaures Arsen handelt.

### Bariumseifen.

Die Darstellung der Bariumseifen erfolgt am besten durch doppelte Umsetzung einer Alkaliseifenlösung mit einem löslichen Bariumsalz, wie z. B. Bariumchlorid. Sie zeichnen sich vielfach durch gute Krystallisationsfähigkeit aus und können deshalb zur Reindarstellung einzelner Fettsäuren benutzt werden. In der organischen Synthese spielen sie eine Rolle bei der Herstellung der Ketone, die durch trockene Destillation fettsaurer Barytsalze (mit Ausnahme derjenigen der Ameisensäure, aus welchen Aldehyd entsteht) erhalten werden:



In ähnlicher Weise kann man auch gemischte Ketone herstellen. Anstatt der Bariumsalze lassen sich auch die Calciumsalze verwenden, jedoch eignen sich die Bariumverbindungen besser, da ihre Neigung zur Bildung des Carbonats eine größere ist. Sonst haben die Bariumseifen eine technische Bedeutung bisher kaum erlangt, doch ist die Möglichkeit einer zukünftigen Verwendung in der Schädlingsbekämpfung gegeben.

Das Bariumcaprylat läßt sich aus dem Cocosfett gewinnen, da die Caprylsäure ein wesentlicher Bestandteil dieses ist. Man verseift das Fett, gibt Schwefelsäure hinzu und destilliert. Die zwischen 220° und 240° C übergangende Fraktion wird zur Darstellung der Barytseife benutzt, die durch Umkrystallisieren, bei dem der capronsaurer Baryt in Lösung bleibt, rein erhalten wird. Die Verbindung besitzt die theoretische Zusammensetzung  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ba}$  und besteht aus weißen Blättchen<sup>75</sup>), von denen sich 0,6192 Teile in 100 Teilen Wasser von 20° C lösen<sup>76</sup>). In viel heißem Alkohol ist die Seife ebenfalls löslich. *Raper*<sup>77</sup>) hat auch ein amorphes Isomeres beschrieben, das sich in heißem Wasser weniger als in kaltem löst. Die Löslichkeit des normalen pelargon-sauren Baryts  $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Ba}$  ist bereits eine wesentlich geringere als die des Caprylats insofern, als es auch von siedendem Wasser nur schwer aufgenommen wird<sup>78</sup>). In reinem Zustande besteht es aus weißen Blätt-

chen<sup>79</sup>). Noch geringer ist die Löslichkeit des normalen Bariumcaprinats  $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ba$ , das sich auch von kochendem Wasser nur mit Hilfe eines Kunstgriffes in Lösung bringen läßt, da es in trockenem Zustande von Wasser kaum benetzt wird. Befeuchtet man es aber mit etwas Alkohol, so wird es von siedendem Wasser etwas gelöst und kann aus dieser Lösung umkrystallisiert werden. Kalter Alkohol selbst löst nur schwer<sup>80</sup>). Bekannt ist ferner die sehr schwer lösliche Bariumseife der Undecylsäure. Das Bariumlaurat  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ba$  krystallisiert in weißen Blättchen<sup>81</sup>), von denen sich bei  $15^\circ C$  nur noch 0,054, bei Siedetemperatur 0,098 Teile in 1000 Wasser lösen. Bis  $260^\circ C$  sind die Krystalle unschmelzbar<sup>82</sup>). Wie die anorganischen Bariumsalze emantiert auch das Bariumlaurat; seine Gitterfestigkeit ist aber außerordentlich klein, so daß es seine Emanation bereits bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig abgibt<sup>83</sup>). Die Bariumseife der Tridecylsäure läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls rein in Form weißer Blättchen der Zusammensetzung  $(C_{13}H_{25}O_2)_2Ba$  erhalten<sup>84</sup>). Das durch doppelte Umsetzung und Umkrystallisieren dargestellte myristinsäure Barium  $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$  ist ein weißes Krystallpulver, das sich in Wasser und Alkohol nur noch sehr wenig löst<sup>85</sup>). *Flatau* und *Labbé*<sup>86</sup>) haben aus indischem Geraniumöl noch ein Isomeres gleicher Zusammensetzung gewonnen. Die Bariumseife der Pentadecylsäuren  $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$  sind u. a. von *Krafft*<sup>87</sup>), *Le Sueur*<sup>88</sup>), *Chuit*<sup>89</sup>) und *Liebermann* und *Bergami*<sup>90</sup>) beschrieben; sie sind im allgemeinen den entsprechenden Calciumseifen sehr ähnlich.

Das reine Bariumpalmitat  $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$  erhält man, wenn man eine heiße Lösung von Ammoniumpalmitat in Alkohol mit einer ebenfalls heißen Lösung von Bariumchlorid fällt. Die Seife scheidet sich dann in Form eines perlmutterglänzenden, mikrokrystallinischen Pulvers aus, das sich beim Schmelzen zersetzt. In Wasser ist es praktisch unlöslich. Ein Isomeres ist in Form ganz feiner Nadeln bekannt. Bezüglich seiner Emanationsfähigkeit gilt das beim Laurat Gesagte. Das margarinsäure Barium  $(C_{17}H_{33}O_2)_2Ba$  bildet weiße Krystalle<sup>92</sup>), aus denen durch trockene Destillation mit Bariumacetat das Hexadecylmethylketon  $C_{16}H_{33} \cdot CO \cdot CH_3$  entsteht. Das Bariumstearat, äußerlich dem Calciumstearat sehr ähnlich, stellt ein weißes, krystallinisches Pulver der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$  dar, das auch in siedendem Alkohol unlöslich ist<sup>93</sup>). Man erhält es durch Fällung einer heißen alkoholischen Lösung von Ammoniumstearat mit Bariumchlorid, ferner durch Fällen der in Alkohol gelösten, freien Stearinsäure mit Bariumacetat. Von Isomeren ist noch eine nadelförmige<sup>94</sup>) und eine amorphe, in Petroläther leicht lösliche Verbindung bekannt.

Von sonstigen Bariumseifen der höheren gesättigten Monocarbonsäuren seien noch folgende erwähnt  $(C_{19}H_{37}O_2)_2Ba$ , nur spurenweise in

kochendem Alkohol löslich; das arachinsäure Barium ( $C_{20}H_{39}O_2$ )<sub>2</sub>Ba, ein weißes Krystallpulver, das ebenfalls nur schwer in kochendem Alkohol löslich ist<sup>95</sup>); der behensäure Baryt ( $C_{22}H_{43}O_2$ )<sub>2</sub>Ba<sup>96</sup>); das cerotinsäure Barium ( $C_{26}H_{51}O_2$ )<sub>2</sub>Ba<sup>97</sup>); das Salz der Psyllostearylsäure ( $C_{33}H_{65}O_2$ )<sub>2</sub>Ba.

Von Bariumseifen der ungesättigten Säuren vom Typus  $C_nH_{2n-2}O_2$  kennt man mehrere Verbindungen der Formel ( $C_8H_{13}O_2$ )<sub>2</sub>Ba<sup>98</sup>). Die Seife ( $C_9H_{15}O_2$ )<sub>2</sub>Ba löst sich in heißem Alkohol, krystallisiert aber daraus beim Erkalten nicht wieder aus<sup>99</sup>); aus den isomeren Säuren sind krystallwasserhaltige Seifen der Zusammensetzung ( $C_9H_{15}O_2$ )<sub>2</sub>Ba ·  $1\frac{1}{2}H_2O$  als Blättchen und ( $C_9H_{15}O_2$ )<sub>2</sub>Ba ·  $H_2O$  dargestellt worden. ( $C_{10}H_{17}O_2$ )<sub>2</sub>Ba bildet nadelförmige Krystalle; eine andere Modifikation ist von *Höhnel*<sup>100</sup>) erhalten worden. ( $C_{11}H_{19}O_2$ )<sub>2</sub>Ba krystallisiert in flachen Nadeln oder Blättchen<sup>101</sup>). ( $C_{14}H_{25}O_2$ )<sub>2</sub>Ba ist amorph. ( $C_{15}H_{27}O_2$ )<sub>2</sub>Ba wurde von *Carius*<sup>102</sup>) beschrieben. Seifen der Formel ( $C_{16}H_{29}O_2$ )<sub>2</sub>Ba sind drei bekannt; die eine, das Salz der Hypogäasäure, bildet einen körnigen Niederschlag<sup>103</sup>).

Wichtiger als diese Seifen sind die folgenden, die sich von den Säuren der Formel  $C_{18}H_{34}O_2$  ableiten. Hierzu gehören die Bariumsalze der Öl-, Isoöl- und Elaidinsäure ( $C_{18}H_{33}O_2$ )<sub>2</sub>Ba; außer diesen finden sich noch zwei weitere in der Literatur<sup>104</sup>). Das Oleat gewinnt man durch Fällen eines Alkaliolcats mit Bariumchloridlösung. Es bildet ein krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich, in kaltem und siedendem Alkohol schwer löslich<sup>105</sup>) und noch schwerer löslich in heißem Benzol ist. Die Löslichkeit kann aber erheblich gesteigert werden, wenn man der heißen Benzollösung ca. 5% 95proz. Alkohol oder aber eine geringe Menge Wasser zusetzt. Aus der so erhaltenen Lösung krystallisiert beim Abkühlen das Oleat fast quantitativ aus; gelöst bleiben bei 11° C nur 0,015%, bei 17,5° C 0,023% der Seife<sup>106</sup>). Bei 100° C sintert es, ohne zu schmelzen, zusammen. Das technische Produkt findet als Ratten- und Mäusegift Anwendung. Über eine Seife ( $C_{19}H_{35}O_2$ )<sub>2</sub>Ba berichtet *Scherling*<sup>107</sup>). Das Bariumerucat ( $C_{22}H_{41}O_2$ )<sub>2</sub> fällt aus viel Alkohol in warzenförmigen Gebilden aus<sup>108</sup>). Daneben kennt man das isomere Isoerucat<sup>109</sup>) und das Brassidat gleicher Zusammensetzung.

Von Seifen stärker ungesättigter Säuren seien genannt: ( $C_8H_{11}O_2$ )<sub>2</sub>Ba ·  $H_2O$ , die bei 100° C ihr Krystallwasser verliert, und ihr Isomeres, das mit zwei Molen Wasser krystallisiert<sup>110</sup>); ( $C_{10}H_{15}O_2$ )<sub>2</sub>Ba, aus der Geraniumsäure dargestellt<sup>111</sup>); ( $C_{11}H_{17}O_2$ )<sub>2</sub>Ba; ( $C_{16}H_{27}O_2$ )<sub>2</sub>Ba, das Salz der Myristolsäure, das sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisieren läßt; der stearolsäure Baryt ( $C_{18}H_{31}O_2$ )<sub>2</sub>Ba<sup>112</sup>), der durch Doppelzersetzung entsteht und ebenfalls aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden kann; das gleich zusammengesetzte Linoleat ist ein in Alkohol und Äther löslicher Körper<sup>113</sup>); von der Behenolsäure ist die

Verbindung  $(C_{22}H_{39}O_2)_2Ba$  bekannt<sup>114</sup>). — Das isansaure Barium  $(C_{14}H_{19}O_2)_2Ba$  ist ein unbeständiger, aus heißem Chloroform in mikroskopischen Krystallen ausfallender Körper.

Das Bariumricinoleat unterscheidet sich von den Barytsalzen der höheren Fettsäuren durch seine leichte Löslichkeit in heißem Alkohol. Aus dieser Lösung wird es in Form von Krystallen der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$  erhalten.

Von definierten Naphthenaten ist das der Methyl-1-cyclopentan-carbonsäure-2,  $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$ , bekannt. Es krystallisiert aus heißen, wässrigen Lösungen in glänzenden Blättchen, die beim Erkalten zu einem zähen Sirup zerfließen, beim Trocknen auf dem Wasserbade aber wieder fest werden<sup>13</sup>). Das Bariumsalz der Heptanaphthencarbonsäure ist gegen Kohlensäure beständig<sup>115</sup>). Das gewöhnliche Naphthenat, wie es aus der technischen Naphthensäure gewonnen wird, hat honigartige Konsistenz<sup>116</sup>). *Teikichi Yamada*<sup>117</sup>) hat Oxydationsversuche von Transformatorenölen bei Gegenwart von Bariumnaphthenat (und von anderen Metallnaphthenaten wie Al, Hg, Cd, Sr, Cr, Fe,  $UO_2$ , Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ce, Ag, Sn, Pb) ausgeführt und die Veränderungen bezüglich Viscosität, Farbe, Säuregehalt und Bildung von Niederschlägen festgestellt.

### Bleiseifen.

Die Bleiseifen zählen zu den am längsten bekannten; das Oleat ist bereits von dem griechischen Arzt *Dioskorides* beschrieben und wurde von ihm als äußerlich anzuwendendes Heilmittel benutzt. Viel größer ist aber heute die Bedeutung der Bleiseifen, insbesondere der harz- und leinölsauren, als Trockenstoff. Sie haben den Anstoß zu einer eingehenden Untersuchung der Bleiseifen überhaupt gegeben und ihnen neue Anwendungsgebiete erschlossen, so als Katalysatoren bei der Asphaltlacktrocknung, der Teerhärtung und bei der Katalyse organischer Reaktionen.

Ihre Herstellung erfolgt auf dem gewöhnlichen Wege durch doppelte Umsetzung; die harzsauren Verbindungen können ebenfalls durch Fällung gewonnen werden, aber auch durch Zusammenschmelzen von Bleiglatte mit Kolophonium. Genaueres hierüber findet sich bei den betreffenden Seifen.

Das Bleicaprylat entspricht in reinem Zustande der Zusammensetzung  $(C_8H_{15}O_2)_2Pb$  und besteht aus Blättchen, die sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $83,5^\circ C$  bis  $84,5^\circ C$ . Bemerkenswert ist, daß sich schon dieses Salz einer verhältnismäßig niedrigmolekularen Säure nicht mehr in heißem Wasser löst<sup>118</sup>). Das Laurat  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Pb$  stellt ein weißes, sich weich anfühlendes Pulver körniger Beschaffenheit dar. Es schmilzt bei  $106^\circ C$

zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer bröckligen, leicht pulverisierbaren Masse erstarrt<sup>17)</sup>. Man kann es auch kristallisiert in Form weißer Nadeln erhalten, die schon bei 101° C schmelzen<sup>119)</sup>; *Heintz*<sup>120)</sup> gibt den Schmelzpunkt mit 110°—120° C an. Der Körper ist in Wasser von 15° C unlöslich; bei Siedetemperatur lösen sich in 1000 Teilen Wasser 0,011 Teile Laurat<sup>27)</sup>. Die Seife der Myristinsäure  $(C_{14}H_{27}O_2)_2Pb$  ist ein amorphes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol nur äußerst schwer löst<sup>120)</sup>. Von der Lactarsäure  $C_{15}H_{30}O_2$  hat man eine saure Verbindung hergestellt, die aus Alkohol in Form dünner Blättchen vom Schmelzpunkt 114° C gewonnen wird<sup>89)</sup>.

Das „technisch gefällte“ Bleipalmitat erhält man, indem man Palmölfettsäure mit Alkali verseift und die kochende Seifenlösung mit einer wässrigen Lösung von Bleinitrat fällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Durch Zusammenschmelzen bekommt man das „technisch geschmolzene“ Palmitat. Beide Handelsprodukte enthalten fast stets geringe Mengen Oleat. Reines, gefälltes Palmitat  $(C_{16}H_{31}O_2)_2Pb$  ist kristallin und auch als kreidiges Pulver erhalten worden, das sich zwischen den Fingern talkartig anfühlt. Es schmilzt bei 112° C<sup>121)</sup>, nach anderen Angaben bei 113° C<sup>17)</sup>, zu einer opaleszierenden Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer brüchigen, glasartigen Masse erstarrt<sup>122)</sup>. Es löst sich in Benzin, Terpentin und Mineralölen und dient vielfach als Appretur-, seltener als Verdickungsmittel bei der Herstellung konsistenter Fette (Galenaöle). Neben dem normalen Palmitat ist auch noch eine Verbindung  $(C_{16}H_{31}O_2)_4Pb$  vom Schmelzpunkt 88—91° C bekannt, die man erhält, wenn man 1 Mol Bleitetraacetat mit 4 Molen Palmitinsäure im Vakuum auf dem Wasserbade erhitzt<sup>123)</sup>. Das Bleistearat wird durch Fällen einer heißen alkoholischen Alkalistearatlösung mit Bleiacetat oder -nitrat hergestellt und ist ein amorphes, kreideweißes Pulver der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{35}O_2)_2Pb$ <sup>124)</sup>, das sich wie das Palmitat talkartig anfühlt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 115° C, nach einer anderen Angabe<sup>125)</sup> bei 125° C. Es schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder fest wird und dann eine weiße, bröcklige und undurchsichtige Masse darstellt. Von Wasser wird es infolge seiner wasserabweisenden Eigenschaften nicht benetzt. In kochendem Alkohol und Äther ist es sehr schwer löslich<sup>126)</sup>; dagegen löst es sich in heißem Terpentinöl leicht auf. Es wird u. a. zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln benutzt, wie man sie z. B. durch Umsetzung von Bleiarseniat mit Natriumstearat erhält. Es bildet sich hierbei stearinsaures Blei und das die Pflanzen stark ätzende Natriumarseniat<sup>127)</sup>. Auch als Trockenstoff in der Wachstuchfabrikation, ferner in der Kerzenindustrie und als Härtemittel für Palmfett findet es Anwendung. Außer der normalen Verbindung existieren noch zwei isomere Seifen<sup>27)</sup>; ferner ist auch, wie beim Palmitat, eine Tetraverbindung

$(C_{18}H_{35}O_2)_4Pb$  bekannt, die in analoger Weise wie das Tetrapalmitat erhalten wird<sup>128</sup>). Es bildet eine weiße, sich fettig anfühlende Krystallmasse.

Von der Behensäure ist die Bleiseife  $(C_{22}H_{43}O_2)_2Pb$  untersucht<sup>129</sup>). Das Bleilignocerinat gewinnt man, indem man Buchenteer mit der vierfachen Menge Aceton rührt und schüttelt und die sich dabei abscheidenden, gelblich schillernden Blättchen nach dem Zentrifugieren in Alkohol löst und mit Bleiacetat fällt. Durch Auswaschen des Niederschlages mit Äther erhält man die reine Seife  $(C_{24}H_{47}O_2)_2Pb$ , aus der man durch Zersetzen mit Salzsäure die freie Lignocerinsäure gewinnen kann. Über die Löslichkeit des lignocerinsäuren Bleies vergleiche *Hell* und *Hermanns*<sup>130</sup>). Das dem Lignocerinat isomer zusammengesetzte Bleicarnaubal löst sich leicht in siedendem Eisessig und Toluol<sup>131</sup>). Es schmilzt zwischen 110° und 111° C. Das hyänasaure Blei  $(C_{25}H_{49}O_2)_2Pb$  krystallisiert aus absolutem kochendem Alkohol in Nadelform. Die Bleiseife der Cerotinsäure  $(C_{26}H_{51}O_2)_2Pb$  ist ein weißer, in Alkohol und Äther unlöslicher Körper<sup>132</sup>). Das melissinsaure Blei wird aus Toluol in Nadeln erhalten<sup>133</sup>).

Von den Seifen ungesättigter Säuren ist bereits die in Nadeln kristallisierende Verbindung  $(C_9H_{15}O_2)_2Pb \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$  nur sehr schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löslich. Zu nennen ist ferner noch die von *Carius*<sup>102</sup>) beschriebene Seife  $(C_{15}H_{27}O_2)_2Pb$ .

Von größerer Wichtigkeit ist das Bleioleat. Es wird durch Erhitzen von Ölsäure mit überschüssiger Bleiglätte oder durch Fällen von Alkaliöleat mit einem löslichen Bleisalz erhalten. In reinem Zustande stellt es ein weißes Pulver der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$  dar, das bei ca. 80° C zu einem gelben Öl zusammenschmilzt<sup>134</sup>). Es löst sich in Äther und Petroläther, wenig in Alkohol<sup>135</sup>). Man stellt daraus über das Bariumsalz reine Ölsäure her. Das im Handel befindliche technische Produkt hat eine weiße bis gelblich-weiße Farbe und besteht aus einem stückigen Pulver, das deutlich nach Fett riecht und bereits bei ca. 50° C zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Es wird in der Lack- und Firnisindustrie, oft als Doppelöleat mit Zink, verwandt, ist der Hauptbestandteil des Bleipflasters und dient ferner zur wasserfesten Faserimprägnierung.

Eine ausgedehntere Anwendung scheint es in neuerer Zeit als Verdickungsmittel in der Schmierölfabrikation gefunden zu haben. Man nahm früher an, daß ein Zusatz von Metallseifen zu Schmierfetten schädlich wirkt, daß durch die fortdauernde Reibung Verharzung stattfindet und dadurch die Metallteile angegriffen werden. Mit der Frage des Einflusses von Metallseifen auf Transformatorenöle haben sich insbesondere *v. d. Heyden* und *Typke*<sup>136</sup>) beschäftigt. Heute weiß man, daß diese Befürchtungen nicht zutreffen, sondern daß im Gegenteil

durch entstehende dünne Fettschichten die Oberflächenspannung zwischen Schmierfett und Metall vermindert und dadurch eine gleichmäßigere Verteilung des Schmiermittels erreicht wird. Infolgedessen werden schon seit längerer Zeit fettsaures Calcium und Aluminium den Staufferfetten, Zylinderölen u. a. m. zugesetzt. Eine noch bessere Wirkung wird dem Bleioleat zugeschrieben, das besonders zur Herstellung von Schmierfetten für hochbelastete Getriebe und Lager benutzt wird. Die Belastungsgrenze wird dadurch stark erhöht. Zu fordern ist, daß das Bleioleat kein Bleioxyd und kein metallisches Blei enthält<sup>137</sup>). — Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang noch die von der Ölsäure sich ableitende, mehr basische Verbindung  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb \cdot 2 PbO$ , ein in Alkohol und Äther unlöslicher, körniger Niederschlag<sup>53</sup>).

Die Bleiseife der Elaidinsäure hat dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Oleat und ist ebenfalls in Alkohol schwer löslich, unterscheidet sich aber von dem Oleat durch ihre schwerere Löslichkeit in Äther. Außerdem sind noch zwei weitere Isomere bekannt<sup>138</sup>). Das Bleierucat  $(C_{22}H_{41}O_2)_2Pb$  stellt man aus der entsprechenden Alkali-seife und Bleiacetat dar. Es bildet ein weißes, körniges Pulver, das bei 100° C zu einer teigartigen Masse zusammenschmilzt. Beim Erkalten wird es wachsartig. In kaltem Alkohol, Benzol, Aceton und Äther ist es schwer löslich, etwas besser in heißem Alkohol, leicht in heißem Äther und noch leichter in heißem Benzol<sup>139</sup>); ferner in allen Fettlösungsmitteln mit höherem Siedepunkt. Es dient zur Reindarstellung der Erucasäure aus Rübölfettsäuren, aus denen sie über das Blei- und Magnesiumsalz gewonnen wird. Auch das isomere Brassidat ist in warmem Äther sehr schwer löslich.

Im Gegensatz dazu und überhaupt im Gegensatz zu den Bleiseifen der gesättigten und einfach-ungesättigten Fettsäuren ist das Bleilinoleat  $(C_{18}H_{31}O_2)_2Pb$  in siedendem Äther löslich. Es kann deshalb zur Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren dienen. Untersuchungen hierüber sind von *Baugham* und *Jamieson*<sup>140</sup>) angestellt. Das Bleilinoleat ist neben dem noch zu besprechenden Bleiresinat die technisch wichtigste Bleiseife. Genau wie bei anderen Metallseifen auch, ist je nach der Darstellung zwischen geschmolzenem und gefälltem Bleilinoleat zu unterscheiden. Im Handel befinden sich auch pastenförmige Produkte. Das gefällte Präparat erhält man durch Verseifen von Leinöl mit Natronlauge und Fällen mit Bleisalzlösung. Ferner bildet es sich schon durch Schütteln des Leinöles mit ca. 8% Bleiacetat im Sonnenlicht; aus dem Gemisch kann man es durch Absaugen und nachfolgendes Entölen als gelbliches Produkt gewinnen. Das nach dieser Methode hergestellte Präparat stellt ein besonders gutes Sikkativ dar. Das geschmolzene Linoleat erhält man durch Kochen von Leinölfettsäure mit Bleioxyd oder durch Erhitzen von Leinöl mit ca. 10% Bleiglätte und so

viel Wasser, wie zur Abspaltung des Glycerins erforderlich ist. Es befindet sich im Handel in Form gelber Stücke, die stets etwas klebrig bleiben, an der Luft nachhärten und sich nach und nach dunkler färben. Besonders dunkel sind die mit Mennige hergestellten Präparate, da sie Oxysäuren enthalten; die bei niedriger Temperatur gewonnenen zeichnen sich durch eine hellere Farbe aus<sup>58</sup>). In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß nach einer Arbeit von *Charisius* und *Kindscher* die Reaktion zwischen der handelsüblichen Mennige und Leinöl viel stärker ist als die zwischen hochdispenser Mennige oder Bleiweiß. Danach scheint es, als ob die Reaktionsfähigkeit der hochdispersen Mennige sehr von ihrer Zusammensetzung abhängt<sup>46</sup>). Die gefällten Bleilinoleate sind etwas heller gefärbt als die geschmolzenen und ihr Bleigehalt etwas geringer. Nach den Normen der Vereinigung Deutscher Trockenstoff-Fabrikanten soll die gefällte Seife 31—32%, die geschmolzene 31—34% Blei enthalten. Der Bleigehalt der pastenförmigen Produkte schwankt und liegt im Durchschnitt bei etwa 25%. Alle diese Linoleate dienen zur Herstellung von Firnissen, insbesondere von Lithographenfirnis und Ofenlacken, da sie höhere Temperaturen vertragen. Sie finden ferner Anwendung bei der Herstellung von Linoleum, Wachstuch und Kunstleder und, in Verbindung mit etwas Kobaltlinoleat, als Trockner für Fußbodenlacke. Der Vorteil der Bleilinoleate und der Bleisikkative überhaupt liegt in der schnellen Anfangstrocknung und in der Härte, die sie dem Film verleihen. Ganz besonders wichtig sind die im Handel befindlichen Doppellinoleate des Bleies und Mangans, da deren Trockenwirkung größer ist als die jeder einzelnen Seife allein. Die meisten unter Phantasienamen im Handel befindlichen Sikkative bestehen aus Blei-Mangan-Linoleaten verschiedenster Zusammensetzung, häufig gemischt mit Blei-Mangan-Resinaten. Eine besondere Anwendung hat das Bleilinoleat, neben dem Kupferlinoleat, zur Imprägnierung von Fischernetzen gefunden. Nach der in Deutschland üblichen Methode wird das Netz oder auch das Garn zunächst mit Catechu oder heißer Lohbrühe im Vakuum getränkt, passiert darauf ein Bleisalzbad, um den Gerbstoff auf der Faser zu fixieren, wird dann getrocknet und schließlich mit Leinöl getränkt, dessen Überschuß abgequetscht wird. Durch langsames Trocknen, zuerst bei 60° C, dann in kühlen Räumen, bildet sich Bleiseife, die die Netze wasserfest macht<sup>141</sup>). In ähnlicher Weise kann man auch Segeltuch (-schläuche, -decken) imprägnieren, indem man das mit Gerbstoff vorbehandelte Material mit Leinölfirnis (10 l Leinöl und 130 g Bleiglätte) trinkt, dem man zur Erhöhung der Geschmeidigkeit evtl. noch etwas Wachs beimischt<sup>142</sup>). — Die Linolensäure bildet eine in Äther leicht lösliche Bleiseife. Die Bleiverbindung und andere Metallsalze der im Tran vorkommenden, stark ungesättigten Clupadononsäure  $C_{22}H_{34}O_2$  hat *Tsujimoto*<sup>143</sup>) beschrieben.

Eine besondere technische Bedeutung besitzt das Bleitungat. Man erhält es durch Fällen von verseiftem Holzöl mit Bleiacetat<sup>144</sup>). Auch durch Schmelzen läßt es sich herstellen, indem man 100 Gewichtsteile freier Holzölsäuren auf 150° C erhitzt und nach und nach mit 30 Teilen Bleimennige bzw. 35 Teilen Bleicarbonat versetzt. Löst man die Schmelze nach dem Abkühlen in einem geeigneten Mittel, wie z. B. in 200 Teilen Schwerbenzin, so scheidet sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen das Bleitungat als weicher, voluminöser Niederschlag aus, der aber dunkler ist als das gefällte Produkt<sup>145</sup>). Die Handelsware besteht aus lehmgelben, harzartigen, zerreiblichen Stücken. Sie ist im allgemeinen schwerer löslich als die entsprechende leinöl- und harzsaure Verbindung. Benutzt wird sie in neuerer Zeit als Trockenmittel<sup>58</sup>), häufig in Verbindung mit Mangantungat, außerdem aber auch für Imprägnierungszwecke. Z. B. lassen sich Papierhülsen in der Weise imprägnieren, daß man sie mit einer Mischung aus chinesischem Holzöl, Manganresinat und Bleioxyd, die nach Erhitzen auf 220° C mit Kohlenstofftetrachlorid und etwas Holzöl verdünnt ist, tränkt<sup>146</sup>). Das Bleiperillat kommt als gelbe Paste in den Handel. Es wird wie das Tungat verwandt, sowohl für sich allein, als auch zusammen mit dem Manganperillat. In Leinöl löst es sich bei 240° C bis zu 1,5%<sup>58</sup>). Von Oxyverbindungen ist das Bleiricinoleat  $(C_{18}H_{33}O_3)_2Pb$  zu nennen, das sich durch große Löslichkeit in Äther auszeichnet.

Die handelsüblichen Bleiresinate sind Gemenge von Bleiseifen der in dem Kolophonium enthaltenen Abietin- und Pimarsäure. Die wichtigere von ihnen, die Abietinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ , kann durch Extraktion des Kolophoniums mit heißem Alkohol in Form von Blättchen gewonnen werden<sup>147</sup>). Hieraus haben *Wolff* und *Dorn*<sup>148</sup>) das neutrale Salz  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$  und die saure Verbindung  $(C_{20}H_{29}O_2)_4Pb$  in fast molekularem Verhältnis durch Fällung hergestellt. In der Wärme entsteht zuerst wie beim Calcium (vgl. S. 41) das neutrale Salz, das leicht noch ein Mol PbO aufnimmt und damit die basische Verbindung  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb \cdot PbO$  bildet. Es ist das ein graugelbes, leichtes Pulver, das sich beim Schmelzen unter Dunkelfärbung und Abscheidung von metallischem Blei zersetzt, eine Erscheinung, die man bei der Herstellung von Bleipflastern öfter beobachten kann. In Kolophonium ist es in erheblicher Menge löslich, dagegen schwer oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, wie z. B. Xylol. Bemerkenswert ist, daß durch die Gegenwart freier Harzsäure seine Beständigkeit erhöht wird, eine Eigenschaft, die sich analog bei den Quecksilberacetaten wiederfindet. Das technische Resinat kommt, wie das Linoleat, als geschmolzenes und gefälltes Produkt im Handel vor. Das erstere erhält man, wenn man z. B. 100 Gewichtsteile Harz durch Schmelzen verflüssigt und unter dauerndem Rühren, um ein Festbrennen zu vermeiden, 30 Teile feingemahlene Bleiglätte

einträgt. Wenn alles Blei gebunden ist, läßt man etwas abkühlen, füllt in Fässer und läßt völlig erkalten. Zur Herstellung des gefälltten Produktes wird folgende Vorschrift angegeben<sup>58)</sup>: 200 kg Kolophonium werden in bekannter Weise mit 320 kg Wasser und 30 kg 77proz. Ätznatron verseift. Ferner löst man 200 kg Bleiacetat oder die entsprechende Menge Bleinitrat in 840 kg Wasser von 100° C. Diese Lösung gießt man langsam unter Rühren in die ca. 50—60° C warme Harzseifenlösung. Die als feines Pulver ausfallende Bleiseife wird abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Arbeitet man in der Siedehitze, so fällt die Alkalseife in Form mehr oder weniger zusammenhängender Massen aus, die sich nach dem Erkalten leicht zerkleinern lassen. Beide Produkte, das geschmolzene und das gefällte, lösen sich bei 160—180° C in Ölen (Leinöl, Terpentinöl) auf, das geschmolzene etwas leichter als das gefällte. Sie werden als Trockenstoffe in der Lack- und Firnisindustrie benutzt; ihre Trocknungsfähigkeit reicht aber nicht an die der entsprechenden Manganverbindungen heran, weshalb das Bleiresinat gewöhnlich zusammen mit dem noch zu besprechenden Manganresinat verwandt wird. Für die Herstellung derartiger Doppelresinate wird folgende Vorschrift angegeben<sup>149)</sup>: 10 Gewichtsteile mangansaures Blei werden mit Öl zur Paste angerieben und in kleinen Portionen in 100 Teile auf 220° C erhitztes Harz eingetragen. Hierauf wird die Temperatur auf 270° C gesteigert. Nach einer anderen Vorschrift werden 100 Teile helles Harz geschmolzen und bei 220° C mit 2,5 Teilen calciniertem Bleiacetat und 5 Teilen Manganborat versetzt. Das auf diesem Wege erhaltene Präparat zeichnet sich durch besondere Helligkeit aus. Noch ein anderer Ansatz besteht aus 100 Teilen Harz E oder F, 9 Teilen Bleiglätte, 3 Teilen Manganoxydhydrat und 1,5 Teilen Calciumoxydhydrat. Man schmelzt das Harz, erhitzt es auf 220° C und trägt dann unter Rühren portionsweise zuerst die Glätte und dann das Manganoxydhydrat ein. Hierbei steigert man die Temperatur nach und nach auf ca. 250° C. Zum Schluß wird das Calciumoxydhydrat zugegeben und die Temperatur so lange auf 250° C gehalten, bis sich alles klar gelöst hat. Der Bleigehalt aller dieser Präparate wechselte früher stark, je nach der Art der Darstellung, wie überhaupt die Metallgehalte derselben Trockenstoffe verschiedener Hersteller sehr voneinander abwichen. Eine vergleichende Zusammenstellung von Analysen ist von *Hebler* in der „Farben-Zeitung“ veröffentlicht<sup>150)</sup>. Nach dem ersten Normenblatt der Vereinigung deutscher Trockenstoff-Fabrikanten soll das geschmolzene Bleiresinat 11,0—12,0% Pb, das gefällte 22,0—23,0% Pb enthalten. Für das geschmolzene Blei-Manganresinat werden 4,5—5,5% Pb und 1,0—1,5% Mn vorgeschrieben, für das gefällte 12,0—12,5% Pb und 2,5—3,0% Mn. Die Blei-Manganresinate haben infolge ihres Mangan-gehaltes die Eigenschaft, nachzudunkeln. Für bestimmte Zwecke zieht

man deshalb die Blei-Zinkresinate vor, die ähnliche Trockenwirkung besitzen wie die entsprechenden Manganverbindungen. Man hat auch versucht, Resinate durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Manganverbindungen mit anderen Harzen wie Manila- oder Kongokopal unter Zusatz von etwas Leinöl mit darauffolgendem Trocknen und Mahlen darzustellen. Derartige Seifen waren eine Zeitlang als Kutschenlacke beliebt, haben sich aber als zu teuer erwiesen. Außerdem sind sie in den üblichen Lösungsmitteln nur teilweise löslich, weshalb die Fabrikation in den meisten Betrieben eingestellt ist<sup>151</sup>).

Das Bleiresinat hat wie andere Metallresinate auch die Eigenschaft, basische Anilinfarbstoffe zu adsorbieren und damit die sog. Resinatfarben zu bilden. Zu ihrer Herstellung kocht man z. B. 100 Teile Kolophonium mit 10 Teilen Natron (96proz.), 33 Teilen Krystallsoda und 1000 Teilen Wasser eine Stunde lang und fügt dann kaltes Wasser zu, so daß die Temperatur der Lösung auf 50° C sinkt. Zu dieser Seife setzt man ca. 5—15%, berechnet auf die angewandte Harzmenge, der filtrierten Lösung eines basischen Anilinfarbstoffes wie Fuchsin, Methylviolett, Brillantgrün u. a. m. Darauf fällt man unter dauerndem Rühren nach und nach mit der verdünnten, wässerigen Lösung von Bleiacetat (bzw. eines anderen Metallresinates), bis die Fällung vollständig ist. Der Niederschlag wird abgepreßt und getrocknet<sup>152</sup>). Derartige Resinatfarben sind in Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Terpentinöl, Wachs, Leinölfirnis usw.<sup>72</sup>). Sie dienen zur Herstellung von Metallresinatfirnissen, ferner, oft unter Beimischung einer Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff, zur Verzierung glänzender Metalloberflächen, von Holz, Leder, Glas u. a. m.<sup>153</sup> Auch keramische Farben (Lüsterfarben) lassen sich aus dem Bleiresinat herstellen. Der Bleilüster ist, ähnlich wie der Zink- und Aluminiumlüster, farblos<sup>154</sup>). Weiteres über Lüsterfarben siehe unter Wismutresinat S. 63.

Die Neigung des Bleis zur Bildung von Bleinaphthenat ist eine verhältnismäßig große. Schon metallisches Blei wird von Naphthensäure angegriffen, wobei Bleinaphthenat entsteht. Wenn man nach *Cohen* eine aus rumänischem Marinetreiböl erhaltene und in Benzin gelöste Naphthensäure mit Bleioxyd schüttelt, so entsteht bereits nach einigen Tagen eine Gallerte, die sich innerhalb weniger Tage so verdickt, daß sie zum Gestehen kommt<sup>13</sup>). Über die Angreifbarkeit von Blei und anderen Metallen durch Naphthensäuren vgl. S. 4. Das Bleinaphthenat stellt eine gelbliche, hornartig durchscheinende, klebrige Masse dar, die sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht löst<sup>13</sup>). Seine Anwendung ist nur eine sehr beschränkte. Man hat es seiner Giftigkeit wegen, ähnlich wie Kupfernaphthenat, Anstrichmassen, insbesondere für Schiffsböden, beigemischt<sup>74</sup>), um ein Ansetzen der Meeresfauna und -flora zu verhindern.

Die Bleiseife des Trans dient zur Herstellung von Wagenfett, das man z. B. erhält, wenn man 16 kg entfärbten und geklärten Tran mit 4 kg feinst gemahlener Bleiglätte behandelt<sup>155</sup>). Von sonstigen Seifen sind noch die Verbindungen des höherwertigen Bleies mit Mohn-, Hanf-, Sonnenblumen- und Nußöl zu erwähnen, die ebenfalls sikkative Eigenschaften besitzen<sup>156</sup>), ferner die aus Palmkernöl hergestellte Verbindung.

Alle Bleiseifen sind mehr oder weniger empfindlich gegen Schwefelwasserstoff.

### Cadmiumseifen.

Gemäß ihrer Stellung im periodischen System verhalten sich die Cadmiumseifen ähnlich wie die Zinkseifen, wobei man natürlich den stärker basischen Charakter des Cadmiums berücksichtigen muß. Dieselbe praktische Bedeutung wie die Zinkseifen haben aber die Cadmiumseifen nicht gewonnen. Das lag schon an dem viel höheren Preis, dann aber auch an ihrer Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff, durch den aus den Cadmium-Fettsäureverbindungen gelbes Cadmiumsulfid abgeschieden wird, das zu Verfärbungen Veranlassung gibt und gleichzeitig die Wirkung der Cadmiumseife aufhebt.

Das Cadmiumperargonat kristallisiert in Blättchen vom Schmelzpunkt  $96^{\circ}\text{C}$ <sup>157</sup>). Das Caprinat  $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2\text{Cd}$  läßt sich aus Alkohol in Nadelform erhalten.

Das Cadmiumpalmitat ist von elfenbeinartiger Farbe. Seine Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen ist geringer als die des ölsäuren Cadmiums. Noch weniger löst sich das weiße, brüchige Cadmiumstearat, gewöhnlich nur unter Erwärmen. In seinen Lösungen treten beim Abkühlen häufig Trübungen, manchmal sogar Abscheidungen auf.

Von den Seifen ungesättigter Säuren wurde eingehender das Cadmiumoleat untersucht<sup>158</sup>). Es fällt als klebrige Masse aus, wenn man eine Lösung von Natriumoleat mit einer solchen von Cadmiumsulfat  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Durch Auswaschen, Erhitzen und Schmelzen wird es wasserfrei als gelbbraunes Produkt gewonnen. Es enthält gewöhnlich noch Natriumsulfat, das sich durch Auswaschen nur schwer entfernen läßt. Frei von fremden Ionen gewinnt man es, wenn man Olein mit der berechneten Menge von frisch gefälltem Cadmiumhydroxyd bei ca.  $60^{\circ}\text{C}$  verseift. Die sich bildende Seife ballt sich zusammen, wird bei höherer Temperatur halbflüssig und trennt sich leicht von dem Wasser, das abgegossen werden kann. Beim Erhitzen unter Rühren auf dem Sandbade bei  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}\text{C}$  verdampft unter vorübergehender starker Schaumbildung das Wasser vollkommen, und es bleibt ein durchsichtiger, klarer, hellbrauner Seifenleim zurück, der durch Zugabe von etwas Cadmiumhydroxyd oder Olein abgerichtet wird. Durch zu langes Erhitzen tritt Dunkelfärbung des Leimes ein. Dieses technisch reine

Cadmiumoleat stellt ein braunes, schnittfestes Produkt dar, das sich in den meisten organischen Lösungsmitteln löst. Besonders leicht löslich ist es in Benzin, Schwerbenzin, Xylol, Amylacetat und Toluol, deren Viscosität dabei sehr zunimmt. Etwas geringer ist die Löslichkeit in Äthylalkohol, Butylalkohol, Trichloräthylen, Terpentin und Tetrachlorkohlenstoff. Praktisch unlöslich ist es in Aceton und Äthylacetat. Mit wässrigem Ammoniak bildet es eine kolloidale Milch, ähnlich wie das Zinkoleat, wenn die kolloidale Verteilung auch schwerer vor sich geht und die Konzentration eine geringere ist. Diese Lösung kann zum Imprägnieren von Geweben, Steinen, Holz usw. verwandt werden. Als Zusatz zu Celluloselacken, um diese wasserfester zu machen, hat das Cadmiumoleat sich nicht bewährt<sup>159</sup>).

Das Cadmiumresinat kann man durch Fällen von löslichen Harzseifen mit Lösungen von Cadmiumsalzen erhalten. Es dient in der Tonwarenindustrie zur Erzeugung rötlich-gelber bis goldfarbiger Lüster. Ölfarben zugesetzt, soll es die Ausscheidung der Abietinsäure verhindern<sup>160</sup>).

### Calciumseifen.

Die Kalkseifen haben ihrer technischen Eigenschaften, ihrer Billigkeit und ihrer leichten Zugänglichkeit wegen in der Industrie mannigfache Anwendung gefunden. Sie zeichnen sich durch große Beständigkeit aus, was auf die hohe Basizität des Calciums zurückzuführen ist. Die bekannteste Verwendung bildet das für die Seifenfabrikation wichtige Kребitzverfahren<sup>161</sup>), eine Kalkverseifung, bei der besonders helles und reines Glycerin gewonnen wird. Die primär gebildete Kalkseife wird durch Umsetzung mit Soda in lösliche Natronseife und unlösliches Calciumcarbonat übergeführt<sup>162</sup>). In Mineralöl gelöst, besitzen die Kalkseifen eine bemerkenswerte Emulsionsfähigkeit, so daß man mit ihrer Hilfe nach *H. Bernhardt* und *C. B. Strauch* Wasser in Öl fein verteilen kann<sup>65</sup>), da die Gegenwart von Kalkseife das Zusammenfließen der einzelnen, kleinsten Wassertröpfchen verhindert. *Holde* faßt derartige Gemische, z. B. 15—23 % Kalkseife und 1—4 % Wasser in Mineralöl, als Emulsionen kolloidaler Auflösungen der Seife mit wenig Wasser in Mineralöl auf, das in unzähligen Tröpfchen hoher Oberflächenspannung in dem Fett verteilt ist und die besondere Konsistenz und den hohen Tropfpunkt verursacht. Als Beispiel führt er an, daß eine 22proz. Lösung von Kalkseife in Mineralöl bei Zimmertemperatur zähflüssig ist, sich aber nach dem Verreiben mit 1—2 % Wasser zu einer festen Salbe verdickt. Man kann auf dieser Basis Weichmachungsmittel für die Textilindustrie, Präparate für die Lederbehandlung, Metallputzmittel, Staufferfette für hochbelastete Lager u. dgl. herstellen. Allerdings spielt die Temperatur und die Herstellungsart der Kalkseife hierbei eine Rolle.

*Holde* hat z. B. 22proz. Rübölkalkseife bei  $195^{\circ}\text{C}$  in Mineralöl gelöst und daraus durch Rühren mit Wasser ein konsistentes Fett hergestellt; bei  $150^{\circ}\text{C}$  dagegen blieb die Masse flüssig. Dasselbe negative Resultat ergab sich, wenn die Kalkseife statt durch Verseifen in Öl durch Fällung erhalten war und dann erst in Öl gelöst wurde.

Da sich in den meisten natürlichen Wässern Kalksalze vorfinden (hartes Wasser!), so tritt beim Waschen mit gewöhnlicher Seife Bildung von Kalkseife ein. Die dadurch gebundenen Fettmengen, die natürlich für den Waschprozeß verlorengehen, sind recht hohe und betragen für jeden deutschen Härtegrad (1 deutscher Härtegrad = 10 mg CaO in 1 l) je Kubikmeter Wasser 150—180 g einer 60—70proz. Kernseife. Die dabei entstandene Kalkseife schlägt sich auf dem Waschgut in Form lichtundurchlässiger Flecke nieder. In der Seifenindustrie bildet sie insofern eine Erschwerung der Fabrikation, als sie das Aussalzen der Kernseife beeinträchtigt<sup>164</sup>).

Die Herstellung der Kalkseifen kann in der üblichen Weise durch Fällen löslicher AlkalisEIFEN mit einem ebenfalls löslichen Kalksalz erfolgen. Sind hierbei Calciumionen im Überschuß vorhanden, so fällt die Seife grobkörnig, bei Überschuß an AlkalisEIFE feinkörnig aus oder bleibt kolloidal in Lösung<sup>165</sup>). Da das Calcium basisch genug ist, um auch Neutralfette zu verseifen, so geht man in der Großfabrikation aus wirtschaftlichen Gründen besser von einem Abfallfett od. dgl. und gelöschtem Kalk aus. Eine ausführliche Beschreibung der Kalkseifenfabrikation, insbesondere zur Bereitung von Starrschmieren, ist von *H. S. Garlick*<sup>166</sup>) angegeben. Danach bildet Talg oder Knochenfett, ferner ein Kalk, der möglichst frei von Magnesium sein soll, da dieses Störungen verursacht, weniger als 0,1%  $\text{SiO}_2$  und höchstens 0,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten darf, das Ausgangsmaterial. Die Verseifung kann entweder in einem offenen Kessel oder aber im Autoklaven unter Druck erfolgen. Nach der ersten Methode wird der Talg oder das sonst benutzte Fett im offenen, mit Dampfmantel versehenen Kessel geschmolzen und mit der berechneten Menge von trockenem Calciumhydroxyd und etwas Wasser bzw. mit einem dicken Kalkbrei vermengt. Dann wird sofort möglichst stark Dampf angestellt und gleichzeitig so lange gerührt, bis die Verseifung beendet ist. Das ist der Fall, wenn sich in einer Probe nur noch eine Spur von nichtgebundenem Kalk vorfindet. Dann läßt man die Seife in Gefäße ab, in denen sie abkühlen kann, bricht nach dem Erkalten die Stücke los und pulvert. Für den Großbetrieb ist die Fabrikation unter Druck vorzuziehen, vor allem deshalb, weil sie Zeit spart und ein besseres Produkt ergibt. Man benutzt dazu einen Rührautoklaven, der mit den berechneten Mengen Fett, Kalk und Wasser beschickt wird. Dann wird der Autoklav geschlossen, und Rührer und Dampf werden angestellt, bis der

Druck auf 36—54 kg gestiegen ist. Unter diesen Bedingungen sind innerhalb von 15—20 Minuten 95% des Fettes verseift; aus praktischen Gründen läßt man aber den Autoklaven im ganzen 30—40 Minuten unter Druck stehen. Die gebildete Kalkseife wird dann durch den im Autoklaven befindlichen Druck in darunterstehende Behälter gepreßt. Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Kalkseife dient u. a. zur Erhöhung der Konsistenz von Mineralölen, in denen sie sich bei Gegenwart von 1—3% Wasser leicht auflöst.

Die Eigenschaften einiger wichtiger Kalkseifen hat *Klimont*<sup>29)</sup> in folgender Tabelle 16 zusammengestellt:

Tabelle 16.  
Einige Calciumseifen nach *Klimont*.

	Oleinsaures Calcium	Elaidin-saures Calcium	Linolensaures Calcium	Erucasaures Calcium
Aussehen	Weiß, sich wachsartig anfühlend	weiß	weiß, an der Luft leicht oxydierend, braun werd.	weiß
Schmilzt auf dem Wasserbad	bei 83—84° C	backt zusammen u. schmilzt bei 137° C	unscharf zwischen 71 und 74° C	bei 102° bis 103° C
Löslich in:				
warmem Äther	nur teilweise	teilweise	etwas löslich	—
kaltm Äther	nur teilweise	teilweise	etwas löslich	—
heißem Öl	—	leicht	—	—
90er kaltm Benzin	teilweise	—	etwas löslich	—
90er warmem Benzin	vollständig	—	stark	vollkommen
Verhalten der Benzinslösung nach mehrstündigem Stehen	milchige Trübung stockt zu einer opalisierenden Gallerte	—	—	stockt in milchiger, opalisierender Form

Das Caprylat  $(C_7H_{15}O_2)_2Ca \cdot H_2O$  krystallisiert in Nadeln<sup>75)</sup>, die sich in viel heißem Alkohol lösen. Über die Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 100° C liegen Untersuchungen von *Lumsden*<sup>167)</sup> vor. Es ist auch noch ein Caprylat mit 2 Krystallwassern bekannt, das sich, wie andere Kalkseifen auch, charakteristischerweise in kaltem Wasser leichter als in heißem löst. Das Pelargonat  $(C_9H_{17}O_2)_2Ca \cdot H_2O$  verliert bei 100° C sein Krystallwasser. Das normale Caprinat  $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ca \cdot H_2O$  ähnelt in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Bariumsalz, ist aber etwas leichter löslich als dieses<sup>169)</sup>. Ein Isomeres zeichnet sich vor der normalen Seife durch seine schwerere Löslichkeit aus. Das Laurat  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ca \cdot H_2O$  bildet weiße Nadeln vom Schmelz-

punkt  $182^{\circ}$ — $183^{\circ}$  C, die schon an der Luft ihr Wasser verlieren<sup>119</sup>). Über die Löslichkeit in Wasser und Alkohol hat *Oudemans*<sup>170</sup>) berichtet. Die Calciumseife der Tridecylsäure  $(C_{13}H_{25}O_2)_2Ca$  ist von *Lutz*<sup>171</sup>) beschrieben. Das myristinsäure Calcium  $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ca$  löst sich nicht mehr in Wasser und ist nach Untersuchungen von *Darmstädter* und *Lifschütz*<sup>172</sup>) auch in Aceton unlöslich. Eine isomere Verbindung ist als weißes Pulver von *Flatau* und *Labbé*<sup>173</sup>) beschrieben. Aus Hefefett wurde eine Kalkseife der Zusammensetzung  $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ca$  hergestellt.

Das Palmitat erhält man, indem man Palmölfettsäure mit Alkali verseift und die kochende Seifenlösung mit einer wässrigen Lösung von Calciumchlorid fällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird vorsichtig getrocknet („technisch gefälltes Palmitat“) oder durch Schmelzen entwässert („geschmolzenes Palmitat“). Er löst sich in Benzin, Terpentin und Mineralölen. Gewöhnlich enthält das technische, im Handel befindliche Produkt etwas ölsäuren Kalk. Hauptsächlich findet es Verwendung bei der Fabrikation konsistenter Maschinenfette und, zusammen mit Aluminiumseifen, bei der Herstellung von „solidifizierten“ Ölen. Das reine Palmitat hat die Zusammensetzung  $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$ . In 100 Teilen absolutem Alkohol lösen sich hiervon 0,0103 Teile<sup>174</sup>). Darstellung und Verwendung des Stearates ist ähnlich der des Palmitates. Das Calciumstearat wird ferner wie das Aluminiumstearat bei der Insektenbekämpfung dazu benutzt, das der Abtötung der Moskitos dienende giftige Pigment an der Oberfläche der Wassertümpel usw. in der Schwebe zu halten und am Absinken zu verhindern. Angeblich soll sich aber die Aluminiumverbindung besser bewährt haben. Das reine Stearat bildet ein krystallines Pulver der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ca$ <sup>175</sup>). Über die Darstellung von Ketonen mit Hilfe des fettsäuren Calciums vgl. unter Bariumstearat S. 25.

Von der Nonadecansäure kennt man die Seife  $(C_{19}H_{37}O_2)_2Ca$  als krystallinen Körper, der sich auch in siedendem Alkohol nur schwer löst. Das cerotinsäure Calcium  $(C_{26}H_{51}O_2)_2Ca$  dient zur Abscheidung und Reindarstellung der Cerotinsäure aus Bienenwachs. Das Carnaubat  $(C_{24}H_{47}O_2)_2Ca$  ist in Aceton unlöslich<sup>176</sup>). Das Hyänat  $(C_{25}H_{49}O_2)_2Ca$  stellt ein krystallines Pulver vom Schmelzpunkt  $85$ — $90^{\circ}$  C dar<sup>27</sup>).

An Kalkseifen ungesättigter Monocarbonsäuren sind folgende zu erwähnen:  $(C_8H_{13}O_2)_2Ca$ , das, je nachdem, um welches Isomere es sich handelt, in Nadeln oder Blättchen krystallisiert<sup>184</sup>); außerdem existiert noch eine Verbindung  $(C_9H_{13}O_2)_2Ca \cdot H_2O$ , die sich ebenso wie das krystallwasserhaltige Caprylat in kaltem Wasser leichter als in heißem löst. Noch mehr neigen die Kalkseifen der Säuren vom Typus  $C_9H_{16}O_2$  dazu, mit Wasser zu krystallisieren. Man kennt eine ganze Reihe, die 1,3<sup>185</sup>) oder 9 Mole Wasser enthalten; die Verbindung der  $\beta$ -Hexylacrylsäure, die mit 3 Molen Wasser krystallisiert, bildet glänzende Nadeln der For-

mel  $(C_9H_{15}O_2)_2Ca \cdot 3 H_2O$ , die in kaltem Wasser schwer löslich sind<sup>99</sup>). Das Citronellat  $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$  ist eine Seife, die sich ebenfalls in kochendem Wasser schwerer als in kaltem löst; beim Destillieren mit Calciumformiat gibt sie das Citronellal  $C_{10}H_{18}O$ . Es ist von ihr auch ein Isomeres bekannt, das mit  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser ausfällt. Von *Carius*<sup>102</sup>) wurde die Seife  $(C_{15}H_{27}O_2)_2Ca$  beschrieben.  $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ca \cdot 3 H_2O$  ist ein auch in warmem Alkohol nur wenig löslicher Körper. Das Oleat  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca$  bildet ein weißes Pulver, das sich in Äther und Alkohol leicht löst. Auch in Glycerin (D. 1,114) ist es 100 : 1,18 löslich<sup>28</sup>). Bemerkenswert ist seine Löslichkeit in Ölsäure, während es in Stearinsäure unlöslich ist<sup>177</sup>). Es wirkt nach *Bhatnager* als Emulsionsvermittler zwischen Wasser und Öl<sup>65</sup>). Das technische Produkt wird dem Zementmörtel und Beton zugefügt, um ihnen eine höhere Wasserfestigkeit zu verleihen. Ein schwach saures Präparat dient zum Imprägnieren von Silber- und anderen Metallputzmitteln, die dadurch eine festere Konsistenz erhalten<sup>178</sup>). Bekannt ist auch die Kalkseife der Isoölsäure und eine andere, von *Ponizio* dargestellte<sup>104</sup>), die beide mit einem Mol Wasser kristallisieren. Von der Isoerucasäure haben *Alexandrow* und *Saizew*<sup>179</sup>) die Kalkseife  $(C_{22}H_{41}O_2)_2Ca$  dargestellt.

Von Seifen noch stärker ungesättigter Säuren seien genannt:  $(C_8H_{11}O_2)_2Ca \cdot 2 H_2O$ , das in feinen Blättchen kristallisiert und sich in bezug auf seine Löslichkeit in Wasser ebenso verhält wie das Caprylat<sup>180</sup>); das in Nadeln kristallisierende  $(C_9H_{13}O_2)_2Ca \cdot H_2O$ <sup>181</sup>);  $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca$ , aus dem bei der Destillation mit Calciumformiat unter vermindertem Druck das Citral entsteht<sup>182</sup>);  $(C_{11}H_{17}O_2)_2Ca \cdot H_2O$ ; die in Nadeln ausfallende Calciumseife der Stearolsäure  $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ca \cdot H_2O$  die in kaltem Alkohol wenig löslich ist<sup>112</sup>). Die wichtigste Seife dieser Reihe ist das Calciumlinoleat  $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ca$ , das sich in Äther und Alkohol löst<sup>24</sup>). Das technische Präparat dient zur Reindarstellung der Leinölsäure und, neben dem Resinat, zum Härten von Lacken. Manchen Pigmenten für Fußbodenfarben setzt man Kalk zu, der nach dem Anrühren das Leinöl verseift. Ist gleichzeitig Wasser zugegen, so tritt infolge Härtung leicht ein Rissigwerden des Films ein<sup>183</sup>).

Das Ricinoleat kann durch Krystallisation aus warmem Alkohol, in dem es sich im Gegensatz zu den Calciumseifen höherer Fettsäuren leicht löst, als Salz der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca$  gewonnen werden.

Das Calciumresinat, durch Fällen von Alkaliresinat mit einer Lösung von Calciumchlorid erhalten, stellt ein weißes, in Alkohol unlösliches Pulver dar. Durch Schmelzen von Kolophonium mit Kalk entsteht ein dunkler gefärbtes Produkt. Bei dem Schmelzprozeß kann man oft beobachten, daß die Schmelze breiartig wird. Es ist das auf Bildung eines halbbasischen Resinates der Zusammensetzung  $[2 Ca(C_{19}H_{29}COO)_2]Ca$

zurückzuführen. Die Calciumresinate finden in der Lack- und Firnisindustrie ausgedehnte Anwendung. Ihr technischer Wert beruht weniger auf ihren trocknenden Eigenschaften, als vielmehr auf ihrem Härungsvermögen. Es teilt diese Eigenschaft mit den Zinkresinaten, mit denen die Calciumresinate nach dem Vorschlag von *Ragg* oft zusammen angewandt werden. Man hat auch versucht, ein Calcium-Zink-Doppelresinat darzustellen, was aber zu keinem positiven Ergebnis geführt hat. Ein Zusatz des Calciumresinates zu Kolophonium nimmt den daraus hergestellten Lacken die Klebrigkeit, macht sie also bis zu einem gewissen Grade den Kopallacken ähnlich, wenn sie auch nicht deren Härte erreichen und vor allem nicht so wetterbeständig sind.

Die reinen Naphthenate haben nur untergeordnete technische Bedeutung. Man kennt das heptanaphthensaure Calcium ( $C_7H_{11}O_2$ )<sub>2</sub>Ca · H<sub>2</sub>O, das nach *Aschan*<sup>115)</sup> im Vakuum nadelförmig krystallisiert und durch Kohlensäure nicht zersetzt wird. Aus seiner gesättigten Lösung scheidet es sich in Öltröpfen ab, die beim Trocknen auf dem Wasserbade fest werden. Von *Kozicki* und *Pilat* wurde das Tridekanaphthenat in Form eines gelben Pulvers dargestellt, das in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist und sich auch in einem Gemisch von Alkohol und Ligroin nur wenig löst. Es soll wie viele Kalkseifen der Monocarbonsäuren ebenfalls in heißem Wasser schwerer als in kaltem löslich sein<sup>13)</sup>. Wichtiger als die eben erwähnten sind die technischen Calciumnaphthenate. Ihre Eigenschaften werden verschieden angegeben, je nachdem, aus welcher Naphthensäure sie gewonnen wurden. (Vgl. dazu „Löslichkeit des Calciumnaphthenates“, S. 8.) Sie wirken, im großen und ganzen etwa so wie die fettsauren Kalkseifen, verdickend auf Mineralöle, so daß man mit ihrer Hilfe ebenfalls konsistente Maschinenfette herstellen kann, denen sogar eine besondere Geschmeidigkeit nachgesagt wird. *Davidsohn* gibt u. a. folgenden Ansatz<sup>187)</sup>: 200 g Naphthensäuren, 750 g Spindelöl, 22 g Ätzkalk, 60 g Wasser. Eine Lösung des Calciumnaphthenats in schweren Mineralölen erhöht neben ihrer Schmierfähigkeit auch ihre metallschützenden Eigenschaften. Man kann den Gehalt des Naphthenats auf 30% erhöhen, ohne daß die Lösung gelatiniert oder ihren öartigen Charakter verliert. Hierdurch unterscheidet sich das naphthensaure von dem fettsauren Calcium. Wichtig kann auch die Feststellung werden, daß durch Beimischung von Calciumnaphthenat die Mineralöle eine gute Leitfähigkeit für Elektrizität erhalten. Es kann demnach also für ähnliche Zwecke wie das Magnesiumoleat bzw. -naphthenat (siehe S. 52, 53) verwandt werden. *Thieme* hat vorgeschlagen, das Calciumnaphthenat zur Beseitigung der riechenden Bestandteile der Naphthensäure mit überhitztem Wasserdampf auf 160°—200° C im Vakuum zu erhitzen. Da sich jedoch hierbei das Naphthenat ziemlich stark zersetzt und überdies nur ein Teil der riechenden Substanzen entfernt wird,

scheint dieses Verfahren ziemlich problematischer Art zu sein. Wenn man das Calciumnaphthenat mit Naphthenaten anderer Erdalkalien oder der Metalle mischt, so kommt man zu hellen, harzartigen Körpern, deren Eigenschaften bezüglich Löslichkeit, Härte usw. man je nach den gewählten Metallen in weiten Grenzen abstufen kann. Man erhält so Ersatzprodukte für Naturharze, die in Lösungen brauchbare Metallacke geben sollen.

Die Transeifen werden für manche billigen technischen Präparate benutzt. So mischt man z. B. nach einem alten Rezept gelöschten Kalk mit Walfischtranseife, Gasteer und Lehm, um ein insekzentötendes Waschmittel herzustellen<sup>38)</sup>. Die dabei entstehende Kalkseife gibt zusammen mit dem Lehm usw. eine pastöse Masse, die sich auf Zusatz von Wasser zu einer einige Zeit beständigen Teerölemulsion löst.

Die Rübölseife bildet den verbindenden Bestandteil des Tovotefettes. Zu seiner Herstellung werden nach einer Vorschrift 150 kg paraffinfreies Mineralöl, spez. Gewicht 0,900, mit 150 kg entsäuertem Rüböl und 37 kg gesiebt und zu Pulver gelöschtem Kalk gekocht, worauf 1,250 kg Natronlauge, 38° Bé, und 1,500 kg Harz zugegeben werden. Nach vollendeter Bindung rührt man 4—500 kg Mineralöl ein, läßt aufkochen und färbt mit rohem Palmöl oder gelbem Teerfarbstoff<sup>155)</sup>.

### Cerseifen.

Das Cerlinoleat ist als Trockner vorgeschlagen worden, da seine Wirkung kaum der des Bleilinolesats nachsteht<sup>189)</sup>.

### Chromseifen.

Wegen ihrer grünen Farbe werden die Chromseifen in gleicher Weise wie die ihnen chemisch nahestehenden Eisenseifen als färbender Bestandteil Außenanstrichen zugesetzt. Wie die Eisenseifen verbessern sie gleichzeitig deren Wasserfestigkeit. Sie finden sich deshalb auch in vielen Rostschutzfarben. Ihre hohe Oberflächenspannung gegen Wasser und ihre toxischen Eigenschaften machen sie als Imprägniermittel für Segelleinen und Leder besonders geeignet. Ihre Trockenwirkung ist nur gering, so daß sie in der Firnisindustrie bisher wenig Verwendung finden.

Das Sulfoleat vermag wie die entsprechende Aluminiumseife (vgl. S. 23) basische Farbstoffe auf der Faser zu fixieren und damit einen unlöslichen Farblack zu bilden. In der Textilindustrie wird davon entsprechender Gebrauch gemacht. An Stelle des Sulfoleates läßt sich auch das Sulforicinat zu gleichem Zwecke verwenden.

Das Resinat kann durch Fällen einer löslichen Harzseife mit einem gelösten Chromsalz oder auf trockenem Wege direkt aus Kolophonium

hergestellt werden. Es löst sich u. a. leicht in Lavendel- und Rosmarinöl und findet so als Schmelzfarbe in der Porzellanmalerei Verwendung. Es gibt in geringen Mengen mit Wismutresinat einen citronengelben Lüster, der aus in überschüssigem Wismutresinat fein verteiltem Wismutchromat besteht. Ebenso entstehen schöne Wirkungen aus Mischungen von Chrom- und Silberresinat.

Die Chromnaphthenate besitzen besondere charakteristische Eigenschaften, die ihnen vielleicht in Zukunft eine größere industrielle Verwendung sichern. Einige unter ihnen zeichnen sich durch eine nicht unerhebliche Klebkraft aus, andere durch Plastizität, die sie zur Fabrikation von Kunstmassen geeignet macht. Sie ähneln in dieser Beziehung in vielem dem Aluminiumnaphthenat (vgl. S. 23), mit dem sie zusammen zur Herstellung von Linoleum, Kunstleder, Kunstgummi usw. benutzt werden können<sup>190</sup>). Auch als Sikkativ soll das Chromnaphthenat brauchbar sein<sup>191</sup>).

### Eisenseifen.

Die Eisenseifen zeichnen sich fast alle durch ihre rotbraune Farbe aus. Sie dienen deshalb als färbender Zusatz zu Fassadenanstrichen, deren Wasserfestigkeit sie gleichzeitig verbessern. Wegen ihrer wasserabweisenden Eigenschaften werden sie zusammen mit anderen, z. B. Aluminiumseifen, zum Imprägnieren von Segelleinen u. dgl. benutzt. Sie lösen sich in gequollener Alkaliseife, wovon man bei der Herstellung der sog. Eschweger Seife Gebrauch macht (vgl. S. 10). Auch in Ölsäure sind sie löslich, nicht aber in Stearinsäure<sup>197</sup>).

Das reine Oleat erhält man als rotbraunen Niederschlag durch Fällen von Natriumoleat mit Ferrosulfat. Es löst sich leicht in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff<sup>53</sup>), ferner in Olein, nicht aber in Alkohol. Es dient zur Behandlung von Wunden und in Form von Pillen oder Emulsionen an Stelle von Eisen-Eiweiß- oder anderen Eisenverbindungen zum Einnehmen bei Magenstörungen. Das technische Produkt findet in der Gerberei und in der Anstrichtechnik Verwendung. Außerdem ist es, oft zusammen mit Kupferseife, ein Bestandteil mancher Bronzen, die sich zur Imitation von antiken Grünfärbungen auf Gipsabgüssen eignen.

Das Ricinoleat ist ein Spezialsikkativ für Druckfirnisse und findet bei der Herstellung elektrotechnischer Artikel Verwendung. Das Sulforicinoleat bildet sich häufig in der Türkischrotölfärberei, wenn das Türkischrotöl mit Eisenteilen der Apparatur in Berührung kommt, wodurch es zu Verfärbungen Anlaß gibt.

Das Eisenresinat wird als Lüsterfarbe in der Keramik gebraucht. Ein hierfür geeignetes Präparat erhält man durch Zusammenschmelzen von je 30 Teilen Kolophonium und salpetersaurem Eisen. Wie andere Lüsterfarben, wird es in Lavendelöl gelöst benutzt. Sein Lüster sieht

rot bis rotbraun aus. In Mischung mit Uran- und Wismutresinat, ebenso durch Zusatz von etwas Wismutoxyd<sup>198</sup>), erzielt man eine goldartige Tönung.

Von dem Naphthenat sind Ferro- und Ferriseifen bekannt. Man erhält sie durch Fällungen von Natriumnaphthenat mit einem löslichen Ferro- bzw. Ferrisalz. Das unbeständige, hellgrüne Ferronaphthenat ist in Benzin unlöslich; es geht beim Stehen an der Luft unter Farbenwechsel leicht in die dunkelbraune Ferriseife über<sup>199</sup>). Ein technisches Präparat kann man durch Lösen von Eisen in Naphthensäure unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft erhalten, das sich durch Auflösen in Benzin oder Benzol reinigen läßt<sup>12</sup>). Es stellt so eine zähe, rotbraune Masse dar<sup>200</sup>), die sich zum größten Teil in den üblichen Lösungsmitteln löst. Durch Verkneten von Naphthensäure mit Eisenoxyd sind, besonders während des Krieges, Kunstmassen hergestellt worden, die zum Teil aus Ferrinaphthenat bestanden. Sie bildeten eine Art Kitt, der überschüssiges Eisenoxyd enthielt und sich zum Abdichten von Böden und Zündern von Geschossen eignete<sup>201</sup>).

### Goldseifen.

Die Goldseifen haben ihres hohen Preises wegen nur sehr beschränkte Anwendung in der Praxis gefunden. Man benutzt sie zur echten Vergoldung von Porzellan und anderen keramischen Waren<sup>202</sup>). Dem Goldlinoleat rühmt man eine gute Trockenwirkung nach<sup>203</sup>), was aber begreiflicherweise nur wissenschaftlichen Wert hat. Dagegen wird das Goldresinat in der Keramik zur Erzeugung eines rosa Lüsters viel angewandt.

### Kobaltseifen.

Die Kobaltseifen besitzen hervorragende katalytische Eigenschaften, die stärker sind als die der Manganseifen (vgl. S. 53). Infolgedessen zählen sie zu den wirksamsten Trockenmitteln, die bei der Teer- und Asphalttrocknung und in ausgedehntem Maße in der Lack- und Firnisindustrie Anwendung finden. Gelöst in organischen Mitteln, werden sie als Katalysatoren auch zur Beschleunigung organischer Reaktionen benutzt.

Das Kobaltlaurat  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Co \cdot H_2O$  krystallisiert in hellroten Nadeln, die nach *Caspari*<sup>119</sup>) bei  $52^\circ C$ , nach *Oudemans*<sup>170</sup>) bei  $75^\circ C$  schmelzen. Das Palmitat wird durch doppelte Umsetzung in Form eines rosafarbigem Niederschlages erhalten, der sich nach dem Trocknen zu einem feinen Pulver zermahlen läßt. In neuerer Zeit wird es in der Wachs- und Ledertuchfabrikation verwendet. Darstellung und Aussehen des Stearates sind dieselben wie beim Palmitat. Wie dieses, wird es als Trockenmittel in der Wachs- und Ledertuchindustrie benutzt.

Das Kobaltoleat ist eine dunkelrote Substanz, die bei 120° C braun wird<sup>192</sup>). Das Linoleat bildet eine klebrige, plastische, violette bis rotbraune Masse, die deutlich nach Leinöl riecht. Sie kann sowohl durch Fällung, als auch durch Schmelzen erhalten werden. Die technischen Produkte spielen als hervorragende Trockner in der Lack- und Firnisindustrie eine wichtige Rolle. Man stellt sie für diese Zwecke mit verschiedenen Kobaltgehalten, oft in Verbindung mit Bleilinoaleat, her. Die meisten derartigen Präparate lösen sich bei etwa 130—150° C leicht und klar in Terpentin- und Leinöl auf. Auch die Kobaltseife der Clupanodonsäure ist dargestellt worden.

Das Kobalttungat ist von ganz besonders hervorragender Trockenkraft<sup>193</sup>). Das Perillat wird als eine dunkelschwarzbraune Masse beschrieben<sup>194</sup>).

Wie bei dem noch zu besprechenden Manganresinat scheinen von dem Kobaltresinat neutrale, harzsaure Seifen nicht zu bestehen. *Ellingson* hat beim Fällen von reiner Abietinsäure die Verbindungen  $\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2]_5 \cdot 6 \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  und  $\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  erhalten. Das technische Produkt stellt man durch Fällung einer Harzseifenlösung mit Kobaltsulfat her. Es bildet ein weißlich-graues Pulver, das ebenso wie das gefällte Aluminiumresinat (vgl. S. 22) zur Selbstentzündung neigt, ohne daß man die Ursache dieser Erscheinung bisher feststellen konnte. Stellt man das Resinat durch Schmelzen her, indem man z. B. 10 kg Kobaltacetat in 100 kg auf etwa 130° C erhitztes Kolophonium nach und nach einträgt und so lange erhitzt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist, so erhält man gewöhnlich eine tiefblaue Schmelze, die nach dem Erkalten eine dunkelrote Farbe annimmt. An Stelle des Kobaltacetates läßt sich auch eine entsprechende Menge des billigeren Kobaltoxydes verwenden. Das Schmelzprodukt ist dann mehr oder weniger dunkel gefärbt und von harzartigem Charakter. Verwendung finden beide Resinate als Sikkative in der Leder- und Firnisfabrikation, das gefällte Produkt auch in der Linoleumindustrie und bei der Herstellung heller Wachstuche. Als Schmelzfarbe gibt es auf Porzellan einen schokoladenbraunen bis schwarzen Lüster<sup>195</sup>).

Das Naphthenat erhält man durch Schütteln einer Lösung von Naphthensäure in Benzin mit wässriger Kobaltsulfat- oder -nitratlösung. Es ist wie alle Kobaltnaphthenate violett gefärbt. Fließpapier, das mit einer Lösung des Naphthenates in Benzin getränkt ist, wird durch Wasserstoffsperoxyd grün<sup>196</sup>). Das reine Tridekanaphthenat ist ein krystallinisches, hellviolett Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Mit Ammoniak entsteht ein hellgrünes Aminsalt der Formel  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2)$ , das sich in Benzin leicht, in heißem Alkohol etwas, in kaltem Alkohol und Wasser nicht löst<sup>20</sup>). Das technische Produkt stellt eine harte, dunkelviolette Masse dar. Ihre ebenfalls

violette Toluollösung wird beim Erwärmen blau und nimmt nach dem Erkalten wieder die ursprüngliche Färbung an. Es dient für sich oder in Mischung mit Oleaten und Resinaten als Leinölfirnisersatz<sup>64</sup>). Die Trockenwirkung des Kobaltnaphthenates soll die des Kobaltresinates und -oleates um ein Mehrfaches übertreffen.

### Kupferseifen.

Die Kupferseifen haben in der Technik eine weitgehende Verwendung gefunden, hauptsächlich im Hinblick auf ihre desinfizierenden und toxischen Eigenschaften. So dienen sie u. a. zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Man erhält z. B. ein solches, wenn man 10 kg einer 10proz. Kupfersulfatlösung mit 20 kg einer 15proz., ebenfalls wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol mischt und in diese Mischung 30 kg flüssige Seife einrührt<sup>204</sup>). Eine weitere Anwendung beruht auf den wasserabweisenden Eigenschaften der Kupferseifen, die sie insbesondere mit den Aluminium- und Zinkseifen teilen. Man benutzt sie deshalb ebenfalls zur Faserimprägnierung, speziell dann, wenn gleichzeitig eine antiseptische Wirkung erzielt werden soll und die Farbe nicht stört, also z. B. bei der Imprägnierung von Planen, Zeltbahnen, Fischnetzen u. dgl. Für derartige Zwecke wird die unlösliche Seife häufig auf der Faser direkt erzeugt. Man verwendet hierzu eine etwa 20proz. Alkaliseife, mit der das Gewebe getränkt wird, und zur Nachbehandlung eine etwa 8proz. Lösung von Kupfersulfat. Die Kupferseifen eignen sich auch als Zusatz zu Rostschutzfarben, für Schiffsbödenanstriche, in Fetten gelöst als künstliche Patina, als Farbpigment für Fassadenanstriche u. a. m. Sie sind ferner im Vergolderwachs und, zusammen mit Eisenseifen, in manchen Bronzefarben enthalten. Erwähnt werden soll schließlich noch, daß geringe Mengen von Kupferseife, ebenso wie von Eisenseife und vor allem Nickelseife, die katalytische Reaktion bei der Hydrierung von Pflanzenölen begünstigen.

Das reine Caprylat ( $C_8H_{15}O_2$ )<sub>2</sub>Cu fällt aus alkoholischer Lösung in Form grüner Blättchen vom Schmelzpunkt 264—266° C<sup>118</sup>) aus, die in Wasser kaum löslich sind. Beim Kochen mit Wasser ballen sie sich harzartig zusammen. Das Pelargonat ( $C_9H_{17}O_2$ )<sub>2</sub>Cu bildet einen blaugrünen, in heißem Alkohol löslichen Niederschlag, der nach *Zincke* und *Franchimont*<sup>157</sup>) bei 260° C, nach *Jourdan*<sup>205</sup>) bei 256° C schmilzt. Es ist auch noch eine andere Kupferseife bekannt, die sich von der der Pelargonsäure isomeren Octan- $\beta$ -Carbonsäure ableitet; sie kristallisiert aus Alkohol in grünen Nadeln, die sich zu warzenförmigen Gebilden zusammenschließen. Das Caprinat ist ein in Wasser und Alkohol unlöslicher Körper<sup>207</sup>). Die Angaben über das Laurat ( $C_{12}H_{23}O_2$ )<sub>2</sub>Cu widersprechen sich stark. Nach älteren Arbeiten soll es aus blaugrünen Mikrokristallen bestehen, die sich beim Erhitzen dunkler färben, bis

die Farbe tiefgrün geworden ist; sein Schmelzpunkt soll über  $220^{\circ}\text{C}$  liegen<sup>208</sup>). Nach anderen Mitteilungen soll es bereits bei  $90^{\circ}\text{C}$  zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmelzen<sup>209</sup>). Die neuesten Untersuchungen schildern es als ein hellblaues, feinflockiges und voluminöses Pulver, das sich in Wasser nur wenig löst. Bei etwa  $111\text{--}113^{\circ}\text{C}$  schmilzt es zu einer wachsähnlichen, ziemlich transparenten Masse zusammen<sup>17</sup>). Diese Angaben dürften als am zuverlässigsten gelten, da die Untersuchungen mit reinstem Material ausgeführt wurden. Das myristinsäure Kupfer  $(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  bildet bläulich-grüne, mikroskopische Nadeln<sup>210</sup>). Es ist auch ein Salz mit einem Krystallwasser,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dargestellt worden, ein blaugrünes Pulver, das sich beim Erhitzen unter Wasserverlust violett färbt<sup>66</sup>).

Das Palmitat  $(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  besteht aus hellgrünen bis bläulichen Blättchen<sup>122</sup>), die sich in Äther und Chloroform etwas lösen<sup>211</sup>). Nach anderen ist es äußerlich dem Laurat sehr ähnlich. Sein Schmelzpunkt liegt etwas höher bei  $120^{\circ}\text{C}$ . Es schmilzt zu einer klaren, dunkelblauen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer transparenten, brüchigen Masse erstarrt<sup>17</sup>). Das technische Produkt dient ähnlich wie das Oleat und Linoleat als bindender und toxischer Zusatz zu Schiffsbodenfarben. Auch als Sikkativ hat man es versuchsweise benutzt. Man kennt auch ein Isomeres, das aus Alkohol in körnig-krystalliner Form ausfällt.

Das Stearat  $(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  ist ein blaß-blaugrünes, voluminöses, amorphes Pulver<sup>212</sup>), das bei ca.  $125^{\circ}\text{C}$  wie das Palmitat zu einer tiefblauen, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Abkühlen bildet es eine durchscheinende Masse<sup>17</sup>). Es wird in technischer Form ebenso wie das Palmitat verwandt.

Das arachinsäure Kupfer  $(\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ , ein blaugrünes Pulver, läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren<sup>95</sup>). Die Kupferseife der Lignocerinsäure  $(\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ , ein grüner Niederschlag, löst sich in heißem Benzol, aber nur sehr wenig in absolutem Alkohol oder Äther<sup>130</sup>). Von Seifen noch höherer Säuren ist das grünblaue, feinpulverige cerotinsäure Kupfer  $(\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ <sup>132</sup>) und das dunkelgrüne melissinsäure Kupfer  $(\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ <sup>213</sup>) bekannt.

Unter den Kupferseifen der ungesättigten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  hat das hypogäasäure Kupfer  $(\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ , ein körnig krystalliner Körper<sup>103</sup>), keine Bedeutung. Um so wichtiger ist das Kupferoleat. Das normale Salz  $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  ist dunkler als die Seife der gesättigten Säuren. Es bildet tiefblaue, harte Stücke von kreideartigem Charakter. Sein Bruch ist muschelrig. Im Gegensatz zu dem Laurat, Palmitat und Stearat, die geruchlos sind, riecht das Oleat deutlich nach Olein. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, liegt aber unter  $100^{\circ}\text{C}$ <sup>17</sup>). In geschmolzenem Zustande ist es grün. In Äther löst es sich leicht mit grüner, in Alkohol und Benzol mit blaugrüner Farbe<sup>53</sup>)<sup>192</sup>). Technisch erhält

man es durch Fällen einer Lösung von Natriumoleat mit einer solchen von Kupfersulfat. Es ist aber schwer, es auf diesem Wege ganz wasserfrei zu bekommen, da es beim Entwässern leicht Kupferoxyd abscheidet. In salbenartiger Konsistenz dient es zur Behandlung von Granulationen und Geschwüren. Derartige Präparate werden allerdings häufig durch einfaches Zusammenschmelzen von ausgelassenem Fett, Schmalz oder Olein mit Kupferoxyd hergestellt und können deshalb nicht als einheitliche chemische Verbindungen angesehen werden. Als giftiges Pigment in Schiffsbodenfarben verhindert es das Ansetzen von Algen, Muscheln usw. und wirkt dadurch korrosionsverhindernd. Allerdings kann es auch unter Umständen mit den Eisenteilen ein Element bilden, was zu einer schnellen Zerstörung des Schutzanstriches führt. Wie andere Kupferseifen auch, wird es zum Imprägnieren von Textilien, Papiergeweben und Fischnetzen benutzt. Erwärmt man Gasöl mit Kupferoleat, so findet eine teilweise Entschwefelung des Öles statt. Erwähnt werden soll auch die Verwendung als Färbemittel für Gesteine. Man stellt sich z. B. eine 30—40proz. Lösung von Kupferoleat in Terpentinöl her, die man mit der zur Umsetzung nötigen Menge Essigsäure versetzt. Diese Lösung kann nach dem Anwärmen auf etwa 50—70° C direkt zum Tränken bzw. Färben von vorgetrocknetem Marmor verwandt werden<sup>214</sup>).

Das Erucacat  $(C_{22}H_{41}O_2)_2Cu$  ist ein blau gefärbtes, klebriges Pulver, das nach Erucasäure riecht und sich bei ungefähr 100° C zu einem blaugrünen Öl verflüssigt. Bei stärkerer Erhitzung schlägt die Farbe in braun um. Wieder erstarrt, bildet es eine durchsichtige, glasartige Masse. In Wasser ist es nur in geringem Maße löslich<sup>17</sup>).

Von noch stärker ungesättigten Säuren kennt man zunächst die Kupferseife der  $\alpha$ -Äthylsorbinsäure, ein grünes Pulver der Zusammensetzung  $(C_8H_{11}O_2)_2Cu$ . Ferner ist eine isomere Verbindung in Form hellgrüner Flocken erhalten worden. Technisch wichtig ist das Kupferlinoleat. Der aus einer Lösung von Alkali-Leinölseife gefällte grüne, pastose Körper dient als giftiger Zusatz zu Schiffsbodenfarben, häufig zusammen mit Kupfer-Arsenverbindungen und Quecksilberpräparaten, ähnlich wie das Oleat und Resinat. Erwähnt werden soll noch die krystallisierende Kupferseife der Citrylidenessigsäure<sup>215</sup>) und der gelbe Körper, den man erhält, wenn man das Natriumsalz der stark ungesättigten Säure  $C_8H_8O_2$  mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung fällt<sup>216</sup>); ferner das Kupfersulforicinat, das sich bei der Berührung von Türkischrotöl mit Kupfermaterialien bildet und dadurch in der Türkischrotölfärberei sehr störend wirkt.

Das technische Resinat ist ein grünes Pulver, das aus einer löslichen Harzseife und Kupfersulfat hergestellt wird. Man hat vorgeschlagen, es als Sikkativ zu verwenden, ohne aber anscheinend damit

Erfolg gehabt zu haben. Jedenfalls gehen die Ansichten über seine Brauchbarkeit auseinander. In der Hauptsache wird es als giftiges Pigment für Schiffsbodenanstriche, ferner für Rostschutzfarben benutzt. In neuerer Zeit ist es, gelöst in Teeröl, als wirksames, fäulnisverhinderndes Imprägniermittel für Fischnetze empfohlen worden. Dem Oleat gegenüber hat es den Vorzug der größeren Billigkeit; außerdem vermindert ein Überschuß an Harz die Wirkung nicht in demselben Maße wie ein zuviel Ölsäure enthaltendes Oleat. Günstige Resultate hat man auch mit Mischungen von Resinat und Oleat, die weniger brüchig sind als das Oleat allein, erzielt<sup>217)</sup>. Mit Lavendelöl angerieben dient es in der Keramik zur Herstellung eines roten bis rotbraunen Lüsters<sup>218)</sup>.

Das Naphthenat läßt sich leicht durch Schütteln einer Lösung von Naphthensäure in Benzin mit einer etwa 5—10proz. wässrigen Kupfersulfatlösung gewinnen. Sonst kann man es auch durch doppelte Umsetzung aus Natriumnaphthenat und Kupfersulfat herstellen und die gefällte Seife mit Benzin ausschütteln<sup>13)</sup>. Sie ist eine grüne bis bläulich-grüne, stückige, schneidbare Masse, die sich zum großen Teil in den üblichen organischen Lösungsmitteln löst. Wie andere Kupferseifen auch ist sie als Ansatz von Seetieren und Seegewächsen verhindernde Beimischung zu Schiffsbodenfarben empfohlen worden. Auch zur Imprägnierung von Fischnetzen und Holz soll sie sich eignen.

### Lanthanseifen.

Die Lanthanseifen, wie auch die anderer seltener Erden, sind auf ihre Eignung als Sikkative untersucht worden. Diese Versuche haben im großen und ganzen ein negatives Resultat ergeben. Das Resinat besitzt nur ganz geringe Trockenwirkung, die durch Zusatz anderer Trockner auch nicht wesentlich verbessert wird.

### Magnesiumseifen.

Die Magnesiumseifen ähneln bezüglich ihrer Verwendbarkeit den Fettsäureverbindungen des Calciums, Zinks und teilweise auch des Aluminiums. Ihr Sondergebiet ist das der Textilindustrie. Die zahlreichen Weichmachungsmittel des Handels und andere Textilpräparate enthalten gewöhnlich Magnesiumseife, da diese den Geweben den gesuchten weichen Griff verleiht. Ein derartiges Präparat, das zum Ölen gefärbter Baumwolle dient und deren Geschmeidigkeit, Spinnfähigkeit und Färbbarkeit verbessert, besteht aus je 700 Teilen Olivenöl, raffiniertem Paraffinöl und 80proz. Türkischrotöl, die mit 200 Teilen Ammoniak (spez. Gewicht 0,91) emulgiert und mit 600 Teilen krystallisiertem Magnesiumchlorid versetzt sind; diese Emulsion wird dem alkalischen Farbbade zugegeben<sup>54)</sup>. Ein ähnliches Produkt wird aus Ölsäure, Ammoniak,

Türkischrotöl, Mineralöl und Magnesiumoxyd hergestellt<sup>219</sup>). Eine eigenartige Verwendung sollen Magnesiumseifen als Zusatz zum Lithopon gefunden haben, das dadurch lichtecht werden soll<sup>220</sup>).

Die Magnesiumseifen der Fettsäuren lösen sich bis zum Pelargonat in Wasser; selbst das Laurat zeigt noch eine merkliche Löslichkeit (siehe dieses, S. 51). Die noch höheren Glieder dagegen sind in Wasser unlöslich. Man hat vorgeschlagen, diese Löslichkeitsunterschiede zum Trennen der höheren von den niederen Fettsäuren zu benutzen<sup>18</sup>). Mit den Calciumseifen teilen sie nach *H. Bernhardt* und *C. B. Strauch*<sup>65</sup>) die Eigenschaft, als Emulsionsvermittler Emulsionen von Wasser in Öl zu erzeugen.

Von einem Isomeren der Caprylsäure kennt man eine Seife der Zusammensetzung  $(C_8H_{15}O_2)_2Mg \cdot 2 H_2O$ ; es ist das eine weiße, amorphe Substanz, die an der Luft leicht zerfließt. Das Pelargonat  $(C_9H_{17}O_2)_2Mg \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$  stellt einen krystallisierten, in Wasser bereits schwer, in Alkohol sehr leicht löslichen Körper dar<sup>221</sup>). Die caprinsäure Magnesia  $(C_{10}H_{19}O_2)_2Mg$  hat *Rounney*<sup>207</sup>) aus wässriger Lösung in Krystallform erhalten. Das Laurat krystallisiert in kugeligen Aggregaten mit drei Molekülen Wasser. Rein entspricht es der Zusammensetzung  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Mg \cdot 3 H_2O$ . In Wasser ist es noch merklich löslich, und zwar lösen 1000 Teile Wasser von 15° C 0,23, in der Siedehitze 0,411 Teile. Der Schmelzpunkt liegt bei 75° C<sup>209</sup>). Außer dem normalen Laurat kennt man auch noch eine saure Seife  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Mg \cdot C_{12}H_{24}O_2$ , die in Nadelform aus verdünntem Alkohol erhalten wird<sup>119</sup>). Die myristinsäure Magnesia ist ebenfalls ein Trihydrat. Sie bildet mikroskopische Nadeln der Formel  $(C_{14}H_{27}O_2)_2Mg \cdot 3 H_2O$ <sup>120</sup>).

Das Palmitat ist ein wasserfreier, krystalliner Körper der Formel  $(C_{16}H_{31}O_2)_2Mg$ <sup>91</sup>). Das technische Produkt enthält etwas ölsaure Magnesia. Man gewinnt es durch Fällen von palmölfettsäurem Natron mit einem löslichen Magnesiumsalz. Da es sich in Benzin, Terpentin und Mineralölen löst, kann es zur Herstellung von Mattlacken und als Verdickungsmittel benutzt werden.

Das Stearat dient u. a. zur Darstellung chemisch-reiner Stearinsäure; durch fraktionierte Fällung kann man das stearinsäure Magnesium von dem palmitinsäuren Magnesium trennen. Rein entspricht das Stearat der Formel  $(C_{18}H_{35}O_2)_2Mg$ . Es läßt sich aus Alkohol in Form weißer, mikroskopischer Blättchen erhalten<sup>27</sup>). Das technische Produkt wird analog dem noch zu besprechenden Zinkstearat (vgl. S. 65) durch doppelte Umsetzung mit Magnesiumsulfat hergestellt. Getrocknet bildet es ein weißes, feines Pulver, das sich in kaltem Alkohol nur wenig, in kochendem aber ziemlich reichlich löst. Es schmilzt zu einer hellen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen zersetzt. In der Kosmetik wird es wie das Zinkstearat zu Pudern und Schminken verarbeitet. Die

Lack- und Firnisindustrie benutzt es als Zusatzmittel für Mattierungspräparate.

Die arachinsäure Magnesia ( $C_{20}H_{39}O_2$ )<sub>2</sub>Mg ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver<sup>95</sup>). Die cerotinsäure Magnesia hat die normale Zusammensetzung ( $C_{26}H_{51}O_2$ )<sub>2</sub>Mg<sup>222</sup>). Sie sintert zwischen 165° und 173° C und schmilzt bei 174°—175° C<sup>223</sup>). In Wasser, Alkohol und Äther ist sie unlöslich, wenig löslich in Benzol. Die melissinsäure Magnesia stellt ein weißes, leichtes Pulver der Zusammensetzung ( $C_{30}H_{59}O_2$ )<sub>2</sub>Mg dar, das bei 150° C sintert und bei 160° C schmilzt. Löslich ist es in heißem Chloroform, Toluol und Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin<sup>224</sup>). Das Montanat ( $C_{28}H_{55}O_2$ )<sub>2</sub>dient zur Reinigung der aus dem Montanwachs gewonnenen Montansäure.

Von den Seifen der ungesättigten Säuren kennt man die nadelförmig krystallisierende Verbindung ( $C_8H_{13}O_2$ )<sub>2</sub>Mg · 2 H<sub>2</sub>O, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Oleat bildet in reiner Form einen weißen, körnigen Niederschlag der Zusammensetzung ( $C_{18}H_{33}O_2$ )<sub>2</sub>Mg, der durch Fällen von Natriumoleat mit Magnesiumchlorid oder -sulfat erhalten wird. Die technischen Produkte werden im allgemeinen durch Verseifen von Olein mit gebrannter Magnesia dargestellt. Sie sind gewöhnlich schwach sauer und dienen zum Verdicken von Metall- und Silberputzmitteln. Die hervorstechendste Eigenschaft des Oleates besteht in seiner Fähigkeit, organische Lösungsmittel stark leitend zu machen. Infolgedessen wird es zu dielektrischen Messungen benutzt. Aus dem gleichen Grunde findet es praktische Anwendung als Zusatz zum Waschbenzin, wodurch Funkenbildung statischer Elektrizität, die besonders beim Waschen von Seidenstoffen auftritt, verhindert wird. Es genügt schon ein Zusatz von 0,1%, um die Leitfähigkeit des Benzins um das 150fache zu erhöhen. Ein für derartige Zwecke geeignetes Präparat erhält man durch Erhitzen von 3,2 Teilen Ölsäure mit 2 Teilen Magnesiumcarbonat, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Von der isomeren Petroselinsäure ist eine nadelförmige Verbindung gleicher Zusammensetzung bekannt.

Das Erucac ( $C_{22}H_{41}O_2$ )<sub>2</sub>Mg dient zur Reindarstellung der Erucasäure aus Rübölfettsäuren (vgl. unter Bleierucat, S. 31). Das ebenso zusammengesetzte Brassidat ist ein aus Alkohol krystallisierender Körper, der in Wasser unlöslich ist<sup>226</sup>).

Von stärker ungesättigten Säuren existiert die gelblichweiße, krystalline Seife ( $C_8H_{11}O_2$ )<sub>2</sub>Mg. Das Linoleat wird in ähnlicher Weise benutzt wie das Aluminiumoleat, also als Verdickungsmittel, gelegentlich auch zur Herstellung von Mattlacken und für Grundierfirnisse. Eine besondere Verwendung hat es in der Steindrucktechnik gefunden. Von der Behenolsäure hat *Hausknecht*<sup>114</sup>) die Seife ( $C_{22}H_{39}O_2$ )<sub>2</sub>Mg · 3 H<sub>2</sub>O dargestellt, die er aus Alkohol in krystallisierter Form erhielt.

Die wechselnde Zusammensetzung der Resinate hat zu der Annahme geführt, daß die harzsauren Salze ein- und mehrbasisch sein können. Nach Untersuchungen von *E. O. Ellingson*<sup>227)</sup> scheint es aber, als ob nur saure Verbindungen existieren. Jedenfalls hat *Ellingson* in drei verschiedenen Versuchsreihen durch Fälln nur saure Seifen erhalten, die sich durch den Grad ihrer Acidität unterscheiden. Es bleibt demnach fraglich, ob durch Fällung überhaupt neutrale Körper darzustellen sind. Neben der in bekannter Weise durch Fälln, Auswaschen und Trocknen hergestellten Magnesiumseife, die aus einem weißen, in Alkohol größtenteils löslichen Pulver besteht, ist auch noch das geschmolzene Produkt im Handel, das aus Kolophonium und gebranntem Magnesia gewonnen wird. Es ist das eine hellbraune, durchsichtige Masse, die sich in Alkohol nur teilweise löst. Man verwendet beide Produkte zur Neutralisierung und Klärung fetter Lacke und ferner, oft in Verbindung mit Zink- oder Calciumresinat, als Härtungsmittel für besonders beanspruchte Lacksorten. Ein eigentliches Sikkativ ist das Resinat nicht, da seine trocknenden Eigenschaften noch geringere sind als die des Calciumresinates. Zur Herstellung von Resinatfarben wird es in gleicher Weise wie das harzsaure Zink (vgl. S. 67) verwandt<sup>72)</sup>.

Das Magnesiumdekanaphthenat bildet ein weißes Pulver der Formel  $(C_{13}H_{23}O_2)_2Mg$ , das sich in kaltem Wasser nur wenig, in heißem Wasser gar nicht löst<sup>20)</sup>. Die technischen Produkte bestehen aus einer weißlichen bis gelblichweißen, stückigen Masse ohne Krystallstruktur, die sich leicht zerreiben läßt. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind andere als die des Dekanaphthenates; in kaltem Wasser lösen sie sich nur bis zu 0,6%, in heißem etwas leichter. Durch Zusatz von etwa 25% Zinknaphthenat wird die Löslichkeit auf etwa 0,006% herabgesetzt. Dieses Gemisch stellt ein kolophoniumartiges Produkt dar, das sich aber in Alkalien nicht löst. Dagegen ist es in Alkohol bis zu etwa 10% löslich, ferner sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln wie Benzol, Tetralin, Amylacetat usw. Bei über 150° C schmilzt es zu einer zähflüssigen Masse<sup>13)</sup>. Es ist als Ersatz an Stelle des Magnesiumoleates als ein die elektrische Leitfähigkeit fördernder Zusatz zum Waschbenzin empfohlen worden.

### Manganseifen<sup>228)</sup>.

Die Manganseifen verdanken ihre technische Bedeutung ausschließlich ihren katalytischen Eigenschaften, die sie zu den wichtigsten Trockenmitteln der Lack- und Firnisindustrie machen. Als solche finden sie Anwendung bei der Teerhärtung und Asphalttrocknung. Sie übertreffen an Wirkung die Bleisikkative, wenn auch manganhaltige Firnisse langsamer trocknen als bleihaltige. Vor diesen besitzen sie aber den Vorzug, gegen Schwefelwasserstoff beständig zu sein, so daß sie immer

da Anwendung finden, wo Helligkeit des Anstriches gefordert wird und eine nachträgliche Verfärbung ausgeschlossen sein soll. Gegenüber den Kobalttrocknern zeichnen sie sich durch größere Billigkeit aus. Durch geeignete Kombination von Mangan-, Blei- und Kobaltsikkativen lassen sich Firnisse herstellen, die unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit eine genügend schnelle Anfangstrocknung mit guter Durch- und Endtrocknung verbinden. Gelöst in organischen Mitteln, dienen die Manganseifen auch als Katalysatoren bei organischen Reaktionen.

Von den einzelnen Seifen ist das Laurat  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Mn$  als hellrosa, kristallines Pulver bekannt, das sich in Alkohol, nicht aber in Wasser löst<sup>119</sup>). Daneben existiert auch noch ein Hydrat  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Mn \cdot x H_2O$ <sup>209</sup>). Das gefällte Palmitat findet als Trockner in der Linoleum-, Wachstuch- und Kunstlederindustrie Verwendung. Das Stearat ist dem Palmitat sehr ähnlich und dient wie dieses als Trockenstoff für Leinöl bei der Fabrikation von Wachstuch, Linoleum und Ledertuch. Als Katalysator hat man es bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen benutzt.

Das reine Oleat  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Mn$  bildet einen fleischfarbigen Niederschlag, der sich leicht in Äther löst; etwas weniger löslich ist er in Benzol, Ligroin und Chloroform, noch weniger in heißem Alkohol<sup>53</sup>). Das technische Produkt des Handels ist braun gefärbt. Gegenüber anderen Manganseifen ist seine technische Bedeutung gering.

Das Linoleat wird in der Praxis sowohl durch Fällen als auch durch Zusammenschmelzen erhalten. In ersterem Falle stellt man sich aus 100 Teilen Leinöl, 15 Teilen 77proz. Ätznatron, die in 150—225 Teilen Wasser gelöst sind, eine Seife her, die man mit einer Lösung von 60 Teilen Manganchlorür in 150—200 Teilen Wasser versetzt<sup>229</sup>). Man erhält auf diese Weise nach dem Auswaschen und Trocknen eine gelbe, nicht pulverisierbare Masse, die sich an der Luft braun färbt. Als Schmelzprodukt gewinnt man das Linoleat, wenn man Leinöl mit Braunstein oder Manganborat auf 250°—300° C erhitzt. Beide Produkte lösen sich in Leinöl, Chloroform und Terpentin. Sie finden Anwendung zur Herstellung billiger, heller Firnisse, speziell für die Wachstuchfabrikation, die Ledertuchindustrie, für Blech- und Ofenlacke.

Von der stark ungesättigten Clupanodonsäure ist ebenfalls eine Manganseife hergestellt worden.

Das handelsübliche Perillat stellt eine weißgelbe Paste dar, die sich an der Luft durch Oxydation ziemlich schnell braun bis schwarzbraun färbt. Man verwendet sie, wenn die Trockenzeit möglichst abgekürzt werden soll, also z. B. bei Buchdruckfirnissen. Das Tungat kann man durch Fällen von verseiftem Holzöl mit einem löslichen Mangansalz gewinnen. Es gibt dunkle Firnisse, die außerordentlich hart trocknen.

Die Resinate lassen sich wie die Linoleate durch doppelte Umsetzung und durch Schmelzen darstellen. Man erhält aber weder auf die eine noch andere Weise neutrale Körper, auch dann nicht, wenn man bei dem Schmelzprozeß mit einem großen Überschuß von Mangan arbeitet. Anscheinend entsteht dabei ein Gemisch mehrbasischer Salze mit freier Säure. Bei den Untersuchungen, die mit reiner Abietinsäure angestellt wurden, konnten durch Fällung nur folgende drei Manganabietate erhalten werden:

1.  $[\text{Mn}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2]_2 \cdot 3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ,
2.  $\text{Mn}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ,
3.  $\text{Mn}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  <sup>227)</sup>

(vgl. dazu Magnesiumresinat S. 53). Es ist demnach fraglich, ob überhaupt neutrale Manganresinate existieren.

Zur Darstellung des technischen, geschmolzenen Resinats geht man von Kolophonium und Braunstein oder einer anderen Mangansauerstoffverbindung aus. Von den zahlreichen Vorschriften sei folgende angeführt: Man schmelzt 100 kg Kolophonium, erhitzt zur Entfernung des Wassers auf 150° C und steigert die Temperatur langsam auf 200° bis 220° C. Dann krückt man unter Rühren 6 kg feinst gemahlene Braunstein oder besser 5 kg Manganoxdhydrat bzw. 10 kg Manganoxdulhydrat ein. Das Eintragen muß portionsweise erfolgen und der Schaum erst niedergerührt werden, da die Masse stark steigt. Durch Aufbringen der Schmelze auf Glas wird die dunkle Seife auf Durchsichtigkeit und Klarheit geprüft<sup>58)</sup> <sup>230)</sup>. Das Endprodukt besteht nach dem Erkalten aus dunklen, braunen bis schwarzbraunen, kolophoniumartigen Stücken, die sich u. a. in Benzin und heißem Leinöl leicht lösen. Auch hellere, mehr gelbe Produkte finden sich im Handel. Stellt man sich eine Schmelze aus Mangan und Blei her, so erhält man leicht lösliche Firnispräparate, die durch Auflösen in Benzin die sog. „flüssigen Sikkative“ geben.

Zur Darstellung des gefällten Manganresinates geht man von einer Natronharzseife aus. Man verseift 100 kg Kolophonium mit 35 kg Natronlauge von 25° Bé und insgesamt 965 kg Wasser und fällt mit einer heißen Lösung von 55 kg krystallisiertem, eisenfreiem Manganchlorür in 350 kg Wasser<sup>231)</sup>. Die anfangs sehr dicke Masse, die sich nur schwer rühren läßt, wird beim Sieden dünnflüssiger, so daß man von dem Niederschlag abgießen, auswaschen und abpressen kann. Nach dem Trocknen wird gemahlen. Man erhält auf diese Weise ein feines hellrosa Pulver<sup>232)</sup>, das sich in Leinöl von Zimmertemperatur löst.

Die Manganresinate gehören mit zu den wichtigsten Trockenstoffen der Lack- und Firnisindustrie. Man benutzt das geschmolzene Produkt vorzugsweise zur Herstellung billiger, bleifreier Firnisse und Hartharz-

lacke, das gefällt für helle, fette Lacke. Außerdem dient es, wie zahlreiche andere Resinate, als Schmelzfarbe zum Einbrennen auf Porzellan-glasuren. Infolge seiner stark katalytischen Wirksamkeit, die diejenige des Manganstearates übertrifft, hat man das Resinat als Katalysator bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Säuren verwandt<sup>233</sup>).

Das Naphthenat besteht aus einer weißen, weichen Masse, die nach und nach braun wird. Sie löst sich zu etwa 30% in den bekannten Lösungsmitteln. Beim Lösen in Äther und Amylacetat tritt teilweise Zersetzung ein<sup>13</sup>).

### Molybdänseifen.

Vgl. unter „Wolframseifen“, S. 63.

### Neodymseifen.

Vgl. unter „Lanthanseifen“, S. 50.

### Nickelseifen.

Während die Kobaltseifen als wirksamste Sikkative anzusehen sind, haben die Seifen des dem Kobalt verwandten Nickels keine Bedeutung als Trockner in der Lack- und Firnisindustrie erlangt. Sie finden in der Technik überhaupt keine allzu große Verwendung. Von Wichtigkeit sind sie im wesentlichen für die Hydrierung von Pflanzenölen und Tran. Es scheint, daß sie eine innigere Berührung des Öles mit dem Katalysator vermitteln und dadurch die katalytische Wasserstoffanlagerung fördern. Geringe Menge von Nickelseife bildet sich gewöhnlich schon bei höherer Temperatur von selbst aus dem Öl und dem Nickelkatalysator. Sie läßt sich besonders oft in gehärteten Fetten nachweisen, wenn freie Fettsäuren zugegen waren<sup>234</sup>). Häufig wird sie zusammen mit Kupfer- und Eisen-seifen angewandt. Ein weiteres Gebiet ist das der Imprägnierung von Leinwand und Leder. In neuerer Zeit sind Lösungen von Nickel-seife in Benzol oder anderen organischen Agenzien wegen ihrer Schaumkraft als Reinigungsmittel für Sämischleder und Textilien vorgeschlagen, die gegen gewöhnliche Alkaliseifen empfindlich sind<sup>17</sup>).

Die reinen Nickelseifen sind entweder farblos oder grün gefärbt. Das laurinsaure Nickel bildet weiße, krystalline Flocken von paraffin-ähnlichem Aussehen, die bei 44° C zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Nach *Abegg*<sup>235</sup>) haben sie die Zusammensetzung  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ni \cdot H_2O$  oder  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ni \cdot 3 H_2O$ . Das Palmitat ist ganz hellgrün, fast weiß gefärbt. Es stellt ein körniges Pulver dar, das bei etwa 80° C zu einer hellgrünen Flüssigkeit schmilzt; es scheint, daß hierbei unter Bildung

freier Palmitinsäure eine geringe Zersetzung eintritt. Beim Abkühlen erstarrt es zu einer krystallinen, paraffinartigen Masse, die außen weiß aussieht, im Innern aber grün gefärbt ist. Das Stearat ist ebenfalls ein hellgrünes, flockiges Pulver, aber dunkler als das Palmitat. Bei 100° C schmilzt es und bildet dann eine dickliche, grüne Flüssigkeit. Sie erstarrt zu einem durchsichtigen, brüchigen Glas. Auch das Stearat scheint sich beim Erhitzen zu zersetzen; jedenfalls ändert sich der Schmelzpunkt und wird unscharf.

Das Oleat ist bei gewöhnlicher Temperatur ein tief grünblaues Öl, das sich klebrig anfühlt. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 18—20° C. Nach *Kahlenberg*<sup>192)</sup> ist es eine grüne, amorphe Substanz. Es ist wenig beständig und oxydiert sich leicht an der Luft. Bemerkenswert ist seine verhältnismäßig große Wasserlöslichkeit. Das Erucateat ist ein weißer, krystalliner Körper, der deutlich nach Erucasäure riecht. Er wird bereits beim Drücken zwischen den Fingern weich. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 35° C<sup>17)</sup>.

Das Resinateat wird in der Porzellanmalerei zur Herstellung eines hellbraunen Lüsters benutzt. Seine Trockenwirkung in Lacken und Firnissen ist nur sehr unbedeutend.

Von dem Naphthenateat kennt man eine neutrale und eine saure Seife. Beide werden als giftige Zusätze zu Schiffsbodenfarben empfohlen<sup>74)</sup>.

### **Palladiumseifen.**

Die Palladiumseifen besitzen nur theoretisches Interesse. Man hat einige bezüglich ihrer trocknenden Eigenschaften untersucht und festgestellt, daß ihr Trockenwert ein sehr hoher ist. Für die Praxis ist das aber, schon des teuren Materials wegen, ohne Bedeutung.

### **Platinseifen.**

Den Platinseifen kommt ebenfalls nur wissenschaftliches Interesse zu. Die katalytischen Fähigkeiten des Platins machten es von vornherein wahrscheinlich, daß auch seine Seifen sich zur Sauerstoffübertragung eignen würden. Tatsächlich wurde festgestellt, daß das Platinlinoleat mit den besten Trockner abgibt<sup>203)</sup>. Einen praktischen Gebrauch kann man natürlich infolge des hohen Platinpreises hiervon nicht machen.

### **Praseodymseifen.**

Vgl. unter „Lanthanseifen“, S. 50.

### Quecksilberseifen.

Viele Quecksilberseifen sind infolge der leichten Reduzierbarkeit des Quecksilbers unbeständige Körper. Die Abscheidung von metallischem Quecksilber tritt immer bei Gegenwart von Feuchtigkeit ein. Umgekehrt scheidet sich auch leicht Quecksilber ab, wenn man gefällte Quecksilberseifen völlig entwässern will. Man erkennt die Zersetzung an der zunehmenden Verfärbung. Die im Handel befindlichen sog. Quecksilberseifen sind zum großen Teil gewöhnliche Alkalseifen unter Zusatz von Sublimat. Die hierbei stattfindende Umsetzung zu fettsaurem Quecksilber führt das Quecksilber in einen nichtionisierten Zustand über, wodurch die beabsichtigte desinfizierende Wirkung hinfällig wird; die in jeder Seife vorhandene Feuchtigkeit veranlaßt überdies schnell Graufärbung durch abgeschiedenes Quecksilber. Bei den meisten handelsüblichen Präparaten handelt es sich also nicht um eigentliche Quecksilberseifen, sondern um mehr oder weniger zersetzte Gemische. Haltbare antiseptische Quecksilberseifen sind nur mit Hilfe von organischen Quecksilberverbindungen herzustellen, in denen das Metall direkt an Kohlenstoff gebunden ist<sup>236</sup>).

Das laurinsaure Quecksilber wird in der früher beschriebenen Art (vgl. S. 13—14) aus alkoholischer Lösung gefällt. Man arbeitet aber hierbei möglichst in der Kälte, um eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden. Aus demselben Grund darf der Niederschlag auch nicht mit Äther ausgewaschen werden. Das Quecksilberlaurat bildet ein kompaktes weißes Pulver, das bei etwa 100° C unter Auftreten eines fettartigen Geruches zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt und nach dem Erkalten zu einem paraffinähnlichen Produkt erstarrt<sup>17</sup>). Das Palmitat ist ebenfalls ein weißes Pulver, das bei 105° C unzersetzt zu einer glänzenden, farblosen Flüssigkeit schmilzt und nach dem Kaltwerden wieder erhärtet; es bildet dann eine brüchige, transparente Masse<sup>17</sup>). Das Stearat ist auch weiß und feinpulverig. Es schmilzt bei 112,2° C zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die, ähnlich wie das Palmitat, nach dem Abkühlen wieder fest und durchscheinend wird<sup>17</sup>).

Das reine Oleat  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Hg$  ist ein weißer, salbenartiger, unbeständiger Körper. Beim Stehen, besonders am Licht, färbt er sich erst gelb, dann grau, wobei Zersetzung in Ölsäure und metallisches Quecksilber eintritt<sup>17</sup>). Sein Schmelzpunkt liegt unscharf bei 102—103° C<sup>237</sup>). Man erhält es in technischer Reinheit durch Fällen von Natriumoleat mit Sublimat bei Gegenwart freier Ölsäure. Für galenische Zwecke stellt man es durch Erhitzen von 75 Teilen Ölsäure mit 25 Teilen gelben Quecksilberoxyd und 25 Teilen Alkohol auf etwa 60° C und darauf folgendem Abdampfen auf im ganzen 100 Teile her. Es wird als Antisyphiliticum und zur Behandlung sonstiger Hauterkrankungen verwandt. Für die Herstellung des Erucats gilt das beim Laurat Gesagte. Die

feste Seife sieht wie Paraffin aus. Unterhalb von  $50^{\circ}\text{C}$  schmilzt sie zu einem klaren Öl, das nach Erucasäure riecht<sup>17)</sup>.

Das Linoleat dient ebenso wie das Kupferlinoleat und -resinat, mit denen es gewöhnlich gemeinsam angewandt wird, als Zusatz zu Schiffsbodenanstrichen.

Das Resinat hat im allgemeinen dieselbe Verwendung wie das Linoleat gefunden.

Das Naphthenat wird durch doppelte Umsetzung erhalten. Der Niederschlag scheint aus zwei verschiedenen Körpern zu bestehen, da sich ein Teil in Benzol, Äther u. a. m. löst und aus dieser Lösung als gelbe, klebrige Masse gewonnen werden kann, während ein anderer Teil als unlösliches, rotbraunes Pulver zurückbleibt, das vielleicht ein basisches Salz darstellt. Die Lösung der gelben Verbindung ist leicht zersetzlich und scheidet beim Stehen bzw. Erwärmen ein weißes Pulver ab (?). Eine nennenswerte technische Verwendung hat es, schon wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, nicht gefunden.

### Silberseifen.

Mengenmäßig ist die technische Verwendung der Silberseifen eine ziemlich beschränkte. Sonst aber werden sie vielfach gebraucht, so in der Keramik als Lüsterfarbe, in der Kosmetik zum Färben der Haare, in der Pharmacie zur Herstellung von Präparaten, die an Stelle von Silbereiweiß- und ähnlichen Verbindungen benutzt werden. Allerdings ist der Wert derartiger Präparate umstritten, da sie anscheinend nicht haltbar sind und das Silber sich infolge Reduktion bald als Metall abscheidet<sup>236)</sup>. An die für derartige Zwecke benutzten Silberseifen werden hohe Reinheitsansprüche gestellt. Das größte Interesse besitzen deshalb die Seifen reiner, definierter Säuren. Ihre Herstellung erfolgt im allgemeinen durch doppelte Umsetzung sorgfältig mit Alkali neutralisierter Fettsäuren mit Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung. Sie scheiden sich käsigt aus, setzen sich leicht ab und lassen sich fast alle nach dem Trocknen zu einem feinen Pulver zerreiben. Man kann aus ihnen Emulsionen herstellen, die allerdings leicht zum Absetzen neigen<sup>65)</sup>. Die meisten bekannten Silberseifen schmelzen unter Zersetzung bei Temperaturen über  $200^{\circ}\text{C}$ , so das Laurat, Palmitat, Stearat und Erucate. Die Schmelze nimmt dabei nach dem Abkühlen ein metallisches Aussehen an<sup>17)</sup>.

Das Caprylat  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Ag}$  läßt sich aus Alkohol in kristallisierter Form gewinnen<sup>238)</sup>. Das Pelargonat  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$  ist auch in heißem Wasser nur sehr schwer löslich und stellt einen flockigen, lichtempfindlichen Körper dar<sup>239)</sup>. Man hat von ihm mehrere Isomere erhalten, deren eines sich von der Camphersäure ableitet und wasserfrei kristallisiert; ein anderes wird als weißer, käsiger Niederschlag geschildert<sup>206)</sup>.

Das caprinsäure Silber  $C_{10}H_{19}O_2Ag$  wird nadelförmig aus kochendem Wasser gewonnen<sup>207</sup>); es existiert ebenfalls in mehreren Isomeren<sup>240</sup>). *Krafft*<sup>87</sup>) hat die Silberseife der Undecylsäure  $C_{11}H_{21}O_2Ag$  dargestellt, die in Wasser bereits praktisch unlöslich ist. Das aus wässriger Lösung gefällte Laurat  $C_{12}H_{23}O_2Ag$  bildet ein weißes Pulver, das sich fettig anfühlt. Aus alkoholischer Lösung scheidet es sich in Krystallform ab. Über seine Löslichkeit vgl. *Sthamer* und *Oudemans*<sup>241</sup>). Auch vom Laurat kennt man verschiedene Isomere<sup>242</sup>). Dargestellt sind ferner die Silberseifen der Tridecylsäure  $C_{13}H_{25}O_2Ag$ <sup>87</sup>), eine weiße<sup>210</sup>) und eine weißlichgelbe<sup>86</sup>) Seife der Myristinsäure  $C_{14}H_{27}O_2Ag$  und eine solche der Pentadecylsäure  $C_{15}H_{29}O_2Ag$ <sup>243</sup>).

Das Palmitat  $C_{16}H_{31}O_2Ag$  krystallisiert in Blättchenform<sup>244</sup>); von ihm existieren mehrere Isomere, so eins der Gallipharsäure. Das margarinsäure Silber  $C_{17}H_{33}O_2Ag$  bildet einen weißen, gelatinösen Niederschlag<sup>245</sup>). Das Stearat ist dem Palmitat sehr ähnlich. Der aus wässriger Lösung voluminös ausgefällte Körper<sup>124</sup>)<sup>125</sup>) läßt sich leicht mahlen und stellt dann ein weißes, sich weich und talkumartig anfühlen- des Pulver dar. Aus Alkohol kann es in Form von Krystallen der Zusammensetzung  $C_{18}H_{35}O_2Ag$  erhalten werden, die sich durch ihre Lichtbeständigkeit auszeichnen. Von isomeren Verbindungen ist eine von *Gutzeit*<sup>94</sup>) beschrieben worden.

Von Seifen noch höherer gesättigter Säuren sind bekannt die der Nonadekansäure  $C_{19}H_{37}O_2Ag$ <sup>95</sup>), der Behensäure  $C_{22}H_{43}O_2Ag$ <sup>246</sup>),  $C_{24}H_{47}O_2Ag$ <sup>247</sup>), der Cerotinsäure  $C_{26}H_{51}O_2Ag$ <sup>222</sup>), der Melissinsäure  $C_{30}H_{59}O_2Ag$ <sup>248</sup>), die bei 94° C zusammensintert und sich bei 140° C unter Schwarzfärbung zersetzt, der Psyllostearylsäure  $C_{33}H_{65}O_2Ag$  und der Triaikontan-*o*-carbonsäure  $C_{34}H_{67}O_2Ag$ . Eine praktische Anwendung kommt ihnen allen nicht zu.

Die Silberseifen der niederen ungesättigten Säuren vom Typus  $C_nH_{2n-2}O_2$  haben ebenfalls nur theoretisches Interesse. Man kennt die verschiedenen Isomeren  $C_8H_{13}O_2Ag$ <sup>249</sup>), ferner mehrere Seifen der Zusammensetzung  $C_9H_{15}O_2Ag$ <sup>250</sup>), teilweise krystallinische Körper, die auch noch in Wasser merklich löslich sind. Die Silberseifen, die sich von Säuren der Formel  $C_{10}H_{18}O_2$  ableiten, von denen eine ganze Anzahl hergestellt ist<sup>251</sup>), lösen sich dagegen kaum noch. Zu nennen ist ferner die lichtempfindliche Silberseife der Cimicinsäure  $C_{15}H_{27}O_2Ag$ <sup>102</sup>) und die der Lycopodiumölsäure  $C_{16}H_{29}O_2Ag$ .

Einige technische Bedeutung hat das Silberoleat gewonnen. Das technische Produkt ist grauweiß bis gelblichweiß gefärbt, bleibt immer etwas klebrig und läßt sich deshalb nicht pulverisieren. Der Ölsäuregeruch ist deutlich wahrnehmbar. Es findet in der Wundbehandlung und der Porzellanmalerei Anwendung. Das reine Salz der Formel  $C_{18}H_{33}O_2Ag$  stellt einen weißen, voluminösen Körper dar<sup>135</sup>), der sich

aus Alkohol nicht umkristallisieren läßt. Bekannt sind ferner die gleich zusammengesetzten Seifen, die sich von der Elaidinsäure<sup>152)</sup>, der Isoölsäure<sup>253)</sup> und anderen Isomeren ableiten<sup>104)</sup>. Über die Seife  $C_{20}H_{37}O_2Ag$  ist nichts Näheres bekannt. Dagegen ist das Silbererucat  $C_{22}H_{41}O_2Ag$  genauer untersucht. Es stellt ein grauweißes Pulver von wachsartiger Konsistenz dar, das im Geruch an die Erucasäure erinnert. Das chemisch reine Produkt bildet einen käsigen Niederschlag<sup>254)</sup>. Das Isomere des Erucates, die Silberseife der Brassidinsäure, wurde von *Krafft* und *Nördlinger*<sup>255)</sup> erhalten.

Von noch stärker ungesättigten Säuren kennt man mehrere Seifen der Formel  $C_3H_{11}O_2Ag$ , die teils flockige Niederschläge, teils Krystalle in Nadel- oder Schuppenform bilden; diese Verbindungen sollen lichtbeständig sein. In Wasser lösen sie sich nur sehr schwer. Über die Verbindung  $C_{10}H_{15}O_2Ag$  berichtet *Semmler*<sup>256)</sup>. Es ist auch noch eine zweite Seife derselben Zusammensetzung bekannt, nämlich die Silberseife der Diallylbuttersäure. Sonst sind noch zu erwähnen die Seifen  $C_{11}H_{17}O_2Ag$ ,  $C_{12}H_{19}O_2Ag$ ,  $C_{16}H_{27}O_2Ag$ , die sich am Licht schwarz färbt, das tairinsaure Silber  $C_{18}H_{39}O_2Ag$ <sup>257)</sup> und das ebenso zusammengesetzte Silbersalz der Stearolsäure<sup>112)</sup>.

Dem technischen, aus Leinöl gewonnenen Silberlinoleat werden hervorragende Trockeneigenschaften nachgerühmt<sup>203)</sup>. Eine praktische Bedeutung kommt dem ebensowenig zu wie die vorzügliche Eignung des Gold- und Platinlinoleates als Sikkative. Über die Seife der Behenolsäure  $C_{22}H_{39}O_2Ag$  hat *Hausknecht*<sup>114)</sup> berichtet.

Die Silberseife der noch stärker ungesättigten Isansäure  $C_{14}H_{19}O_2Ag$  ist ein weißes, amorphes Pulver.

Das Resinat stellt eine der wichtigsten Lüsterfarben dar. Man erhält es durch Schmelzen von Silberverbindungen mit Kolophonium, oft unter Zusatz von Schwefel (Silber-Schwefel-Resinat), oder durch Fällen einer Harzseifenlösung mit einem Silbersalz. Angewandt wird es in Lösung von Lavendelöl oder anderen ätherischen Ölen bei Gegenwart von basischem Wismutnitrat und Borsäure als Flußmittel. Beim Brennen wird es reduziert und gibt dann gelbe Lüster verschiedener, effektvoller Tönungen.

Von den Naphthenaten ist die Silberseife der Methyl-1-cyclopentancarbonsäure-2  $C_7H_{11}O_2Ag$  bekannt. Sie ist ein käsiger, in Wasser etwas löslicher Körper. Die Silberseife der Cyclopentanessigsäure  $C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot COOAg$  ist in heißem Wasser sehr schwer löslich und kristallisiert daraus in feinen Nadeln<sup>13)</sup>.

### Strontiumseifen.

Eine technische Bedeutung haben die Strontiumseifen bisher nicht gefunden. Dargestellt sind das laurinsaure Strontium  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Sr$

· H<sub>2</sub>O, das in Nadeln krystallisiert und sich bei ca. 240° C, ohne zu schmelzen, zersetzt<sup>119</sup>); das stearinsäure Strontium (C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sr, ein krystallines Pulver<sup>175</sup>), und das arachinsäure Strontium (C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sr, das ebenfalls in siedendem Alkohol lösliche Krystalle bildet<sup>95</sup>).

Das Strontiumoleat der normalen Zusammensetzung (C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sr ist eine pulverige Substanz, die sich in Alkohol und Äther löst. Die Strontiumseife der Behenolsäure erwähnt *Ullmann*<sup>258</sup>).

### Thalliumseifen.

Die Thalliumseifen zeigen einen bemerkenswerten Unterschied bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol, je nachdem der Säurerest einer flüssigen oder festen Fettsäure angehört. Vgl. dazu den „Analytischen Teil“, S. 70. Durch Kaliseife oder Kaliumhydroxyd wird ihre Löslichkeit gesteigert.

In neuerer Zeit hat man das Thalliumoleat versuchsweise als Zusatz zum Benzin in Verbrennungsmaschinen benutzt, um das Klopfen zu verhindern<sup>259</sup>).

### Thoriumseifen.

Vgl. unter „Lanthanseifen“, S. 50.

### Titanseifen.

Hergestellt wurde das Titanoleat. Sonst ist über fettsäure Titanverbindungen nichts Wesentliches bekannt.

### Uranseifen.

Eine der wichtigsten Lüsterfarben wird aus Uranseifen gewonnen. Neben dem Uranoleat und Uranlinoleat wird vorzugsweise das Uranresinat in ätherischer Lösung benutzt. Die Seife stellt man sich durch Schmelzen von 30 Teilen Kolophonium mit 10 Teilen salpetersaurem Uran her. Sie gibt nach dem Einbrennen auf Porzellan einen gelbgrünen Lüster. Durch Mischungen mit anderen Metallresinaten lassen sich die verschiedensten Farbeffekte erzielen.

### Vanadinseifen.

Hiervon sind eine Reihe der üblichen, für die Lack- und Firnisindustrie in Frage kommenden Seifen dargestellt worden, um sie auf ihre Eignung als Trockner zu prüfen. Die Untersuchungen sind noch zu keinem Abschluß gelangt. Nur so viel läßt sich sagen, daß die Vana-

dinseifen sicherlich trocknende Eigenschaften in beträchtlichem Maße besitzen, die aber voraussichtlich nicht bessere sind als die anderer, billigerer Sikkative. Jedenfalls gehen die Meinungen der Fachleute vorläufig noch auseinander.

#### Wismutseifen.

Von diesen Seifen haben nur das Oleat und Resinat technische Bedeutung erlangt. Beide dienen in der Porzellanmalerei zur Erzeugung des wichtigsten farblosen Lüsters. Zu ihrer Herstellung schmilzt man z. B. 30 Teile Kolophonium auf dem Sandbad und fügt dann unter Rühren nach und nach 10 Teile salpetersaures Wismut hinzu. Sobald Braunfärbung auftritt, verdünnt man mit 40 Teilen Lavendelöl, läßt erkalten, versetzt mit weiteren 35 Teilen Lavendelöl und dekantiert schließlich vom Ungelösten<sup>260</sup>). Auf diese Weise erhält man eine ätherische Lösung von Wismutresinat, die auf Porzellan oder Glas eingebraunt einen farblosen Lüster gibt, dem man durch Beimischung von Bleiresinat Perlmutterglanz verleihen kann. Durch Zusätze anderer Metallresinate, z. B. von harzsaurem Uran, Silber, Chrom, Eisen u. a. m. lassen sich mannigfaltige, irisierende Farbeffekte, die auf der kolloidalen Ausscheidung der Metalle beruhen, hervorrufen. Die Anwendung des Wismutoleats geschieht in ähnlicher Weise.

#### Wolframseifen.

Das Wolfram ist ebenso wie das Molybdän trotz seines schwach-basischen, mehr amphoteren Charakters doch befähigt, Seifen zu bilden. Reine Wolfram-Fettsäureverbindungen scheinen bisher allerdings noch nicht isoliert zu sein. Man hat aber technische Präparate hergestellt, die für wasserfeste Imprägnierungen vorgeschlagen sind. Über den Erfolg ist nichts Näheres bekannt geworden. Einer umfangreichen Verwendung derartiger Seifen dürfte aber jedenfalls der hohe Preis im Wege stehen.

#### Ytterbiumseifen.

Vgl. unter „Lanthanseifen“, S. 50.

#### Zinkseifen.

Die besonderen Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der Zinkseifen sind durch den amphoteren Charakter des Zinkes bestimmt. Dieser zeigt sich in der leichten Verteilung des fettsauren Zinkes in alkalischen und ammoniakalischen Lösungen. In dieser Hinsicht ähneln die Zinkseifen u. a. denen des Kupfers, Bleis, Zinns, Chroms und Alu-

miniums. Es gründen sich darauf eine Reihe von Patenten zur Herstellung von imprägnierenden Lösungen<sup>261)</sup>, die zum Wasserfestmachen von Geweben, Leder, Kunststeinen usw. verwandt werden. Mischt man demnach wässrige, alkalische Lösungen von Metallhydroxyden mit einer ebenfalls in Wasser gelösten Alkaliseife, so entsteht eine Milch, aus der sich die gebildete Metallseife nicht ausscheidet; erst nach dem Verdunsten des Wassers bleibt sie als in Wasser unlöslicher Niederschlag zurück. Als bestes Peptisationsmittel hat sich Ammoniak bewährt, das überdies verdunstet, ohne ein lösliches Salz zu hinterlassen. Hierauf beruht die Herstellung der *Ruffschen* ammoniakalischen Zinkseifenlösung. (Vgl. unter Zinkoleat.) Derartige wässrige Präparate sind wesentlich billiger als die sonst bekannten Auflösungen von Zinkseifen in organischen Lösungsmitteln, die für gleiche Zwecke Verwendung finden können<sup>262)</sup>. Die schwache Basizität der Zinkseifen macht das Zink wenig für die Neutralisation von Seifen geeignet, da sich hierbei stets Emulsionen bilden<sup>65)</sup>. Andererseits läßt sich dieses Emulsionsvermögen technisch verwerten. So schlägt *Davidsohn*<sup>263)</sup> einen geringen Zusatz von Zinkhydroxyd zu Rasierseifen vor; dadurch kommen neben den schwach antiseptischen Eigenschaften des Zinkhydroxyds seine schaumverbessernden zur Geltung, die auf die Bildung emulgierender Zinkseife zurückzuführen sind. Eine weitere Folge der schwachen Base ist die verhältnismäßig leichte Hydrolisierbarkeit der Zinkseifen. Dadurch wird auch das Verhalten von Zinkpigmenten in Lacken und Firnissen ein anderes als das sonstiger Pigmente; die aus Leinöl und Zinkweiß bestehenden Farbanstriche werden leichter durch Wasser angegriffen. Die Bildung der Metallseife geht langsamer vonstatten als z. B. beim Blei. Läßt man Zinkweiß mit Leinöl einige Zeit stehen, so wirkt die sich bildende Seife zunächst verflüssigend; nach längerem Stehen gerinnt das Gemisch und wird körnig<sup>46)</sup>. Es mag in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß nach *Ragg* zwischen Lithopon und Leinöl keine Reaktion im Sinne einer Zinkseifenbildung stattfindet.

Das Caprylat ist in kaltem Wasser nur sehr schwer, aber immerhin noch etwas löslich. Wesentlich leichter löst es sich in viel kochendem Alkohol, aus dem es sich ebenso wie aus Wasser umkrystallisieren läßt. Man erhält es dann in Form von Krystallschuppen der Zusammensetzung  $(C_8H_{15}O_2)_2Zn$ , die bei 135—136° C schmelzen<sup>76)</sup> <sup>118)</sup> <sup>264)</sup>. Das Pelargonat löst sich nur schwer auch in siedendem Alkohol<sup>157)</sup>. Das Laurat  $(C_{12}H_{23}O_2)_2Zn$  wird als ein flockiges, weißes, seidiges Pulver beschrieben, das bei 128° C zu einer wasserhellen, klaren Flüssigkeit schmilzt und nach dem Erstarren eine durchscheinende, weiße Masse bildet<sup>17)</sup> <sup>265)</sup>. Nach *Caspari*<sup>119)</sup> krystallisiert es in Nadeln.

Das technische Palmitat enthält, wie alle im Handel befindlichen Palmitate, auch ölsaures Salz. Man gewinnt es durch Alkaliverseifung

von Palmölfettsäure und Fällungen in der Siedehitze mit einer wässrigen Lösung von Zinksulfat. Der Niederschlag wird ausgewaschen und entweder nur getrocknet oder aber zur völligen Entwässerung geschmolzen. Man erhält so, je nachdem, das „gefällte“ bzw. „geschmolzene“ Palmitat. In Mineralölen, Terpentin und Benzin ist es leicht löslich. Auf Kobaltfirnisfilme wirkt es, wie andere Zinkseifen auch, härtend; dagegen sind seine Trockeneigenschaften nur unbedeutend. Das reine Salz bildet ein weißes, flockiges, sehr leichtes und voluminöses Pulver, das sich wie Talkum anfühlt, bei 129° C schmilzt und zu einem etwas durchscheinenden, brüchigen Körper erstarrt. Das Zinkstearat ist die technisch wichtigste Zinkseife, da sie ausgedehnte Anwendung in der Kosmetik gefunden hat. Nach einer Vorschrift der Seifensiederzeitung<sup>266</sup>) stellt man sie dar, indem man eine verdünnte Lösung von Natronlauge in der Siedehitze mit geschmolzenem Stearin neutralisiert und die entstandene Lösung mit etwas überschüssigem Zinksulfat heiß fällt. Durch völliges Entwässern erhält man ein feines Pulver, das als milder, antiseptischer Zusatz zu Pudern und zur Herstellung von Schminken dient. Es muß allerdings betont werden, daß die antiseptische Wirkung des stearinsäuren wie überhaupt des fettsäuren Zinks sehr problematisch ist, da das Zink, ähnlich wie das Aluminium, in Verbindung mit Fettsäure seine adstringierenden Eigenschaften nicht entfalten kann<sup>236</sup>). Chemisch reines Zinkstearat gewinnt man durch Fällung einer heißen, alkoholischen Alkalistearatlösung mit Zinkchlorid oder einer Lösung freier Stearinsäure mit Zinkacetat<sup>267</sup>). Es ähnelt im Aussehen dem Palmitat, ist aber eine Kleinigkeit weißer als dieses. Das leichte, voluminöse, talkumartige Pulver schmilzt bei ca. 130° C zu einer blanken, wasserähnlichen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer transparenten, glasigen Masse von krystallinem Aussehen erstarrt und sich leicht pulvern läßt<sup>17</sup>)<sup>265</sup>). Von der leichten Emulgierbarkeit der Zinkseifen macht man bei der Fabrikation von Stearactermes, wie sie für Salben oder Rasiercremes benutzt werden, Gebrauch. Man verseift z. B. geschmolzenes Stearin bei ca. 70° C mit einer Glycerin und Alkohol enthaltenden Pottaschelösung und arbeitet in die schaumige Seifenlösung eine Aufschlammung von Wasser, Glycerin und Zinkweiß ein<sup>65</sup>). — Das behensaure Zink ( $C_{22}H_{43}O_2$ )<sub>2</sub>Zn ist von *Talanzew*<sup>268</sup>) untersucht.

Von den niederen, ungesättigten Säuren wird die Seife ( $C_8H_{13}O_2$ )<sub>2</sub>Zn als flockiger Niederschlag beschrieben<sup>269</sup>). ( $C_9H_{15}O_2$ )<sub>2</sub>Zn ist bereits fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Gewisse Bedeutung hat das technische Zinkoleat. Man erhält es nach *Chevreul* durch Fällung von Natriumoleat mit einem gelösten Zinksalz als weißen Niederschlag<sup>229</sup>). Rein entspricht seine Zusammensetzung der Formel ( $C_{18}H_{33}O_2$ )<sub>2</sub>Zn. Aus Alkohol gefällt, bildet es eine mehr cremefarbige, amorphe, wachsartige Masse, die zum Klumpen neigt, sich immer etwas klebrig anfühlt, aber

härter als Bleioleat ist. Beim Erwärmen erweicht sie und schmilzt zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt des Oleats liegt unscharf bei ungefähr  $70^{\circ}\text{C}$ . Ein technisches Produkt erhält man direkt aus Zinkoxyd und Ölsäure<sup>17)</sup>. Seiner plastischen Eigenschaften wegen wird es zum Anteigen von Modelliermassen benutzt. Lösungen in organischen Agenzien dienen zur Imprägnierung von Geweben. Man kann die wasserabweisende Zinkseife auch unmittelbar auf der Faser durch Tränken der Textilien zuerst mit Natriumoleat, dann mit einer Lösung von Zinksulfat erzeugen. Sehr geeignet und wirtschaftlich ist die Behandlung mit wäßrig-ammoniakalischer Zinkseifenlösung. Man erhält sie nach *Ruff*<sup>270)</sup>, indem man z. B. eine gewöhnliche Oleinseifenlösung mit einer solchen von Zinksulfat in äquivalentem Verhältnis oder auch im Überschuß versetzt und das ausgefallene Zinkoleat nach gründlichem Auswaschen mit Wasser mit einer Lösung von Ammoniak oder Ammoniak abspaltenden Salzen, wie z. B. Ammoncarbonat, erwärmt. Dadurch entsteht eine weißlich-trübe Flüssigkeit, die ohne weiteres für die Imprägnierung geeignet ist. Eine Lösung von Zinkoleat in Petroleum unter Zusatz von Talg und Firnis dient nach *Innes* als Rostschutzmittel<sup>271)</sup>. Von nur wissenschaftlichem Interesse sind die drei kristallinen Isomere, die sich von der Petroselin-, Isoöl- und Rapinsäure ableiten.

Das reine Linoleat  $(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2\text{Zn}$  scheidet sich aus alkoholischer Lösung in Form warzenförmiger Gebilde aus<sup>272)</sup>. Es löst sich in Äther, ist aber in Wasser völlig unlöslich. Das technische Produkt findet ähnlich wie das Palmitat Anwendung als Härtungsmittel in der Lack- und Firnisindustrie. Sein Wert als Sikkativ ist nur gering; zusammen mit Kobaltfirnissen verbessert es aber die Trockeneigenschaften des Kobaltsikkatives, so daß es häufig in Mischung mit diesem angewandt wird. Als Zusatz zu Wandtrocknern in Verbindung mit Harz wirkt es isolierend.

Das Zinktungat hat Spezialanwendungen in der Lack- und Firnisindustrie gefunden.

Die Herstellung des technischen Resinates erfolgt durch Verseifen von Kolophonium mit Sodalösung und Fällen der Natriumresinatlösung mit Zinksulfat. Ein entsprechender Ansatz besteht aus: 1. 15 Teile Soda, kryst., 25 Teile Kolophonium, 250 Teile Wasser; 2. 15 Teile Zinkvitriol, entwässert, 60 Teile Wasser<sup>231)</sup>. Nach dem Kolieren und Abpressen der Fällung wird gemahlen. Das Resinat stellt dann ein feines, weißes Pulver dar, das aber kein neutrales Salz enthält, auch dann nicht, wenn die Herstellung bei niedriger Temperatur erfolgte; vielmehr besteht es aus einem Gemisch von basischem Resinat und freier Harzsäure, was auf die Neigung des amphoteren Zinks zur Bildung basischer Salze zurückzuführen ist<sup>58)</sup>. Verwandt wird es bei der Herstellung von

Hartharzlacken. Seine trocknenden Eigenschaften sind wie die der anderen Zinkseifen nur sehr gering. Es ist auch ein geschmolzenes Produkt im Handel, das ebenfalls in der Firnisindustrie benutzt wird. Dieses löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Terpentinöl, bei 140° C auch in Leinöl auf. In Verbindung mit basischen Anilinfarbstoffen wird es zur Herstellung von Resinatfarben verwandt<sup>72)</sup> <sup>152)</sup>. Die keramische Industrie gebraucht es als farblosen Lüster<sup>154)</sup>.

Das Naphthenat stellt eine gelbbraune, transparente, klebrige Masse dar, die sich aber zerschlagen läßt; die einzelnen Stücke fließen jedoch beim Stehen wieder zusammen. Von anderen wird das Naphthenat als weißes, amorphes Pulver beschrieben. In Alkohol löst es sich nur zu etwa 10 %; dagegen ist es in den üblichen organischen Lösungsmitteln bis zu 50 % und darüber hinaus löslich<sup>13)</sup>. Es kann in Mischungen mit Resinaten und Oleaten als Ersatz für Leinöl dienen<sup>273)</sup>. Seine Trockenwirkung soll 1½mal so groß sein wie die des Zinkresinats und Zinkoleats. Durch Zusatz von Zinknaphthenat zu Naphthenatkunstharzen und Naphthenatkunstwachsen läßt sich deren Elastizität und Härte in gewissen Grenzen beeinflussen.

### Zinnseifen.

Für die Technik von einer gewissen Wichtigkeit ist das Zinnoleat, das hauptsächlich in der Druckerei und Färberei zum „Avivieren“ benutzt wird. Daneben werden von der Industrie noch das Linoleat und das Resinat in mehr oder weniger hellen Präparaten hergestellt, die in der Keramik und für metallochemische Zwecke Anwendung finden. Über die Angreifbarkeit von Zinn durch Naphthensäure vgl. S. 4.

### III. Analytischer Teil.

Die Untersuchung der reinen Metallseifen beschränkt sich im allgemeinen auf den Nachweis und die Bestimmung der Anionen und Kationen. Bei den technischen Produkten sind noch die Verunreinigungen, die aus den Ausgangsmaterialien und der Apparatur stammen, zu berücksichtigen, ferner der Gehalt an nichtgebundenem Metall bzw. freier Fettsäure und Oxysäure. Hinzu kommt für viele Zwecke eine Beurteilung der Löslichkeit und der Farbe, eine Feststellung des Wassergehaltes, des Feinheitsgrades u. a. m.

Ein Sonderinteresse verdienen einige Methoden, die zwar nicht die Analyse der Metallseifen selber betreffen, aber mit Hilfe von Metallseifen ausgeführt werden.

#### Analyse der Metallseifen.

Zur Untersuchung werden die Metallseifen in der Wärme mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt. Dabei scheiden sich die freien organischen Säuren an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Sind die Metallseifen stark eingetrocknet, so daß sie von wäßrigen Säuren nur schwer benetzt werden, dann digeriert man sie vorteilhaft mit alkoholischer Salzsäure, wodurch auch die Bleiseifen der gesättigten Fettsäuren leicht zersetzt werden. Man muß dann aber nach dem Filtrieren die alkoholische Lösung mit Alkali erhitzen, um eventuell gebildete Äthylester zu verseifen<sup>274</sup>). Geeigneter ist es, unter Zusatz von Äther zu arbeiten. Es bilden sich dann zwei Schichten, deren obere, ätherische, die Fett- und Harzsäuren gelöst enthält; in der unteren, wässrigen Lösung befinden sich die Basen der Metallseifen in Form anorganischer Salze. Die weitere Untersuchung wird nach den bekannten Methoden der Öl- und Fettanalyse bzw. Mineralanalyse vorgenommen<sup>275</sup>). Über die direkte analytische Bestimmung der Kalkseifen mit Lösungsmitteln ist eine Arbeit von *Salm* und *Prager*<sup>276</sup>) erschienen, in der nachgewiesen wird, daß eine einfache Ätherextraktion erhebliche Unterwerte ergibt. Über Verunreinigungen von Ölen durch Erdalkaliseifen und ihre analytische Behandlung vgl. „Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie“<sup>277</sup>). Wichtig für viele Zwecke (Sikkative!) ist die Bestimmung des gebundenen Metalles im Gegensatz zum Gesamtmetallgehalt. Zu seiner Ermittlung verascht

man ca. 5 g Substanz und bestimmt das Metall in der Asche. Eine andere Probe wird mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Terpentin, Äther, Chloroform usw. extrahiert und in dem Rückstand die Metallmenge ermittelt. Die Differenz ergibt den Gehalt an gebundenem Metall.

Über die Prüfung auf Löslichkeit, insbesondere von Sikkativen, vgl. <sup>275)</sup>. — Der Gehalt an Oxyssäuren, die ö unlösliche Bleiseifen bilden und den Firnis trüben<sup>275)</sup>, wird nach *Fahrion*<sup>278)</sup> ermittelt.

Die Wasserbestimmung ist insofern von Bedeutung, als sie oft ein einfaches Unterscheidungsmerkmal bietet, ob es sich bei einer Metallseife um geschmolzenes oder gefälltes Material handelt. Die durch den Schmelzprozeß hergestellten Seifen sind praktisch wasserfrei, während die durch Fällung erhaltenen, wenigstens soweit technische Produkte in Frage kommen, gewöhnlich mehrere Prozente Wasser enthalten, auch wenn es sich nicht um pastenförmige Präparate handelt.

#### **Trennung höherer und niederer Fettsäuren als Magnesiaseifen.**

Die verschiedene Löslichkeit der Magnesiaseifen ist zur Trennung freier Fettsäuren vorgeschlagen worden. Wenn man ihre alkoholische Lösung mit Ammoniak sättigt und eine ebenfalls alkoholische Lösung von Magnesiumacetat hinzufügt, so scheiden sich zuerst die Magnesiaseifen der höheren Fettsäuren aus. Durch Filtrieren, Zersetzen der Seifen, abermaliges Lösen der Säuren und Fällern fraktioniert man so lange, bis der Schmelzpunkt der untersuchten Säurefraktion konstant ist<sup>279)</sup>.

#### **Volumetrische Bestimmung mit Natriumpalmitat.**

Calcium- und Magnesiumsalze lassen sich volumetrisch mit Hilfe einer wässrigen Lösung von Natriumpalmitat bestimmen<sup>280)</sup>.

#### **Nachweis von Naphthensäure neben Fettsäure.**

Der Unterschied der Löslichkeit der fettsauren und naphthensauren Magnesia reicht aus, um Naphthensäure neben Fettsäure nachzuweisen. Man fällt zu diesem Zweck eine wässrige Lösung der zu untersuchenden Alkaliseife mit einer 10proz. Lösung von Magnesiumchlorid im Überschuß und kocht, wobei die naphthensaure Magnesia in Lösung geht. Nach dem Filtrieren, Eindampfen des Filtrates und Zugabe einiger Tropfen Salzsäure zeigt eine weiße Trübung das Vorhandensein von Naphthensäure an<sup>281)</sup>.

Diese Methode ist nur in Abwesenheit von Linol- und Linolensäure zuverlässig, die ebenfalls lösliche Magnesiaseifen geben<sup>19)</sup>. Die Kupfersulfatprobe<sup>282)</sup>, die auf der Bildung des mit grüner Farbe in Benzin oder Benzol löslichen Kupfernaphthenates beruht, wird noch umstritten<sup>22)</sup><sup>283)</sup>.

### **Trennung flüssiger und fester Fettsäuren als Thalloseifen.**

Die Löslichkeit der Thalloseifen, die sich von flüssigen Fettsäuren ableiten, in Wasser und Alkohol bzw. deren Gemischen ist eine erheblich größere als die von solchen, die als Rest eine feste Fettsäure enthalten. (Vgl. dazu S. 62.) Hierdurch ist die Möglichkeit einer Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren gegeben<sup>30) 31)</sup>.

### **Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren als Bleiseifen.**

Da die Bleiseifen ungesättigter Fettsäuren ätherlöslich sind, die der gesättigten nicht, so lassen sich auf diese Weise ungesättigte von gesättigten Fettsäuren trennen.

### **Prüfung des Aluminiumstearats auf Gelierfähigkeit.**

Die Gelierfähigkeit des Aluminiumstearates ist für seine technische Verwendung von ausschlaggebender Bedeutung. Die Prüfung hierauf erfolgt in der Weise, daß 10 g Stearat mit 90% Paraffinöl in einem 200-ccm-Becherglas unter starkem Rühren auf 80°—100° C erhitzt werden. Wenn alles gelöst ist, läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen. Je fester das erhaltene Gel ist, desto besser ist die Qualität des Stearates und desto größer seine Ausgiebigkeit. Klarheit und Farblosigkeit (Abwesenheit von Eisen!) des Gels zeigen an, ob es in der Lackindustrie auch für helle Farbanstriche benutzt werden kann<sup>44)</sup>.

---

## Literaturnachweis.

- 1) *Mayer, Schaeffer* u. *Terroine*, C. R. Acad. Sci., Paris 1907, S. 918; 1908, S. 484.
- 2) Dr. *Hans Heller*, Chemie u. Technologie d. Seifen u. Waschmittel **3**, 65 (1930).
- 3) Dr. *Hans Heller*, Chemie u. Technologie d. Seifen u. Waschmittel **3**, 28 (1930).
- 4) *Wittka*, Seifens.-Ztg. 1927, S. 740.
- 5) *E. L. Lederer*, Dtsch. Parfümerie-Ztg. **14**, 487—488.
- 6) Dr. *Hans Heller*, Chemie und Technologie der Seifen und Waschmittel **3**, 588—589 (1930).
- 7) Haus-Z. Aluminium H. 6/7, Sept./Okt. 1930.
- 8) *Ed. Donath*, Chem.-Ztg. 1930, Nr. 13, S. 125.
- 9) Metallges. A.-G., Frankfurt a. M., Silumin in der chem. Ind.
- 10) Aus einer Privatmitteilung an die chem.-metallurg. Z. Die Metallbörse.
- 11) Neftanoje Djelo 1912, Nr. 6; Chem.-Ztg. 1912, Rep. 17.
- 12) Naphthensäuren. Berlin 1922.
- 13) Dr. *M. Naphtali*, Chemie, Technologie u. Analyse d. Naphthensäuren 1927.
- 14) Erdöl u. Teer **12**, 12 (1925).
- 15) Über Sulfidseifen, gegen Metallvergiftung. Seifens.-Ztg. 1912, Nr. 15.
- 16) *Allan A. Politt*, Die Ursachen und die Bekämpfung der Korrosion, 1926, S. 39.
- 17) *Whitemore* u. *Lauro*, Metallic Soaps. Ind. Engng. Chem. S. 646—649, Juni 1930.
- 18) *Bertram*, Z. dtsch. Öl- u. Fettind. 1925, S. 783.
- 19) *Marcusson*, Z. angew. Chem. **30 I**, S. 388.
- 20) *Kocicki* u. *Pilat*, Petroleum **11**, 310; Chem. Zbl. 1916 I, S. 1145.
- 21) *Zernick*, Erdöl u. Teer **13**, 12 (1925).
- 22) Seifens.-Ztg. 1923, S. 591.
- 23) J. prakt. Chem. 1925.
- 24) *Vullé* u. *Gibson*, J. Amer. chem. Soc. 1902, S. 215.
- 25) *Ullmann*, Encyclopädie d. techn. Chemie **10**, 347 (1922); The Analyst **37**, 399—400 (Sept.).
- 26) *J. W. Fay* u. *G. S. Hamilton*, Eighth Int. Cong. Appl. Chem., 1912, Sect. V, D. Orig. Comm. **11**, 7—11; Seifens.-Ztg. 1912, Nr. 43, S. 1144.
- 27) *Ubbelohde*, Handb. d. Öle u. Fette (1929) I.
- 28) *E. Asselin*, C. R. Acad. Sci., Paris **76**, 884.
- 29) Chem. Zbl. 1912 II, S. 1343.
- 30) Chem. Umschau 1922.
- 31) Z. dtsch. Öl- u. Fettind. 1924, S. 277.
- 32) Kolloidchem. Beih. **15**, 1 (1922).
- 33) Dr. *Hans Heller*, Chemie u. Technologie d. Seifen u. Waschmittel **3**, 152 (1930).
- 34) Dr. *Hans Heller*, Chemie u. Technologie d. Seifen u. Waschmittel **3**, 113 (1930).
- 35) *J. W. Fay* u. *S. G. Hamilton*, Seifens.-Ztg. 1912, Nr. 43, S. 1144.
- 36) Farben-Ztg. 1928/29, Nr. 6, S. 326; Nr. 7, S. 414; Nr. 8, S. 503.
- 37) Fettsaure Aluminiumverbindungen und ihr Einfluß auf die Eigenschaften öligter Bindemittel, Farben-Ztg. 1931, Nr. 36. Fettsaure Aluminiumverbindungen und ihre Quellung in organischen Lösungsmitteln, Farben-Ztg. 1931, Nr. 47, 48 u. 49.
- 38) *Andés*, prakt. Receptbuch **272** (1925), 4. Ausg.

- 39) The Analyst **37**, 399, Sept.; Chem. Zbl. 1912 II, S. 1343.
- 40) DRP. 19298.
- 41) *Hans Wagner*, Die Körperfarben, S. 437. Stuttgart 1928.
- 42) Vgl. hierzu DRP. 389352.
- 43) Dr. *Markowicz*, aus dem chem. Laboratorium der Fa. F. Wilhelmi, A.-G., Taucha.
- 44) The Chem. Trade Journ. and Chem. Eng., 17. 10. 30; Ref. *Braun*, Metallbörse 5. 11. 30, Nr. 89, S. 2470.
- 45) Amer. Pat. 1397738.
- 46) Nach einer Mitteilung von Dr.-Ing. *Wilhelm van Willen Scholten*, Inst. f. Lackforschung, Berlin N 58.
- 47) Vortrag a. d. Hauptvers. d. Vereins deutsch. Chemiker, Frankfurt a. M., 1930.
- 48) *H. A. Gardener*, Scientific Section Circular, Januar 1929, Nr. 342.
- 50) Farben-Ztg. 1928, S. 1370, 1977 u. 3267.
- 51) The Chem. Trade Journ. and Chem. Eng. Nr. 2243, S. 488, 16. 5. 30.
- 52) Mallinckrodt Chemical Works, The Chem. Trade Journ. and Chem. Eng., 17. 10. 1930; Ref. *Braun*, Metallbörse Nr. 89, 5. 11. 1930, S. 2470.
- 53) *Schön*, Lieb. Ann. 244.
- 54) *Lange*, Chem.-techn. Vorschr. 1923 II, S. 386ff.
- 55) DRP. 242774.
- 56) *E. Jentsch*, Färber-Ztg. 1918, S. 3.
- 57) DRP. 78607.
- 58) *Max Bottler*, Die Trockenmittel, 1915.
- 59) Dr. *F. Wilhelmi*, A.-G., Farben-Ztg. 1919, Nr. 3.
- 60) Z. angew. Chem. **38**, S. 71 (1925).
- 61) *Ruth* u. *Asser*, DRP. 327580.
- 62) *Ruth* u. *Asser*, DRP. 328580.
- 63) *Ruth* u. *Asser*, DRP. 332866.
- 64) Carl Jäger, G. m. b. H., DRP. 364564.
- 65) *Otto Lange*, Technik der Emulsionen, 1929.
- 66) DRP. 312220, 313526, 323193, 325796.
- 67) *Ludwig Schäfer*, DRP. 146774.
- 68) Dr. *C. Geiger*, Handb. d. Eisen- u. Stahlgießerei 1925 I, S. 615.
- 69) I. P. Bemberg A.G., DRP. 496444.
- 70) *Ullmann*, Encyclopädie der techn. Chemie 1915 VI, S. 487.
- 71) Jber. üb. d. Fortschritte d. Chemie 1893.
- 72) Dr. *Ferd. Fischer*, Handb. d. chem. Technologie 1902 II.
- 73) DRP. 416706.
- 74) *Burstin*, DRP. 319399.
- 75) *Zincke*, Lieb. Ann. **152**, 10; *van Renesse*, ebenda 171, 382; *Scala*, Gazzetta chimica italiana I, 322.
- 76) *van Renesse*, Lieb. Ann. **53**, 399.
- 77) J. Chem. Soc. **91**, 1837.
- 78) *von Grossmann*, Ber. **26**, 643.
- 79) *Jourdan*, Lieb. Ann. **200**, 110; *Scala*, Gazzetta chimica italiana **38 I**, 309.
- 80) *Rowney*, Lieb. Ann. **79**, 241; *Fischer*, ebenda 118, 313; *Schulte*, Ber. **42**, 3612.
- 81) *Heintz*, Lieb. Ann. **92**, 294; *Holzmann*, Arch. d. Pharm. **236**, 418.
- 82) *Oudemans*, J. prakt. Chem. (1), **89**, 208; *Caspari*, Lieb. Ann. **27**, 307.
- 83) *O. Hahn*, Einiges a. d. angew. Radiumchemie, Vortrag i. Verein Deutscher Chemiker, Berlin, 9. 11. 1931.
- 84) *Blau*, Mh. Chemie **26**, 107.
- 85) *Playfair*, Lieb. Ann. **37**, 160; *Heintz*, ebenda **92**, 293.
- 86) C. R. Acad. Sci., Paris **126**, 1876.

- 87) Ber. dtsch. chem. Ges. **12**.
- 88) J. chem. Soc. **87**, 1898.
- 89) Bull. Soc. chim. France (3) **2**, 153.
- 90) Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 962.
- 91) *Heintz*, Lieb. Ann. **88**, 298.
- 92) *Becker*, Lieb. Ann. **102**, 209; *Krafft*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**.
- 93) *Heintz*, Ann. Phys. **87**, 565; J. prakt. Chem. (1) **66**, 30.
- 94) *Guthzeit*, Lieb. Ann. **204**.
- 95) *Scheven* u. *Gößmann*, Lieb. Ann. **97**.
- 96) *Völker*, Lieb. Ann. **64**, 344.
- 97) *Holzmann*, Arch. Pharm. **236**, 425.
- 98) *Beilstein*, Handb. d. organ. Chem. 1920 II.
- 99) *Fittig* u. *Schneegans*, Lieb. Ann. **227**.
- 100) Arch. Pharm. **234**, 668.
- 101) *Becker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1413.
- 102) Lieb. Ann. **114**.
- 103) *Gössmann* u. *Scheven*, Lieb. Ann. **94**.
- 104) *Ponzo*, Gazzetta chim. ital. **34 II**, 84.
- 105) *Gottlieb*, Lieb. Ann. **57**, 41.
- 106) *K. Farnsteiner*, Chem. Zbl. 1899 I, S. 546.
- 107) Jber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1847/48, S. 567.
- 108) *Darby*, Lieb. Ann. **69**, 4; *Otto*, ebenda **127**, 184.
- 109) *Alexander* u. *Saizew*, J. prakt. Chem. (2) **49**.
- 110) *Rupe* u. *Lotz*, Lieb. Ann. **369**.
- 111) *Barbier*, Bull. Soc. chim. France (3) **9**, 804.
- 112) *Overbeck*, Lieb. Ann. **140**.
- 113) *Peters*, Mh. Chem. **7**, 555.
- 114) *Hausknecht*, Lieb. Ann. **143**.
- 115) *Aschan*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**.
- 116) *K. Charitschkow*, J. russ. phys.-chem. Ges. 1912, S. 29.
- 117) The Journ. of the chem. Ind., Japan, **33**, Aug. 1930, Nr. 8, S. 319 B.
- 118) *Zincke*, Lieb. Ann. **152**.
- 119) *Caspari*, Amer. Chem. J. **27**.
- 120) *Heintz*, Lieb. Ann. **92**, 293.
- 121) *Borck*, Jber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1850, 404.
- 122) *Heintz*, Lieb. Ann. **88**, 299; *Maskelyne*, J. prakt. Chem. (1), **65**, 293.
- 123) *Colson*, C. R. Acad. Sci., Paris **136**, 1665; Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 425.
- 124) *Redtenbacher*, Lieb. Ann. **35**.
- 125) *Heintz*, Ann. Phys. **87**, 564.
- 126) *Lidow*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, Ref. 97.
- 127) *Pickney*, Chem. Zbl. 1925 I, S. 159.
- 128) *Colson*, C. R. Acad. Sci., Paris **136**, 1665.
- 129) *Völker* u. *Strecker*, Lieb. Ann. **64**.
- 130) Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1713.
- 131) *Stürcke*, Liebigs Ann. **223**.
- 132) *Nafzger*, Lieb. Ann. **224**.
- 133) *Prieverling*, Lieb. Ann. **183**, 354; *Schwalb*, ebenda **235**, 128; vgl. auch 131).
- 134) *J. Gottlieb*, Lieb. Ann. **57**, 45 (1848).
- 135) *F. Varrentrap*, Lieb. Ann. **35**.
- 136) Petroleum **20**, 857, 953.
- 137) *Maurice Reswick*, Iron Age, 24. 9. 1930, S. 816.
- 138) *Le Sueur*, J. chem. Soc. **85**, 1712.
- 139) *Fitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 443.

- 140) The Cotton Oil Press (Washington); Ref. Z. deutsch. Öl- u. Fettind. 1923, S. 629.
- 141) Blüchers Auskunfts. f. d. chem. Ind. 1926 I, S. 485.
- 142) Blüchers Auskunfts. f. d. chem. Ind. 1926 II, S. 1100.
- 143) J. Coll. Eng., Tokyo, 1906.
- 144) *H. A. Gardener*, J. Franklin Inst. Washington **171**, 55.
- 145) *H. A. Gardener*, Sci. Section Circular 1931, Nr. 377.
- 146) *Stanley L. Willis, Watson H. Woodford* u. *Remington Arms Co., Inc.*, Chem.-Ztg. 1930, Nr. 72, S. 176; Amer. Pat. Nr. 1738628.
- 147) Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, S. 697; **32**, 3614.
- 148) Chem.-Ztg. 1921.
- 149) Dr. *F. Wilhelmi*, A.-G., Taucha.
- 150) Normal-Trockner, ein Beitrag zur Normierung d. Trockenstoffe, Hannover. Mitt. a. d. Labor. d. chem. Fabrik Ahlten.
- 151) *M. Bottler*, Kunststoffe, Fortschritte in der Herstellung von Metallresinaten.
- 152) *Müller-Jacobs*, Jber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1889.
- 153) *Bottler*, Jber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1898.
- 154) Sprechsaal Keramik usw. 1889, S. 577, 650; 1905, S. 51.
- 155) *Hartleben*, Die Fabrikation d. deutsch., franz. u. engl. Wagenfette, 1906.
- 156) *Kühl*, Pharm. Zbl. 1910, S. 51, Nr. 10.
- 157) *Zincke* u. *Franchimont*, Lieb. Ann. **164**.
- 158) *H. J. Braun*, Cadmiumoleat. Ein neues Imprägnierungsmittel. Chem.-Ztg. 1929, S. 913.
- 159) Nach einer privaten Mitteilung a. d. Lab. d. Fa. Dr. Eichengrün; vgl. auch unter 158.
- 160) DRP. 448297.
- 161) DRP. 155108.
- 162) Näheres hierüber vgl. Dr. *Walther Schrauth*, Handb. d. Seifenfabrikation 1921, S. 36.
- 163) Z. Kolloidchem. **3**, 270.
- 164) *S. S. Bhatnager*, Über Ölemulsionen der Metallseifen. Z. deutsch. Öl- u. Fettind. **41**, 161 (1921).
- 165) Z. ges. Textilind. **31**, **32** u. **33**.
- 166) The Chem. Trade J. and Chem. Eng. Nr. 2299, 12. 6. 1931, S. 581; Ref. *Braun*, Metallbörse 1931, Nr. 68, S. 1613.
- 167) J. Chem. Soc. **81**.
- 168) *Fileti* u. *Ponizio*, Gazzetta chim. ital **23 II**, 385; vgl. auch *Harries* u. *Thieme*, Lieb. Ann. **343**, 358; ferner 167).
- 169) *A. Fischer*, Lieb. Ann. **118**, 314; *Gottlieb*, ebenda **57**, 65.
- 170) J. prakt. Chem. (1) **89**.
- 171) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1440.
- 172) Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 618; **31**, 97.
- 173) C. R. Acad. Sci., Paris **126**, 1876.
- 174) *Chittenden* u. *Smith*, Amer. chem. Soc. **6**, 221.
- 175) *Chevreul*, Recherches sur les corps gras d'origine animal, Paris 1823.
- 176) *Darmstädter* u. *Lipschütz*, Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 619.
- 177) *Clogher*, Seifens.-Ztg. **37**, 855.
- 178) Privatmitteilung d. Fa. Dr. *F. Wilhelmi*, A.-G., Taucha.
- 179) J. prakt. Chem. (2) **49**.
- 180) *Wolff*, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**.
- 181) *Rupe*, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**.
- 182) *Tiemann*, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 827.
- 183) *C. E. Gelling*, Fiume.
- 184) *Fittig* u. *Weil*, Lieb. Ann. **283**.

- 185) *Fittig* u. *Feist*, Lieb. Ann. **255**, 119.
- 186) Petroleum **11**, 310.
- 187) Seifens.-Ztg. 1923, S. 37.
- 188) DRP. 341654.
- 189) *F. Ulzer* u. *E. Deisenhammer*, Chem.-techn. Mitt. d. Vers.-Anst. d. Staatsgewerbeschule, Wien, 1911, S. 17.
- 190) *Ruth* u. *Asser*, DRP. 327913, 328580, 339742.
- 191) *Ruth* u. *Asser*, DRP. 327374.
- 192) *Kahlenberg*, Chem. Zbl. 1902 I, S. 1040.
- 193) *M. Toch*, Vortrag i. d. Soc. Chem. Ind., New York.
- 194) Carl Jäger G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf.
- 195) *Ullmann*, Enzyklopädie d. techn. Chemie 1919 VII, S. 670.
- 196) *Charitschkow*, Chem.-Ztg. **34**, 479.
- 197) *R. A. Clogher*, Seifens.-Ztg. **37**, 855.
- 198) *Dingler*, **157**, 65; **159**, 216; **187**, 85.
- 199) *E. Pyhälä*, Chem.-Ztg. 1912, S. 36; *Lutschinnsky*, Chem. Zbl. 1912 I, S. 442.
- 200) *Zernik*, Erdöl u. Teer 1925 III.
- 201) *Gebr. Heyl u. Co.*, A.-G., Charlottenburg, DRP. 317138.
- 202) Dr. *Hermann* u. *Fehling*, Neues Handwörterbuch d. Chemie, 1893, S. 558.
- 203) *Meister*, Farben-Ztg. **14**, Nr. 20.
- 204) Cons. f. elektrochem. Ind., G. m. b. H., DRP. 483638.
- 205) Lieb. Ann. **200**, 110.
- 206) *Kullhem*, Lieb. Ann. **173**, 326.
- 207) *Rowney*, Lieb. Ann. **79**.
- 208) *Caspari*, Lieb. Ann. **27**, 309.
- 209) *Oudemans*, J. prakt. Chem. (1) **89**.
- 210) *Heintz*, Lieb. Ann. **92**, 293.
- 211) *Taverne*, Chem. Zbl. 1897 II, S. 48.
- 212) *Heintz*, Ann. Phys. **87**, 562; J. prakt. Chem. (1) **66**, 28.
- 213) *Schwulb*, Lieb. Ann. **235**, 136.
- 214) DRP. 158071.
- 215) *Tétry*, Bull. Soc. chim. France (3) **27**.
- 216) *W. H. Perkin jr.* u. *Simonson*, J. chem. Soc. **91**.
- 217) *A. C. Roberson*, Preservation of Textile Fish Nets, Ind. Engng. Chem., Okt. 1931, Nr. 10, S. 1093.
- 218) Dtsch. Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1899, S. 330; Sprechsaal Keramik usw. 1895, S. 805; 1899, S. 576.
- 219) *E. Junginger*, Seifens.-Ztg. 1907, S. 337, 358.
- 220) *H. Allendorf*, DRP. 202253.
- 221) *Fileti* u. *Ponzio*, Gazzetta chim. ital. **23 II**, 385.
- 222) *Nafzger*, Lieb. Ann. **224**; *Marie* Ann. Chim. Phys. (7) **7**, 196
- 223) *Darmstädter* u. *Lifschütz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 103.
- 224) *Matthes* u. *Sander*, Arch. Pharm. **246**, 170; *Schwalbe*, Lieb. Ann. **235**, 136.
- 225) *M. Richter*, Z. angew. Chem. 1893, S. 218; DRP. 83048.
- 226) *Holt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 4127.
- 227) Abietinsäure und einige ihrer Salze, Chem. Zbl. 1914 I, S. 1275.
- 228) Vgl. dazu *Hans Wagner* u. *G. Hoffmann*, Farben-Ztg. **36**, 689—691 (1931).
- 229) *Ullmann*, Enzyklopädie d. techn. Chem. VIII.
- 230) *L. E. Andés*, Die Harzprodukte. Hartlebens Verlag, Wien, 1905, S. 324.
- 231) Dr. *Franz Seligmann* u. *Zieke*, Handb. d. Lack- u. Firnisind. 1923.
- 232) Manganese Compounds in Industry, The Chem. Trade J. and Chem. Eng., Nr. 2249, LXXXVI, S. 611.
- 233) *Ernst Flammer* u. Dr. *L. Christian Kelber*, DRP. 406866.

- 234) *S. Böhmer*, Z. Untersuchg. Nahrungsmitt. **24**, 104 (1912).  
235) Handb. d. organ. Verbindungen.  
236) *Schrauth*, Handb. d. Seifenfabrikation, 1927.  
237) *Tichborne*, Jber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1885, S. 1443.  
238) *Stephan*, J. prakt. Chem. (2), **62**, 528; *Zincke*, Lieb. Ann. **152**, 12.  
239) *Harries* u. *Thieme*, Lieb. Ann. **243**, 358; *Zincke* u. *Franchimont*, Lieb. Ann. **164**, 338.  
240) *Wallach*, Lieb. Ann. **296**, 126.  
241) *Sthamer*, Lieb. Ann. **53**, 395; *Oudemans*, J. prakt. Chem. (1) **89**, 215.  
242) *Raper*, J. chem. Soc. 1837, S. 91; *Fürth*, Mh. Chem. **9**, 319.  
243) *Krafft*, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1671; *Le Sueur*, J. chem. Soc. **87**, 1898.  
244) *Krafft*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2266.  
245) *Krafft*, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1672; *Le Sueur*, J. chem. Soc. **85**, 836.  
246) *Talanzew*, J. prakt. Chem. (2) **50**, 72.  
247) *Dunham*, Chem. Zbl. 1908 I, S. 2106.  
248) *Matthes* u. *Sander*, Arch. Pharm. **246**, 172.  
249) *Fittig* u. *Schneegans*, Lieb. Ann. **255**, 104; **283**, 285.  
250) *Fittig* u. *Schneegans*, Lieb. Ann. **227**; *Fittig* u. *Feist*, ebenda **255**, 119; *Ssolonina*, Chem. Zbl. 1905 I; *Crossley* u. *Perkin*, J. chem. Soc. **73**, 36.  
251) *Tiemann* u. *Schmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 35; *Wallach*, Lieb. Ann. **278**, 312, 204; *L. Kohn*, Mh. Chem. **17**, 137; *Höhnel*, Arch. Pharm. **234**, 668.  
252) *H. Meyer*, Lieb. Ann. **35**.  
253) *Lebedew*, J. prakt. Chem. (2) **50**, 63.  
254) *Darby*, Lieb. Ann. **69**, 4.  
255) J. prakt. Chem. (2) **49**.  
256) Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3557.  
257) *Arnaud*, C. R. Acad. Sci., Paris **114**, 80.  
258) Enzyklopädie d. techn. Chem. 1916 III.  
259) *A. V. Petar*, Thallium and Thallium Salts, Chem. Age, Lond. 4. 7. 1931, **7**.  
260) *Bruno Karl*, Handb. d. ges. Tonwarenind., S. 1469.  
261) DRP. 285967, 286768 u. a. m.  
262) Vgl. *Thornton* u. *Rothwell*, DRP. 124973.  
263) Seifens.-Ztg. **52**, 696.  
264) *van Renesse*, Lieb. Ann. **171**, 383.  
265) Ref. *Braun*, Metallbörse 1930, Nr. 79.  
266) 1930, Nr. 19. S. 218; vgl. unter 1928, Nr. 23, S. 200 u. Nr. 25, S. 218.  
267) Chem.-Ztg. 1931, Nr. 14, S. 138.  
268) J. prakt. Chem. (2) **50**, 72.  
269) *Fittig* u. *Schneegans*, Lieb. Ann. **255**.  
270) Nach einer persönlichen Mitteilung.  
271) *Lange*, Chem.-techn. Vorschr. 1923 I, S. 213.  
272) *Reformatski*, J. prakt. Chem. (2) **41**, 537.  
273) DRP. 364564.  
274) *Br. Adolf Grün*, Analyse d. Fette u. Wachse, Berlin, 1925.  
275) Vgl. hierzu *Lunge-Berl*, Chem.-techn. Unters.-Method.  
276) Chem.-Ztg. **112**, 463 (1918).  
277) Wissenschaftl. Zentralstelle f. Öl- u. Fettforschung, e. V. (*Wizöff*), Berlin.  
278) *Wolf* u. *Dorn*, Farben-Ztg. **27**, 26 (1921).  
279) *V. v. Richter*, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen 1909 I, S. 295.  
280) *Kolthoff*, Volumetric Analysis 1928/29.  
281) *J. Davidsohn*, Seifenfabrikant **34**, 323 (1914).  
282) *Charitschkow*, Chem.-Ztg. **34**, 479 (1910).  
283) *Marcusson*, Z. angew. Chem. **30**, 288 (1917).

## Sachregister.

(Die einzelnen Metallseifen sind nach den in ihnen enthaltenen Säureresten geordnet.)

- Abietinsäure 1, 33.  
Abietinsaures Kobalt 46.  
— Mangan, saures 1.  
Absetzen von Farbpigmenten 20.  
Accorit, Angreifbarkeit 4.  
 $\alpha$ -äthylsorbinsaures Kupfer 49.  
Aluminium, Angreifbarkeit 4.  
Aluminiumseifen 2, 17, 24, 31, 40.  
Ameisensaures Calcium 41.  
Analytischer Teil 68.  
Anstrichmassen für Schiffsböden 25, 35.  
Anstrichtechnik 44.  
Antimon, Angreifbarkeit 4.  
Antimonseifen 24.  
Arachinsaures Barium 27.  
— Kupfer 48.  
— Magnesium 52.  
— Strontium 62.  
Arsenseifen 24.  
Asphalttrocknung 28, 45, 53.  
Aussalzen der Kernseife 38.  
„Avivieren“ 67.
- Bariumseifen 25.  
Behenolsaures Barium 27.  
— Magnesium 52.  
— Silber 61.  
— Strontium 62.  
Behensaures Barium 27.  
— Blei 30.  
— Silber 60.  
— Zink 65.  
Benetzbarkeit von Pigmenten 19.  
Beton, Erhöhung der Wasserfestigkeit 41.  
Blechlacke 54.  
Blei, Angreifbarkeit 4.  
Bleipflaster 30.  
Bleisalze ungesättigter Fettsäuren, Löslichkeit in Äther 6.  
Bleiseifen 28.  
—, reine, Löslichkeit in Äther und Petroläther 7, 8.
- Bleiseifen, der ungesättigten Fettsäuren, Löslichkeit in Benzol 7.  
—, Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren als 70.  
Brassidinsaures Barium 27.  
— Blei 31.  
— Magnesium 52.  
— Silber 61.  
Bronzefarben 22, 44, 47.
- Cadmiumseifen 36.  
Calciumseifen 31, 37.  
—, analytische Bestimmung 68.  
—, Eigenschaften 39.  
—, Fabrikation 38.  
Camphersäure 59.  
Caprinsaures Barium 26.  
—, Blei, Löslichkeit in Äthyläther 6.  
— Calcium 39.  
— Calcium, Löslichkeit 5.  
— Kupfer 47.  
— Magnesium 51.  
— Magnesium, Löslichkeit 6.  
— Silber 60.  
Caprylsaures Barium 25.  
— Blei 28.  
— Blei, Darstellung 14.  
— Blei, Löslichkeit in Äthyläther 6.  
— Calcium 39.  
— Kupfer 47.  
— Magnesium 51.  
— Magnesium, Löslichkeit 6.  
— Silber 59.  
— Zink 64.  
Carnaubasaures Blei 30.  
— Calcium 40.  
Cerotinsaures Blei 30.  
— Calcium 40.  
— Magnesium 52.  
— Silber 60.  
Cerseifen 43.  
Chlorkalk, Reinigen der Hände 4.  
Chromseifen 43.

- Cimicinsaures Silber 60.  
 Citral 41.  
 Citronellal 41.  
 Citronellsaures Calcium 41.  
 Citrylidenessigsures Kupfer 49.  
 Clupadononsaures Blei 32.  
 — Kobalt 46.  
 — Mangan 54.  
 Cyclopentanessigsures Silber 61.
- Dampffarben 24.**  
 Dekanaphthensaures Magnesium 53.  
 — Magnesium, Löslichkeit 5.  
 Diallylbuttersaures Silber 61.  
 Dioskorides 28.  
 Doppellinoleate (Blei und Mangan) 32.  
 — (Blei und Zink) 30.  
 Doppelresinate (Blei und Mangan) 34.  
 — (Calcium und Zink) 42.  
 Druckfirnisse 44.
- Eisen, Angreifbarkeit 4.**  
 Eisenseifen 10, 44.  
 —, Bildung 2.  
 —, Korrosion durch Bildung 5.  
 Elaidinsaures Barium 27.  
 — Blei 31.  
 — Calcium 39.  
 — Calcium, Löslichkeit in Äthyläther 6.  
 — Silber 61.  
 Elektrotechnische Artikel, Herstellung 44.  
 Emulsionen 51.  
 Emulsionsfähigkeit der Calciumseifen 37.  
 Entschwefelung 49.  
 Erdalkali- und Schwermetallseifen, Löslichkeit in Benzol und Alkohol 7.  
 Erucasäures Barium 27.  
 — Blei 31.  
 — Blei, Darstellung 14.  
 — Calcium 39.  
 — Calcium, Löslichkeit in Benzin 7.  
 — Kupfer 49.  
 — Kupfer, Darstellung 14.  
 — Kupfer, Löslichkeit 5, 9.  
 — Magnesium 52.  
 — Magnesium, Löslichkeit 6.  
 — Nickel 57.  
 — Nickel, Darstellung 14.  
 — Quecksilber 58.  
 — Quecksilber, Darstellung 14.  
 — Silber 59, 61.  
 — Silber, Darstellung 14.
- Erucasäures Zink, Darstellung 14.  
 Eschweger Seife 44.
- Färbemittel für Gesteine 49.**  
 Färben der Haare 59.  
 Faserimprägnierung 47.  
 Fassadenanstriche 47.  
 Fettsäuren, Trennung der höheren von den niederen 51.  
 Firnisindustrie 17, 23, 30, 32, 42, 45, 46, 52, 53, 55, 62, 66, 67.  
 Fischernetze, Imprägnierung 32, 47, 49, 50.  
 „Flüssige Sikkative“ 55.  
 Funkenbildung 52.  
 Fußbodenfarben 41.
- Galenaöl 29.**  
 Gallipharsaures Silber 60.  
 Gelbbildung 9.  
 Gelierfähigkeit, Prüfung des Aluminiumstearats 70.  
 Gerberei 44.  
 Gipsabgüsse 44.  
 Goldseifen 45.  
 Grundierfirnisse 52.
- Hanfölsaures Blei 36.**  
 Härten von Lacken 41.  
 Hartharzlacke 55, 67.  
 Härtungsmittel 29, 53, 66.  
 Harzartige Körper 43.  
 Harzsaures Aluminium 21, 46.  
 — Blei 33, 63.  
 — Cadmium 37.  
 — Calcium 41.  
 — Chrom 43, 63.  
 — Eisen 44, 63.  
 — Gold 45.  
 — Kobalt 46.  
 — Kupfer 49.  
 — Kupfer, Löslichkeit in Leichtbenzin 9.  
 — Lanthan 50.  
 — Magnesium 53.  
 — Mangan 55.  
 — Nickel 57.  
 — Quecksilber 59.  
 — Silber 61, 63.  
 — Uran 45, 62, 63.  
 — Wismut 35, 45, 63.  
 — Zink 42, 66.  
 — Zinn 67.

- Hauterkrankungen 58.  
 Heptanaphthencarbonsaures Barium 28.  
 Heptanaphthensaures Calcium 42.  
 $\beta$ -Hexylacrylsaures Calcium 40.  
 Holzölsaures Blei 33.  
 — Kobalt 46.  
 — Mangan 33, 64.  
 — Zink 66.  
 Hyänasaures Blei 30.  
 — Calcium 40.  
 Hydrierung von Pflanzenölen 47, 56.  
 Hypogäsaures Barium 27.  
 — Kupfer 48.  
  
 Imprägnieren 19, 20, 21, 24, 30, 32,  
 33, 37, 43, 44, 47, 49, 56, 64, 66.  
 Insektenbekämpfung (s. auch „Schäd-  
 lingsbekämpfung“) 20, 40.  
 Isansaures Barium 28.  
 — Silber 61.  
 Isoerucasaures Barium 27.  
 — Calcium 41.  
 Isoölsaures Barium 27.  
 — Calcium 41.  
 — Silber 61.  
 — Zink 66.  
  
 Kalkverseifung 37.  
 Katalysatoren, Bleiseifen als 28.  
 —, Kobaltseifen als 45.  
 —, Manganseifen als 54.  
 Keramische Farben, s. „Lüsterfarben“.  
 Kerosinnaphthensaures Magnesium, Lös-  
 lichkeit 6.  
 Kerzenfabrikation 17, 29.  
 Ketone, Herstellung 25.  
 Kitt aus naphthensaurem Eisen 45.  
 Klopfen in Verbrennungsmaschinen 62.  
 Kobaltseifen 45.  
 Kohlenwasserstoffe, Oxydation der 54,  
 56.  
 Kongokopalsaures Blei 35.  
 Kosmetik 51, 59, 65.  
 Krezitverfahren 37.  
 Kunstgummi 44.  
 Kunstleder 23, 32, 44, 54.  
 Kunstmassen 44, 45.  
 Kunstseide, Imprägnieren von 24.  
 Kupfer, Angreifbarkeit von 4.  
 Kupferseifen 47.  
 —, Bildung von 2.  
 —, Entwässern von 15.  
 Kupferseifen, Löslichkeit in Leicht-  
 benzol 9.  
 Kupfersulfatprobe 69.  
 Kutschenlacke 35.  
  
 Lackbildung 23.  
 Lacke 20.  
 Lackindustrie 17, 23, 30, 32, 42, 45.  
 46, 52, 53, 55, 62, 66, 67.  
 Lactarsaures Blei 29.  
 Lanthaneseifen 50.  
 Laurinsaures Barium 10, 11, 26.  
 — Blei 10, 11, 28.  
 — Blei, Darstellung 14.  
 — Calcium 39.  
 — Calcium, Löslichkeit 5.  
 — Kobalt 45.  
 — Kupfer 47.  
 — Kupfer, Darstellung 14.  
 — Kupfer, Löslichkeit 5.  
 — Magnesium 10—11, 51.  
 — Magnesium, Löslichkeit 6.  
 — Mangan 54.  
 — Nickel 56.  
 — Nickel, Darstellung 14.  
 — Quecksilber 58.  
 — Quecksilber, Darstellung 14.  
 — Silber 59, 60.  
 — Silber, Darstellung 14.  
 — Strontium 61.  
 — Zink 64.  
 — Zink, Darstellung 14.  
 Leder, Imprägnieren von 37, 56.  
 Lederfabrikation 45, 46.  
 Leimung von Papier 23.  
 Leinölfirnisersatz 47.  
 Leinölsaures Aluminium 21.  
 — Barium 10—11.  
 — Barium, Löslichkeit 6, 7.  
 — Blei 10—11, 31.  
 — Calcium 10—11, 41.  
 — Calcium, Löslichkeit in Äthylalkohol  
 6.  
 — Gold 45.  
 — Kobalt 32, 46.  
 — Kupfer 19, 32, 49.  
 — Kupfer, Löslichkeit 9.  
 — Magnesium 10—11, 52.  
 — Magnesium, Löslichkeit 4, 5, 6.  
 — Mangan 54.  
 — Platin 57.  
 — Quecksilber 59.  
 — Silber 61.

- Leinölsaures Uran 62.  
 — Zink 66.  
 — Zinn 67.  
 Leinwand, Imprägnieren von 56.  
 Leitfähigkeit, Erhöhung der elektri-  
 schen 42, 52, 53.  
 Lignocerinsaures Blei 30.  
 — Kupfer 48.  
 Linolensaures Barium, Löslichkeit in  
 Äthylalkohol 6, 7.  
 — Blei 32.  
 — Calcium 39.  
 — Calcium, Löslichkeit 6, 7.  
 — Magnesium, Löslichkeit 5.  
 Linoleum 32, 44.  
 Linoleumindustrie 46, 54.  
 Linoleumzement 23.  
 Literaturnachweis 71.  
 Lithopon 51.  
 Löslichkeit 5.  
 Luftlacke 22.  
 Lüsterfarben 35, 44, 45, 46, 50, 56, 59,  
 60, 61, 62, 63, 67.  
 Lycopodiumersatz 24.  
 Lycopodiumölsaures Silber 60.  
  
**Magnesiumseifen** 50.  
 —, Löslichkeit in Äthylalkohol 6.  
 — der niederen Fettsäuren, Löslich-  
 keit 5.  
 —, Trennung höherer und niederer Fett-  
 säuren als 69.  
**Manganseifen** 53.  
**Manilakopalsaures Aluminium** 22.  
 — Blei 35.  
**Margarinsaures Barium** 26.  
 — Silber 60.  
**Mattierungsmittel** 20, 21, 52.  
**Mattlacke** 22, 51, 52.  
**Melissinsaures Blei** 30.  
 — Kupfer 48.  
 — Magnesium 52.  
 — Silber 60.  
**Metallacke** 43.  
**Metallputzmittel** 37, 41, 52.  
**Metallresinatfirnisse** 35.  
**Metallseifen**, Analyse der 68.  
 — aus Mineralölen 5.  
 — Darstellung der 12.  
 — der ungesättigten Fettsäuren, Lös-  
 lichkeit in Benzin 7.  
**Modelliermassen**, Anteigen von 66.  
**Mohnölsaures Blei** 36.  
  
**Molybdänseifen** 56.  
**Montancerinsaures Aluminium** 20.  
**Montansaures Magnesium** 52.  
**Moskitobekämpfung** 20, 40.  
**Mottenfraß**, Imprägnieren gegen 24.  
**Myristinsaures Barium** 26.  
 — Blei 29.  
 — Blei, Darstellung 14.  
 — Calcium 40.  
 — Kupfer 48.  
 — Magnesium 51.  
 — Magnesium, Löslichkeit 6.  
 — Silber 60.  
**Myristolsaures Barium** 27.  
  
**Naphthenate des Aluminiums und der**  
**Schwermetalle** 7.  
**Naphthensäuren** 1.  
 —, Nachweis neben Fettsäuren 69.  
**Naphthensaures Aluminium** 22.  
 — Aluminium, Löslichkeit in organi-  
 schen Mitteln 8.  
 — Arsen 25.  
 — Barium 28.  
 — Blei 35.  
 — Calcium 42.  
 — Calcium, Löslichkeit 5, 8.  
 — Chrom 23, 44.  
 — Eisen 45.  
 — Kobalt 46.  
 — Kobalt, Löslichkeit in organischen  
 Mitteln 8.  
 — Kupfer 50.  
 — Kupfer, Löslichkeit in Leichtbenzin 9.  
 — Magnesium 42.  
 — Mangan 56.  
 — Nickel 57.  
 — Quecksilber 59.  
 — Silber 61.  
 — Silber, Löslichkeit in Äthylalkohol 6.  
 — Zink 67.  
**Natriumpalmitat**, volumetrische Be-  
 stimmung der Calcium- und Magne-  
 siumsals mit 69.  
**Naturharze**, Ersatzprodukte für 43.  
**Neodymseifen** 56.  
**Nickelseifen** 56.  
 — bei der Fetthydrierung 5.  
**Nonadekansaures Calcium** 40.  
 — Silber 60.  
**Nonylsaures Blei**, Darstellung 14.  
**Nußölsaures Blei** 36.

- Octan- $\beta$ -carbonsaures Kupfer** 47.  
 Ofenlacke 54.  
**Oleinsaures Aluminium** 20.  
 — Aluminium, Löslichkeit 7.  
 — Barium 10—11, 27.  
 — Blei 10—11, 30, 31.  
 — Blei, basisches 1.  
 — Blei, Darstellung 14.  
 — Blei, Löslichkeit 7.  
 — Cadmium 10, 36.  
 — Calcium 10—11, 39, 41.  
 — Calcium, Löslichkeit 6, 7.  
 — Eisen 44.  
 — Eisen, Löslichkeit in Glycerin 7.  
 — Kobalt 46.  
 — Kupfer 48.  
 — Kupfer, Darstellung 14.  
 — Kupfer, Löslichkeit 6, 9.  
 — Magnesium 10—11, 42, 52.  
 — Magnesium, Löslichkeit 6, 7.  
 — Mangan 54.  
 — Nickel 57.  
 — Nickel, Darstellung 14.  
 — Quecksilber 10—11, 58.  
 — Quecksilber, Darstellung 14.  
 — Silber 40.  
 — Silber, Darstellung 14.  
 — Strontium 62.  
 — Thallium 62.  
 — Titan 62.  
 — Uran 62.  
 — Wismut 63.  
 — Zink 10, 19, 65.  
 — Zink, Darstellung 14.  
 — Zink, Löslichkeit in Petroleum 7.  
 — Zink 67.  
**Oleinsaure Thalloseife**, Löslichkeit in  
 Wasser und Alkohol 9.  
**Ölsäure**, Herstellung reiner 30.  
**Oxysäuren**, Gehalt an 69.  
**Palladiumseifen** 57.  
**Palmkernölsaures Blei** 36.  
**Palmitinsaures Aluminium** 17.  
 — Aluminium, Quellbarkeit 11.  
 — Barium 10—11, 26.  
 — Blei 10—11, 29.  
 — Blei, Darstellung 14.  
 — Cadmium 36.  
 — Calcium 40.  
 — Kobalt 45.  
 — Kupfer 48.  
 — Kupfer, Darstellung 14.  
 Braun, Metallseifen.  
**Palmitinsaures Kupfer**, Löslichkeit 5.  
 — Mangan 54.  
 — Magnesium 10—11, 51.  
 — Magnesium, Löslichkeit 6.  
 — Nickel 56.  
 — Nickel, Darstellung 14.  
 — Quecksilber 58.  
 — Quecksilber, Darstellung 14.  
 — Silber 59, 60.  
 — Silber, Darstellung 14.  
 — Zink 19.  
 — Zink, Darstellung 14, 64.  
**Papiergewebe**, Imprägnieren von 49.  
**Papierhülsen**, Imprägnieren von 33.  
**Pastenbildung** 9.  
**Pelargonsaures Barium** 25.  
 — Cadmium 36.  
 — Calcium 39.  
 — Kupfer 47.  
 — Magnesium 51.  
 — Magnesium, Löslichkeit 5.  
 — Silber 59.  
 — Zink 64.  
**Pentadecylsaures Barium** 26.  
 — Silber 60.  
**Perillasaures Blei** 33.  
 — Kobalt 46.  
 — Mangan 54.  
**Petroselinsaures Magnesium** 52.  
 — Zink 66.  
**Pflanzenschutzmittel** 29.  
**Pimarsäure**, 33.  
**Planen**, Imprägnierung von 47.  
**Platinseifen** 57.  
**Praseodymseifen** 57.  
**Psyllostearylsaures Barium** 27.  
 — Silber 60.  
**Puder** 51.  
 —, Herstellung von 65.  
**Quecksilberseifen** 58.  
 —, Entwässern von 15.  
**Quellung** 9.  
**Rapinsaures Zink** 66.  
**Rasiercremes** 65.  
**Rasierseifen** 64.  
**Reinigungsmittel** 56.  
**Reinnickel**, Angreifbarkeit von 4.  
**Resinatfarben** 35, 67.  
**Ricinoleinsaures Barium** 28.  
 — Blei 33.  
 — Calcium 41.

- Ricinoleinsaures Eisen 44.  
 — Kupfer, Löslichkeit in Leichtbenzin 9.  
 — Magnesium, Löslichkeit 6.  
 Ricinusölsulfosäure 1.  
 Rostschutzfarben 47, 50.  
 Rostschutzmittel 66.  
 Rübölkalkseife 38.  
 Rübölsaures Calcium 43.
- Sachregister 77.  
 Salben 65.  
 „Saure Beize“ 21.  
 Säureseifen 1.  
 Segelleinen, Imprägnieren von 44.  
 Segeltuch (-schläuche, -decken), Imprägnieren von 32.  
 Selbstentzündung von harzsaurem Aluminium 22.  
 — von harzsaurem Kobalt 46.  
 Sikkative 31, 32, 33, 34, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 50, 53, 55, 57, 61, 62.  
 Silberputzmittel 41, 52.  
 Silber-Schwefel-Resinat 61.  
 Silberseifen 59.  
 Silumin, Angreifbarkeit von 3.  
 „Solidifizierte“ Öle 40.  
 Sonnenblumenöl, Zunahme der Viskosität von 22, 23.  
 Sonnenblumenölsaures Blei 36.  
 Sulfoleinsaures Aluminium 23.  
 — Chrom 43.  
 Sulforicinoleinsaures Aluminium 23.  
 — Eisen 44.  
 — Kupfer 49.  
 Schädlingsbekämpfungsmittel 20, 40, 47.  
 Schiffsbodenfarben 47, 48, 49, 50, 57, 59.  
 Schmierölindustrie 18, 20, 21, 30, 31, 40, 42.  
 Schminken 51.  
 —, Herstellung von 65.  
 Schwefelwasserstoff, Empfindlichkeit der Bleiseifen gegen 36.  
 Schwermetallseifen, Löslichkeit in Benzol und Alkohol 7.  
 Starrschmierer siehe Staufferfette.  
 Staufferfette 31, 37, 42.  
 Stearatreemes 65.  
 Stearinsaures Aluminium 10, 18, 19.  
 — Aluminium, Gelierfähigkeit 18.  
 — Aluminium, Löslichkeit in Petroleum 7.  
 — Barium 10—11, 26.  
 — Blei 10—11, 29.  
 Stearinsaures Blei, Darstellung 14.  
 — Blei, Löslichkeit in Petroleum 7.  
 — Cadmium 36.  
 — Calcium 10—11, 40.  
 — Calcium, Löslichkeit in Petroleum 7.  
 — Chrom 10.  
 — Chrom, Löslichkeit in Petroleum 7.  
 — Eisen 10.  
 — Eisen, Löslichkeit in Petroleum 7.  
 — Kobalt 45.  
 — Kupfer 10, 48.  
 — Kupfer, Darstellung 14.  
 — Kupfer, Löslichkeit in Petroleum 7.  
 — Mangan 54.  
 — Magnesium 10—11, 51.  
 — Magnesium, Löslichkeit 6.  
 — Nickel 57.  
 — Nickel, Darstellung 14.  
 — Quecksilber 10—11, 58.  
 — Quecksilber, Darstellung 14.  
 — Silber 59, 60.  
 — Silber, Darstellung 14.  
 — Strontium 62.  
 — Zink 10, 19, 51, 65.  
 — Zink, Darstellung 14.  
 Stearolsaures Barium 27.  
 — Calcium 41.  
 — Silber 61.  
 Steindruckfarbenindustrie 21.  
 Steindrucktechnik 52.  
 Strontiumseifen 61.
- Tairinsaures Silber 61.  
 Talgsaures Aluminium 24.  
 Teerhärtung 28, 53.  
 Teertrocknung 45.  
 Textilpräparate 50.  
 Thalliumseifen 62.  
 Thalloseifen flüssiger Fettsäuren, Löslichkeit der 5, 6.  
 —, Trennung flüssiger und fester Fettsäuren als 70.  
 Thoriumseifen 62.  
 Tiefdruckfarben 22.  
 Titanseifen 62.  
 Tovotefette 43.  
 Transaures Blei 36.  
 — Calcium 43.  
 Transformatorenöle, Oxydationsversuche 28.  
 Tridecylsaures Barium 26.  
 — Calcium 40.  
 — Silber 60.

- Tridekanaphthensaures Calcium 42.  
 — Calcium, Löslichkeit in Alkohol und Ligroin 7.  
 — Kobalt 46.  
 Tritiakontan- $\rho$ -carbonsaures Silber 60.  
 Trockner siehe Sikkative.  
 Türkischrotölfärberei 44, 49.  
  
 Undecylsaures Barium 26.  
 — Silber 60.  
 Uranseifen 62.  
 Urethane, basische 1.  
  
 Vanadinseifen 62.  
 V<sub>2</sub>A-Stahl, Angreifbarkeit von 4.  
 Verdickungsmittel 51, 52.  
 Vergolderwachs 47.  
  
 Wachstuche 46.  
 Wachstumfabrikation 29, 32, 45, 54.  
 Wagenfett, Herstellung von 36.  
 Waschbenzin 52, 53.  
 Waschmittel, insektentötendes 43.  
  
 Wasserbestimmung 69.  
 Wasserbindungsvermögen 9.  
 Wasserfestigkeit, Verbesserung der 43.  
 Wasser, hartes 38.  
 Weichmachungsmittel 37, 50.  
 Wismutseifen 63.  
 Wolframseifen 63.  
 Wundbehandlung 60.  
  
 Ytterbiumseifen 63.  
  
 Zeltbahnen, Imprägnierung von 47.  
 Zementmörtel, Erhöhung der Wasserfestigkeit von 41.  
 Zink, Angreifbarkeit durch Naphtensäuren 4.  
 Zinkseifen 63.  
 —, Bildung von 2.  
 Zinkweiß, Anreibbarkeit von 19.  
 Zinn, Angreifbarkeit durch Naphtensäuren 4.  
 Zinnseifen 67.  
 Zylinderöle 31.
-

# SCHMIERMITTEL UND IHRE RICHTIGE VERWENDUNG

EIN HILFSBUCH BEI DER AUSWAHL UND BEURTEILUNG EINES  
GEEIGNETEN SCHMIERMITTELS FÜR MASCHINENBESITZER,  
BETRIEBSLEITER, EINKÄUFER UND ÖLHÄNDLER

Von **Dr. CURT EHLERS**

Mit 4 Diagrammen im Text · Geheftet RM 7.20, gebunden RM 9.—

## Aus den Besprechungen:

**Die Werkzeugmaschine:** Vielfach herrschen ganz falsche Vorstellungen über Herkunft, Verarbeitung und Verwendung der allerdings in einer Unmenge Arten vorhandenen Öle. Hier wirkt nun das vorliegende Buch tatsächlich aufklärend. Die richtige und vorteilhafteste Schmierung wird gezeigt. Wie es auch im Interesse der deutschen Wirtschaft notwendig ist, daß alle Verbraucher von Schmieröl für jeden Verwendungszweck wissen müssen, worauf es bei den einzelnen Sorten ankommt. — Es werden in dem Buch keine Vorschriften zur Anfertigung einer Analyse gegeben. Aber unter Analysendaten werden die für bestimmte Zwecke geeigneten Öle charakterisiert. In der Hauptsache sind es die Mineralöle, soweit sie als Schmiermittel dienen, sowohl in reinem Zustande als auch in Mischungen mit anderen Substanzen, wie fetten Ölen, Graphit u. dgl. Im Anhang werden auch die letzteren behandelt. Über 50 verschiedene Ölsorten weisen auf ihren Verwendungszweck hin, woraus ersichtlich, daß man das Buch allen denen in die Hand drücken sollte, die in irgendeinem Zusammenhang mit Schmiermitteln zu tun haben. Wertvoll für schnelle Orientierung ist das reichhaltige Sachregister.

**Sprechsaal:** Das Buch gibt in gedrängter Kürze einen Überblick über die Schmiermittel und ihre Verwendung. Vielfach sind gerade über die letzteren Ansichten verbreitet, die von Sachlichkeit und Materialkenntnis weit entfernt sind, und so wird denn oft auf den Einkauf und die Wahl der Schmieröle nicht jene Sorgfalt verwandt, wie sie der Bedeutung dieser Bedarfsstoffe der Maschinen entspricht. Der Verfasser hat nun sein Buch dementsprechend eingestellt und behandelt nach allgemeinen Bemerkungen über Mineralschmieröle zunächst wichtige analytische Eigenschaften der letzteren. Von großem praktischen Wert sind die Abschnitte über den Öleinkauf, den Schmiervorgang und die spezielle Verwendung der Mineralschmieröle; hier zeigt der Verfasser, wie das Schmiermittel für eine bestimmte Maschine beschaffen sein muß und worauf es ankommt. In den weiteren Abschnitten sind behandelt: Schmiermittel, die unter Verwendung von Mineralölen hergestellt sind, Ölrückstände, die Wiederverwendung gebrauchter Öle und als Anhang die Zusätze zu Schmiermitteln. Wer mit Schmiermitteln oder Maschinen irgendwelcher Art zu tun hat, wird dieses Buch willkommen heißen, denn nicht nur schrieb es ein praktischer Fachmann, sondern es ist auch so allgemeinverständlich, daß jeder es gern liest. Eine derartige praktische und übersichtliche Schilderung der Schmiermittel ist dem Referenten noch nicht bekannt geworden.

**Seifensieder-Zeitung:** Was vom Standpunkt der Interessenten, für welche das Buch geschrieben ist, besonders zu begrüßen ist, das ist die für jedermann leichtverständliche Wiedergabe des Stoffes, der auch vor allen Dingen den Leser nicht langweilt. Das Buch kann jedem Schmieröl-Verbraucher und -Lieferanten aufs beste empfohlen werden; der billige Preis von RM 8.— bzw. RM. 10.— dürfte sich in vielen Fällen schon beim Bezug des ersten Fasses bezahlt machen.

---

# DIE NEUEREN SYNTHETISCHEN VERFAHREN DER FETTINDUSTRIE

Von **Dr. J. KLIMONT**

Professor an der technischen Hochschule in Wien

Zweite, neubearbeitete und vermehrte Auflage · Mit 43 Figuren im Text

Geheftet RM 4.95, gebunden RM 6.75

## Aus den Besprechungen:

**Technische Rundschau:** Ein Buch, das in die Bücherei eines jeden gehört, der sich wissenschaftlich oder praktisch mit Fetten beschäftigt. Verfasser behandelt in überaus klarer technologischer und historischer Darstellung, vielfach durch wertvolle theoretische Erläuterungen ergänzt, die Synthese der Fettsäureglyceride und den Fetthärtungsprozeß, so daß der Leser ein vollständiges Bild über den Entwicklungsgang dieser hochbedeutsamen Zweige der modernen Fettechnik gewinnt.

**Seifensieder-Zeitung:** Einen besonderen Raum nimmt in der zweiten Auflage die synthetische Herstellung von Fettsäuren aus Naphthaprodukten ein; die bisher vorliegenden Arbeiten werden angeführt, und es wird unterschieden zwischen jenen Prozessen, die mit und unter Ausschluß des Luftsauerstoffs vor sich gehen. — Das „Werk“ ist nicht nur ein bescheidenes „Hilfsmittel der Technik“; es bietet auch im wissenschaftlichen Laboratorium dem Lehrer wie den Studierenden bei den Arbeiten über Fette eine wesentliche Unterstützung. Die Arbeiten über Fette nach dieser Richtung sind zerstreut in der chemischen Literatur, sie finden sich zum großen Teil in der dem Studenten nur schwer zugänglichen Patentliteratur. Hier sind die Arbeiten gesammelt; in leicht faßlicher Weise wird gezeigt, auf welchen Prinzipien sich diese Arbeiten aufbauen. Das Buch ist auch eine Quelle für unsere Chemie studierende Jugend, aus der sie schöpfen kann zum Erfolge ihrer Arbeit.

# CHEMISCHES FACHWÖRTERBUCH

DEUTSCH—ENGLISCH—FRANZÖSISCH

FÜR WISSENSCHAFT, TECHNIK, INDUSTRIE UND HANDEL

Herausgegeben von

**A. W. MAYER**

Erster Band: Deutsch — Englisch — Französisch

842 Seiten Lexikon-Oktav · Geheftet RM 63.—, gebunden RM 67.50

Zweiter Band: Englisch — Deutsch — Französisch

959 Seiten Lexikon-Oktav · Geheftet RM 70.—, gebunden RM 75.—

## Aus den Besprechungen des ersten und zweiten Bandes:

**Die Chemische Fabrik:** „Das Buch will weit über das hinausgehen, was man gemeinhin ein ‚Wörterbuch‘ nennt. Es führt, während es ‚übersetzt‘, zugleich lebendig in die chemische und technische Gedankenwelt der Sprachen ein, indem es das betreffende Wort sachlich angewendet in praktischen Beispielen zeigt.“

Dieses Versprechen des Vorwortes ist weitgehend erfüllt. Unter vielen Stichwörtern findet man ganze Reihen von Zusammensetzungen und Redewendungen, welche wertvolle Übersetzungshilfen abgeben. Es besteht wohl noch kein Fachwörterbuch, das in gleichem Maße auch die Phraseologie der Fachsprache berücksichtigt.

Dem Umfang entsprechend ist das Werk ein sehr ausführliches Nachschlagebuch für die chemische Wissenschaft, Industrie und Technik. Maschinelles und Apparatives sind ebenso ausgiebig behandelt wie die Sondergebiete der Metallurgie, Kristallographie, Mineralogie, Pharmazie. — Referent hat selbst den stattlichen Band seit Wochen ständig zur Hand und daraus schon manche Aufklärung und Belehrung erfahren.

**Zeitschrift für angewandte Chemie:** Der Verfasser will, wie er im Vorwort sagt, die Lücke ausfüllen, die auf dem Gebiete chemisch orientierter Fachwörterbücher bisher bestand. Diese Feststellung wird durchaus zu Recht gemacht. Seit langem herrscht ein empfindlicher Mangel an chemisch-technologischen Wörterbüchern. Es gab bis heute kein auch nur annähernd brauchbares Werk . . . Das eine kann heute schon gesagt werden, daß Meyers Werk das beste der bisher erschienenen chemischen Fachwörterbücher ist.

**Chemiker-Zeitung:** Mit dem großangelegten Werke, dessen erster Band kürzlich erschienen ist, soll der Versuch unternommen werden, die Lücken, welche die bisher bekannten fremdsprachlichen Fachwörterbücher gerade hinsichtlich des Wortschatzes der chemischen Wissenschaft, Technik und Industrie aufweisen, auszufüllen. Dieser Versuch ist, soweit der vorliegende Band des Wörterbuchs ein Urteil zuläßt, als durchaus gelungen zu bezeichnen, so daß das Werk in der Tat den Namen ‚Nachschlagewerk‘ verdient. Stichproben ließen erkennen, daß das Buch mit großer Sorgfalt bearbeitet ist und einen zuverlässigen Berater darstellt.

**Chemische Umschau:** Wohl selten wurde der zweite Band eines Werkes so ungeduldig erwartet wie der vorliegende Band, insbesondere von den Fachkreisen in Chemie und Technik, die sich mit der Lektüre ausländischer Literatur befassen müssen. Der englisch-deutsch-französische Teil dieses Wörterbuchs übertrifft dem Umfang nach den im Jahre 1929 erschienenen deutsch-englisch-französischen ersten Band um ein Zehntel. Die nunmehr im Satz vorgenommenen Verbesserungen und der teilweise Ersatz der chemischen Bruttoformeln durch Formeln, die Schlüsse auf die Konstitution zulassen, bedeuten eine wesentliche Verbesserung. Noch mehr als der erste Band zeichnet sich der vorliegende zweite Band durch eine erschöpfende Behandlung der einzelnen Worte aus. Dem ausgezeichneten Werke ist weiteste Verbreitung zu wünschen. Die vorzügliche äußere Ausstattung und der klare, übersichtliche Druck, der für Nachschlagewerke so überaus wichtig ist, verdient besonders hervorgehoben zu werden.

# Chemisch-technische Vorschriften

Ein Handbuch der speziellen chemischen Technologie, insbesondere für chemische Fabriken und verwandte technische Betriebe, enthaltend Vorschriften aus allen Gebieten der chemischen Technologie mit umfassenden Literaturnachweisen

Von

**Dr. Otto Lange**

Dozent an der Technischen Hochschule, München

Dritte, erweiterte und völlig neubearbeitete Auflage

4 starke Bände in Lexikonformat

Jeder Band geheftet 40.50 Reichsmark, gebunden 45 Reichsmark

**Über 30000 Vorschriften in übersichtlicher Gruppierung mit  
genauen Literaturangaben und zuverlässigen Sachregistern!**

Aus den Urteilen der Fachpresse:

**Zeitschr. f. angew. Chemie:** Das, was der Verfasser schon in der ersten Auflage seines Werkes anstrebte, hat er nunmehr in dieser gewaltigen Neubearbeitung voll erreicht: er hat ein Handbuch der Vorschriften zur Ausführung chemisch-technischer Verfahren geschaffen und damit dem einzelnen Forscher wie auch der gesamten chemischen Industrie ein Werk geschenkt, das die Zusammenhänge zeigt, die zwischen ähnlichen Herstellungs- und Gewinnungsmethoden und gemeinsamen Verbindungsmöglichkeiten von Roh-, Zwischen- und Fertigprodukten der chemischen Technik bestehen.

**Umschau:** Der „Lange“ ersetzt eine umfangreiche Bibliothek. Damit glaube ich nicht zuviel gesagt zu haben. Und ferner darf der „Lange“ in keiner größeren chemisch-technologischen Bibliothek fehlen.

**Chemiker-Zeitung:** Was das Buch vor den allermeisten sonstigen Rezeptenbüchern aufs vorteilhafteste auszeichnet, ist die Fülle aller möglichen Literaturangaben, die sich ebenso auf die Buchliteratur wie auf die mannigfachsten Fachzeitschriften und endlich auf die Patente des In- und Auslandes erstrecken.

**Farbenzeitung:** Überhaupt erscheint das Werk neben seinem eigentlichen Zweck, der im Untertitel als „Handbuch der speziellen chemischen Technologie“ gekennzeichnet wird, als ein geradezu unentbehrliches Hilfsmittel beim Literaturstudium . . . Es liegt ein schlechthin unentbehrliches Werk hier vor, das jeden, der mit einem der behandelten Gebiete zu tun hat, vor vieler unproduktiver Arbeit zu bewahren vermag. Es ist ein Nachschlagebuch im besten Sinne des Wortes und bietet in der Zusammenstellung eine treffliche Übersicht über die bekanntgewordenen Verfahren und daher auch vielerlei Anregung.

# INHALT DER CHEMISCH-TECHNISCHEN VORSCHRIFTEN

## **Band I: Metalle und Minerale**

Geheftet RM 40.50, gebunden RM 45.—

Allgemeiner Teil über Metalle und Legierungen. — Spezieller Teil: Einzelmetalle. — Silikate, Glas, Tonwaren, Mörtel, Zemente, Steine. — Mineralfarben.

## **Band II: Fasern, Massen, Schichten**

Geheftet RM 40.50, gebunden RM 45.—

Holz, Papier, Kunstseide. — Gewebefasern, Haare, Borsten, Federn. — Leder, Knochen, Horn, Bein. — Celluloid, Klebstoffe, Kunstmassen. — Lichtempfindliche (-zerlegende) Schichten.

## **Band III: Harze, Öle, Fette**

Geheftet RM 40.50, gebunden RM 45.—

Kautschuk, Harze, Lacke, Anstriche. — Erdöl und Schmiermittel. — Fette, Öle, Wachse. — Seife, Riechstoffe, Kosmetik. — Desinfektion, Wasser, Abwasser, Vertilgung.

## **Band IV: Düngemittel (Sprengstoffe), Futter-, Lebensmittel**

Geheftet RM 40.50, gebunden RM 45.—

Düngemittel, Kali, Kalk, Phosphor, Stickstoff. — Schieß- und Sprengstoffe, Feuerwerk, Kunstbrennstoffe. — Futtermittel. — Lebens- (Nahrungs-, Genuß-) mittel.

---

Das Ganze ist eine umfassende Sammlung aller bekannten Methoden zur Herstellung und Veränderung einheitlicher und zusammengesetzter Handelsprodukte, zusammengestellt aus den gesamten in- und ausländischen Patentschriften und mehr als 150 führenden Fachzeitschriften. Die systematische Anordnung ermöglicht es, **jedes gewünschte Mittel für einen bestimmten Zweck zu finden, auch wenn man seinen Namen nicht kennt**, während andererseits die umfangreichen alphabetischen Register auch den Spezialnamen mit entsprechenden Hinweisen enthalten.

---

**Eine einzige  
verwendbare Vorschrift macht das Buch für den Käufer  
vielfach bezahlt!**

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG O 5

---

# CHEMISCH-TECHNOLOGISCHES RECHNEN

Von

**Professor Dr. Ferdinand Fischer**

Dritte Auflage

Bearbeitet von **Fr. Hartner**, Fabrikdirektor

Geheftet RM 2.25; kartoniert RM 2.70

**Chemische Industrie:** In bescheidenem Gewande tritt uns hier ein kleines Buch entgegen, dessen weite Verbreitung sehr zu wünschen wäre . . . Es wäre mit großer Freude zu begrüßen, wenn vorgerückte Studierende an Hand der zahlreichen und höchst mannigfaltigen in diesem Buche gegebenen Beispiele sich im chemisch-technischen Rechnen üben wollten; derartige Tätigkeit würde ihnen später bei ihrer Lebensarbeit sehr zustatten kommen. — Aber nicht nur als Leitfaden beim akademischen Unterricht, sondern auch in den Betrieben der chemischen Fabriken könnte das angezeigte Werkchen eine nützliche Verwendung finden, denn in der großen Mannigfaltigkeit der gegebenen Übungsbeispiele enthält es auch viele, welche sich direkt dazu eignen, vorkommendenfalls unter passender Modifikation als Handhabe für den Angriff eines gerade sich darbietenden Problems benutzt zu werden. Auch enthält das kleine Buch, allerdings zerstreut in den gegebenen Aufgaben, eine ganze Reihe von grundlegenden Daten, die man, wenn man sich in das Werkchen hineinarbeitet, jederzeit leicht wird aufschlagen und benützen können.

**Prof. Dr. H. Bucherer** (in einem Brief an den Verlag): Ich habe mir das Büchlein inzwischen genauer angesehen und finde es ganz ausgezeichnet. Es wäre sehr zu wünschen, daß jeder Studierende der Chemie es einmal gründlich durcharbeitet. Er würde dauernden Nutzen davon haben. Ich freue mich, dies feststellen zu können.

**Elektrochemische Zeitschrift.** Das Werk kann in jeder Beziehung empfohlen werden, um so mehr, da es auch die bei der Lektüre ausländischer Zeitschriften usw. notwendigen Angaben für englische und amerikanische Maß- und Gewichtsverhältnisse enthält.

---

## CHEMISCHE APPARATUR

ZEITSCHRIFT FÜR DIE MASCHINELLEN UND APPARATIVEN

HILFSMITTEL DER CHEMISCHEN TECHNIK

MIT DER MONATLICHEN BEILAGE: KORROSION

WAHL, HERSTELLUNG UND SCHUTZ DES BAUSTOFFES

DER APPARATUREN DER TECHNIK

Schriftleitung:

Zivilingenieur **BERTHOLD BLOCK**

Erscheint seit 1914 monatlich zweimal / Vierteljährlich RM 4.50

Für das Ausland Zuschlag für Porto usw.

Die „Chemische Apparatur“ bildet einen Sammelpunkt für alles Neue und Wichtige auf dem Gebiete der maschinellen und apparativen Hilfsmittel chemischer Fabrikbetriebe. Außer rein sachlichen Berichten und kritischen Beurteilungen bringt sie auch selbständige Anregungen auf diesem Gebiete. Die „Zeitschriften- und Patentschau“ mit ihren vielen Hunderten von Referaten und Abbildungen sowie die „Umschau“ und die „Berichte über Auslandspatente“ gestalten die Zeitschrift zu einem **ZENTRALBLATT FÜR DAS GRENZGEBIET VON CHEMIE UND INGENIEURWISSENSCHAFT**