müht, dem Nichtchemiker die elementaren Begriffe wissenschaftlicher Arbeiten näher zu bringen.

Von den an dieser Stelle bereits erwähnten¹⁾ Einzelschriften zur chemischen Technologie, die Th. Weyl herausgibt, liegt die zweite Auflage der ersten, das Papier behandelnden Lieferung von G. Dalén²⁾ vor. L. Fresenius.

Seife³⁾. Die Verwendung des Polenske-Verfahrens bei der Analyse von Seifen und Fetten empfiehlt Percival J. Fryer⁴⁾, um auch die in denselben enthaltenen unlöslichen, flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen.

Bei der Untersuchung von Seifen werden zunächst die Fettsäuren abgeschieden, und zwar wendet man so viel Substanz an, dass man etwa 10 g Fettsäuren erhält, von 60 %iger Natronseife also 16,6 g, von 40 %iger Kaliseife 25 g. Man ergänzt mit Wasser auf 200 g, erhitzt bis zu vollständiger Lösung und versetzt nach Zugabe von ein paar Tropfen Methylorange mit verd. H_2SO_4 (1 : 4) bis zur Rosafärbung. Nun wird weiter bis zum vollständigen Schmelzen der Fettsäuren und bis die wässrige Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, erhitzt, das Gemisch in einen Scheidetrichter übergeführt und nach Ablassen der wässrigen Schicht die Fettsäuren 4 mal mit je 100 ccm siedendem Wasser ausgewaschen. Darauf werden sie durch ein dickes, trockenes Filter filtriert.

Von diesen Fettsäuren oder den zu untersuchenden Fetten werden 5 g in einen 300 ccm-Kolben abgewogen und 2 ccm 50 %iger Natronlauge zugegeben. Man erhitzt nun unter beständigem Schütteln bis zum völligen Klarwerden, lässt auf 100° abkühlen, fügt 100 ccm siedendes Wasser behufs Lösung der gebildeten Seife und 0,1 g gepulverten Bimsstein hinzu und versetzt die Seife mit 40 ccm 6 %iger Schwefelsäure.

Der Zersetzungskolben wird mit einem Destillationsapparat verbunden und die Destillation so geleitet, dass 10 ccm in 19—21 Minuten übergehen. Nachdem man das Destillat 15 Minuten in Wasser von 15° hat stehen lassen, filtriert man durch ein trockenes Filter, spült Kühler und Vorlage mit 18 ccm kaltem Wasser nach und benutzt diese zum Auswaschen der auf dem Filter befindlichen Fettsäuren. Darauf werden der Kühler und die Vorlage 4 mal mit je 10 ccm neutralem Alkohol gewaschen und diese zur Lösung der Fettsäuren auf das Filter gegossen. Das alkoholische Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ KOH titriert. Ein blinder Versuch erübrigt sich bei Verwendung von vollkommen neutralem Alkohol.

Bei auf die beschriebene Weise ausgeführten Untersuchungen von Kokosnuss- und Palmkernöl wurden in ersterem 17,3 % in letzterem 10,5 % unlösliche, flüchtige Fettsäuren gefunden.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 50, 650 (1911). — ²⁾ Verlag von Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1921. — ³⁾ Fortsetzung von Seite 134 dieses Bandes. — ⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 37, I, 262 (1918).

Die Bestimmung des Harzgehaltes der Seifen hat A. A. Besson¹⁾ zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht und zwar veranlasst durch die von ihm nachgewiesene Ungenauigkeit der Methode von E. Twitchell²⁾, welche in den für die Herstellung von Seifen verwandten Fetten und Ölen Werte für den Gehalt an Harzen erzielen lässt, die bis zu 6,74% höher als der wirklich vorhandene ausfallen. Dies rührt daher, dass auch harzfreie Fette, bezw. Fettsäuren, Stoffe enthalten, die nach Twitchells Methode als «Harz» bestimmt werden und die Besson Harzstoffe nennt.

Der Verfasser versuchte, die Methode genauer zu gestalten, und fand, dass man bei Wiederholung der von Twitchell vorgeschriebenen Veresterung genügend genaue Resultate erhält. Auf Grund seiner Versuche gibt er dem Verfahren folgende Form: 2—2,5 g der Fette werden in einen 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben abgewogen, in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und durch dreiviertelständiges Einleiten von trockenem HCl-Gas verestert. Darauf lässt man gut verkorkt $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde stehen, fügt etwas Bimssteinpulver und 150 ccm Wasser hinzu und kocht, bis sich die Ester und die Harzsäuren klar abgeschieden haben. Man bringt das Gemisch nun in einen Scheidetrichter, versetzt mit etwas Methylorange und schüttelt mit Äther aus. Nach zweistündigem Stehen lässt man die Salzsäurelösung scharf ab, fügt unter Zugabe von Phenolphthalein 100 ccm Kalilauge (5 g KOH, 50 ccm Alkohol, 500 ccm Wasser) zu, so dass sich die wässrige Flüssigkeit rot färbt, schüttelt gut durch und lässt dieselbe nach wiederum zweistündigem Stehen abfließen.

Die Behandlung mit Kalilauge wird in ganz gleicher Weise, immer nach zwei Stunden, noch 2 mal wiederholt. Die gesammelten alkalischen Flüssigkeiten extrahiert man nach dem Ansäuern (Indikator Methylorange) unter Umschütteln mit 100 ccm Äther. Nach zwei Stunden führt man die ätherische Lösung in einen gewogenen 250 ccm Erlenmeyerkolben über, verdampft den Äther, trocknet und wägt den Rückstand. Darauf setzt man 2 g Fettsäuren von bekanntem (bezw. durch einen blinden Versuch ermittelten) Harzgehalt zu und verfährt nach Lösen in 20 ccm absolutem Alkohol bei der Veresterung mit Salzsäure und dem Behandeln mit Äther bis einschliesslich des Ablassens der Salzsäureschicht genau so, wie oben beschrieben. Die Salzsäurelösung wird quantitativ abgelassen, zur Ätherschicht 100 ccm Wasser und etwas Methylorange zugegeben und mit wässriger Kalilauge genau neutralisiert. Nach zwei Stunden trennt man die wässrige Schicht von der ätherischen und titriert die letztere mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ - oder $\frac{n}{10}$ KOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Auf diese Weise angestellte Versuche mit Fettsäuregemischen von bekanntem Harzgehalt ergaben Werte von genügender Genauigkeit. Bei den aus der letzten Titration berechneten muss natürlich der Harz-

¹⁾ Chem. Ztg. 37, 453 (1913). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 34, 763 (1895).

stoffgehalt der zugesetzten 2 g Fettsäuren abgezogen werden. Die Differenz der Werte bei einmaliger und zweimaliger Veresterung entspricht ziemlich genau dem Gehalt des Fettes an «Harzstoffen».

Bemerkungen zur Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen veröffentlicht W. Spalteholz¹⁾. Dieselben sind hauptsächlich für die Praxis bestimmt und behandeln namentlich die Feststellung eines unzulässigen Wasserzusatzes. Auf die sonstigen an gute Kresolseifen zu stellenden Anforderungen wird nur folgendermaßen hingewiesen: 1. Sie sollen in jedem Verhältnis in Wasser klar löslich sein; 2. das Kresol soll in freiem Zustande vorhanden, nicht an Alkali gebunden sein; die Seife muss mit Phenolphthalein neutral reagieren; 3. ein Seifenüberschuss darf nicht vorhanden sein und infolgedessen muss ein Zusatz von Kresol der Klarlöslichkeit Eintrag tun.

Eine Bestimmung des Gehaltes an Kresolen würde wohl einwandfreien Aufschluss über die Beschaffenheit einer Kresolseifenlösung geben. Dieselbe ist aber bei Gegenwart von Seife so umständlich, dass sie für schnell auszuführende Handelsanalysen nicht in Frage kommen kann.

Dagegen lässt sich die Ermittlung eines zu grossen Wasserzusatzes gründen auf die Beobachtung, dass konzentrierte Essigsäure mit Kresolseifenlösungen klare Lösungen ergibt. Bei Anwesenheit von Wasser werden die Seifen gespalten, und dies gibt sich durch eintretende Trübung zu erkennen. Diese Trübung kann durch einen weiteren Zusatz von Essigsäure wieder aufgehoben werden, und je mehr Essigsäure hierzu nötig ist, desto mehr Wasser enthält die Kresolseife.

Bis zu einem Gehalt von 13 % Wasser wird die Klarlöslichkeit beim Zusatz von Essigsäure nicht beeinträchtigt. Bleiben also 5 ccm des Präparats beim tropfenweisen Zufügen konzentrierter Essigsäure klar, dann sind nur 13 % Wasser oder weniger vorhanden. Trübt sich die Seifenlösung, so titriert man 10 ccm mit der konzentrierten Essigsäure zunächst bis zum Trübwerden und dann bis zum Wiederklarwerden. Hierzu sind nötig von Beginn der Titration an bei einem Gehalt an:

Wasser %	Essigsäure konz. ccm	Wasser %	Essigsäure konz. ccm
14,0	0,7	28,4	2,1
16,0	1,0	33,1	2,4
17,9	1,3	37,9	2,6
20,0	1,5	42,7	2,8
21,7	1,7	52,2	3,3
23,6	1,8		

Man kann auch verdünnte 50 % ige Essigsäure für diese Bestimmungen benutzen. Doch tritt bei Verwendung derselben zunächst Trübung,

¹⁾ Chem. Ztg. 33, 181 (1909).

dann Lösung und schliesslich bleibende Trübung ein. Der letztere Umschlag ist für den Wassergehalt maßgebend.

Das Verhalten von Kalkseifen zu Lösungsmitteln haben Eduard Salm und Siegfried Prager¹⁾ studiert. Dasselbe ist von Interesse bei der Fettbestimmung in Futtermitteln, weil bei diesen die Kalkseifen mit als «Fett» bestimmt werden sollen, während sie bei der Verwendung des seitens der Versuchsstationen vorgeschriebenen Äthers nur zum geringen Teile in Lösung gehen, so dass wesentlich zu niedrige Werte erhalten werden. So sind in Äther von der am leichtesten löslichen Kalkseife, der Klauenölkalkseife, während 16 stündiger Extraktion nur 40% übergegangen, von Knochenfettkalkseifen sogar nur 6,25%.

Für ihre Versuche stellten sich die Verfasser Kalkseifen aus solchen Fetten, deren Bestandteil sie häufig sind, wie Knochenfett und Leimlederfett, aber auch aus Klauenöl, Leinöl und Ricinusöl her. Das Klauenöl wählten sie, weil es fast reines Triolein ist, und sie so das Verhalten des Calciumoleats prüfen konnten.

Bei der Analyse dieser Seifen wurden für den Gehalt an Kalk Werte erhalten, die mit den berechneten genügend übereinstimmten, also für die Reinheit derselben sprachen.

Für die Extraktion wurden verschiedene Lösungsmittel benutzt, wie Aceton, Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Einige derselben, und zwar Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, gaben, längere Zeit mit den Kalkseifen erhitzt, gallertartige Gemische. Durch Zusatz von Neutralfett und inniges Vermischen mit Sand konnte dieser Übelstand vermieden werden, doch dürfen in dem Gemisch nicht mehr als 10% fetthaltige Kalkseifen und nicht weniger als 10% Neutralfett vorhanden sein. Es wurden je 5 g der Kalkseifen in einem Bessonkolben²⁾, unter Benutzung einer elektrischen Heizplatte als Wärmequelle, 16 Stunden mit den verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Der Bessonkolben bietet den Vorteil, dass das im Kühler kondensierte Lösungsmittel den aufsteigenden Dämpfen entgegentropft und so vor seiner Einwirkung auf die Substanz erwärmt wird. Als Lösungsmittel erwiesen sich am geeignetsten Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, und zwar muss die Temperatur während der Extraktion so hoch gehalten werden, dass die Extraktionsflüssigkeit in richtiges Sieden gerät. Die Dauer der Extraktion soll mindestens 6 Stunden betragen, da erst dann alles Fett in Lösung gegangen ist. Wie bei der Fettbestimmung in anderen Futtermitteln muss auch bei

¹⁾ Chem. Ztg. **42**, 463 (1918). — ²⁾ Chem. Ztg. **39**, 860 (1915). Der Bessonkolben ist ein leichter weithalsiger Kolben, dessen Hals am unteren Ende etwas eingeschnürt ist, so dass sich die Extraktionshülse auf den so entstehenden Absatz aufsetzen lässt. In den oberen Teil des Halses ist ein Innenkühler so eingehängt, dass nur ein kleiner Zwischenraum zwischen Hals und Kühler verbleibt.

solchen, die Kalkseifen enthalten, die Substanz bei 95—100°C vorgetrocknet werden, denn vorhandene Feuchtigkeit verhindert die vollständige Lösung der Kalkseifen.

A. Czapski.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Gummiwaren liefern A. H. Smith und S. W. Epstein¹⁾ einen Beitrag. Die Veranlassung hierfür war das Bestreben, das Verfahren der Gummibestimmung genauer zu gestalten. Denn die Berechnung des Gummigehalts aus der Differenz zwischen 100 und den Werten für die Mineralstoffe, den Gesamtschwefel und den verschiedenen Extraktivstoffen führt zu unzuverlässigen Resultaten, wenn freier Kohlenstoff vorhanden ist. Andererseits erfordert die Ausführung der direkten Bestimmung des Gummis viel Zeit und ist zu umständlich, als dass sie für Betriebsanalysen in Betracht käme.

Um zu richtigen Werten bei der Untersuchung von Gummiwaren zu gelangen, musste also eine Methode ausgearbeitet werden, welche eine einwandfreie Ermittlung des vorhandenen freien Kohlenstoffs gestattet, und eine solche geben die Verfasser an. Nach derselben wird folgendermaßen verfahren:

1 g der Probe wird 6 Stunden mit Aceton und darauf 3 Stunden mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der Extraktionsrückstand wird in ein Becherglas übergeführt und auf einem Wasserbad erhitzt, bis jede Spur des Extraktionsmittels verjagt ist. Sobald dies erreicht ist, gibt man einige *ccm* heisse konzentrierte Salpetersäure zu und lässt etwa 10 Minuten in der Kälte stehen. Nach weiterem Zufügen von 50 *ccm* heisser konzentrierter Salpetersäure, die man dazu benutzt, um die Wandungen des Becherglases abzuspülen, erhitzt man ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade, bis jede Gasentwicklung und Schaumbildung aufgehört hat. Nun filtriert man noch heiss durch einen Gooch-tiegel, auf dessen Siebboden sich eine ziemlich dicke Lage von geglühtem Asbest befindet, unter schwachem Saugen und wäscht mit heisser, konzentrierter HNO_3 nach. Das Filtrat wird aus der Saugflasche entfernt und der Rückstand im Tiegel weiter abwechselnd mit Aceton und Benzol nachgewaschen, bis das Filtrat klar abläuft. Darauf verwendet man zum Auswaschen heisse 15%ige Natronlauge und prüft den verbleibenden Rückstand auf etwa noch vorhandenes Blei, indem man ammoniakalisch gemachte Ammoniumacetatlösung durch den Gooch-tiegel hindurch saugt und in eine Lösung von Natriumchromat fließen lässt. Entsteht dabei ein gelber Niederschlag, so muss mit Ammoniumacetat nachgewaschen werden, bis sich die Waschwasser als frei von Blei erweisen. Der Rückstand wird nun noch mit warmer 5%iger Salzsäure nachgewaschen, in einem Luftbad 1½ Stunde bei 150° getrocknet und gewogen. Darauf wird behufs Verbrennung des Kohlenstoffs bis zur schwachen Rotglut erhitzt und wieder gewogen. Die Gewichts-differenz ergibt, wie von den Verfassern auf Grund vieler Bestimmungen festgestellt wurde, etwas

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 33 (1919).