Hiernach sind colorimetrische Methoden der hier besprochenen Art nur bei solchen Substanzen anzuwenden, die in der Hauptsache aus Stärke bestehen und wenig andere Gemengtheile enthalten. Auch bei diesen müssen aber die verglichenen Lösungen möglichst genau die gleiche Concentration besitzen.

Analyse der Seife. E. Spaeth¹⁾ beschreibt folgendes bequeme Verfahren zur Bestimmung des Wassers, der Fettsäuren und des gebundenen Alkalis. Von wasserarmen Seifen werden 4 bis 5 g, von wasserreicheren 5 bis 6 g in ein trockenes tarirtes Kölbchen eingewogen. Der Hals dieses Kölbchens erweitert sich in der Mitte und trägt, noch an der engeren Stelle, bei 120 cc eine Marke; der engere Theil des Halses hat einen Durchmesser von 2 cm, der weitere Theil einen solchen von 2,5 bis 3 cm. Die Seife wird mit 50 procentigem Alkohol im Wasserbade gelöst und die Lösung mit eben so starkem Alkohol zur Marke, also zu 120 cc, aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 60 cc abpipettirt und in eine mit geglähtem Quarzsand gefüllte tarirte Platinschale gebracht. Man dampft sie hierin bei niedriger Temperatur zur Trockne ein, wobei man zuweilen mit einem gleichfalls tarirten Glasstäbchen umrührt, um ein Zusammenbacken zu verhindern. Dann trocknet man noch 3 Stunden im Wassertrockenschrank, wägt und erfährt so den Wassergehalt der Seife. Dieses Verfahren liefert etwas höhere, aber wohl richtigere Werthe, als man sie durch directes Trocknen der in dünne Scheibchen geschnittenen Seife erhält²⁾.

Die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit, »die Hälfte der angewendeten Seife enthaltend«, wird nochmals mit 50 procentigem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Sollte die bei 17,5° aufgefüllte Seifenlösung gelatinös erstarren, so genügt ein kurzes Einstellen des Kolbens in ein Wasserbad, um sie wieder zu verflüssigen; einem Uebersteigen der Flüssigkeit bei dieser Operation wird durch die beschriebene Form des Kölbchenhalses vorgebeugt. Den Kolbeninhalt giesst man nun in einen Scheidetrichter und spült den Kolben zweimal mit je 5 cc 50 procentigem Alkohol nach. Zu der Flüssigkeit werden 20 cc Normal-schwefelsäure hinzugefügt, dann schüttelt man um, fügt 100 cc niedrig siedenden Petroläther hinzu, schüttelt abermals tüchtig um (wobei der Stopfen mit Wasser zu benetzen ist) und lässt die Flüssigkeitsschichten sich

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 5.

2) Ich kann das auf Grund meiner Erfahrungen bestätigen. L. G.

trennen. Die wässrige Schicht lässt man ablaufen, filtrirt sie, wenn nöthig, und bestimmt durch Zurücktitriren des Säureüberschusses in 75 cc den Gehalt an Alkali, der den Fettsäuren entspricht. Bei einem Gehalt der Seife an Stoffen, die Säure binden, wie freies oder kohlen-saures Alkali, tritt an Stelle dieser Bestimmung eine Titration der abgeschiedenen Fettsäuren (Bestimmung von deren Säurezahl) und eine dementsprechende Berechnung. Im anderen Theile der wässrigen Flüssigkeit kann man nach bekannten Methoden¹⁾ den Gehalt an freiem Glycerin bestimmen.

Von der im Scheidetrichter zurückgebliebenen (wie der Verfasser annimmt) noch ein unverändertes Volumen von 100 cc einnehmenden²⁾ Petrolätherlösung werden 50 cc in ein gewogenes Kölbchen pipettirt. Man verjagt den Petroläther in einem 60 bis 80° warmen Wasserbad unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes. Wenn das Lösungsmittel entfernt ist, erhitzt man das Wasserbad zum Kochen und leitet noch 10 Minuten lang Wasserstoff durch den Kolben. Dann trocknet man den Kolben ab, lässt ihn eine Stunde im Schwefelsäure-Exsiccator erkalten, wiegt ihn und bestimmt so den Gehalt an Fettsäuren. Mit diesem abgeschiedenen Material kann noch eine Bestimmung der Säurezahl und der Esterzahl vorgenommen werden. Letztere gibt eventuell über die Gegenwart von Neutralfett Auskunft. Bei der beschriebenen Art und Weise, die Fettsäuren zu trocknen, sollen alle sonst mit dieser Operation verbundenen Fehlerquellen vermieden werden.

Die Bestimmung fester Füllmaterialien in der Seife geschieht gewöhnlich durch Auskochen mit starkem Alkohol. Spaeth bedient sich hierbei eines Wägegläschens mit durchlöcher-tem Boden, das in der Art eines Gooch-Tiegels hergerichtet ist. In diesem Gefäss wird die in dünne Scheiben geschnittene Seife zunächst im Wassertrockenschrank, dann bei 105° getrocknet. Dann setzt man den Behälter mit Inhalt in einen Soxhlet-Extractor ein und extrahirt mit Alkohol. Das Siede-Kölbchen wird hierbei auf ein Sandbad gestellt, und das Steigrohr des Extractionsapparates mit einem schlechten Wärmeleiter (Asbestpapier) umwickelt.

1) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. 3. Aufl., S. 182 u. 349 (1897).

2) Versuche von R. Hefelmann, Pharmaceutische Centralhalle **37**, 684, bestätigen, dass 40- bis 60procentiger Alkohol beim Schütteln mit leicht siedendem Petroläther sich absolut nicht mit diesem mischt.

C. Huggenberg¹⁾ empfiehlt die Ausschüttlung mit Petroläther und das Trocknen der Fettsäuren nach Spaeth's Angaben für Bestimmungen, bei denen es auf besondere Genauigkeit ankommt. Für gewöhnliche technische Analysen zieht er ein Ausschütteln der mit einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure zersetzten wässrigen Seifenlösung mit Aethyläther vor. Ein aliquoter Antheil der Aetherlösung wird auf dem Wassertrockenschrank verdunstet und der Rückstand bei 100° zur Gewichtsconstanz getrocknet, die in $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist. Zur Ausschüttelung benutzt Huggenberg sogenannte Scheidebüretten²⁾. Es sind das weite cylindrische Gefässe, unten durch einen Glashahn, oben durch einen Glasstöpsel verschliessbar, die an zwei Stellen wesentlich verengt sind und an diesen eine genaue Eintheilung in $\frac{1}{10}$ cc tragen.

Zur Beantwortung der Frage, aus welchem Fett eine untersuchte Seife hergestellt worden sei, kann man sich auf die Refractometerzahl der abgeschiedenen Fettsäuren beziehen. Um hierfür die erforderlichen Unterlagen zu schaffen, bestimmte Huggenberg die betreffenden Constanten für eine grössere Zahl der in der Seifenindustrie benutzten Fette. Ich verweise wegen dieser Zahlen auf das Original.

R. Hefelmann und E. Steiner³⁾ verwerfen den Petroläther als Ausschüttlungsmittel bei der Seifenanalyse, weil Cocosseifen geringe Mengen einer Säure enthalten, die in Petroläther unlöslich, in 50 procentigem Alkohol dagegen löslich ist. Jedenfalls handelt es sich um eine Oxyfettsäure. Die Verfasser kehren deshalb zur Benutzung des Aethyläthers zurück.

Ein Trocknen der Fettsäuren im indifferenten Gasstrom, wie es Spaeth vorschreibt, ist nach den Verfassern im allgemeinen nicht nöthig und nur in speciellen Fällen, wie bei Leinölseifen anzurathen, aber auch dann bei Anwendung des gleich zu erwähnenden Verfahrens von Saupe entbehrlich. Sehr grosse Fehler begeht man dagegen bei Cocosseifen, wenn man die Fettsäuren im Wasser-Trockenschrank trocknet. Bei nur 4 bis 5 stündiger Trockendauer findet man beispielsweise mehr als 20 % Fettsäuren zu wenig und dennoch ist keine Gewichtsconstanz erreicht⁴⁾. Dabei werden die Fettsäuren merklich

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 163.

2) Zu beziehen von Paul Altmann, Berlin, Luisenstr. 52. — Vergl. auch J. Pinette, Chemiker-Zeitung 14, 1442 (1890).

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 389.

4) Auch ich beobachtete Differenzen von der gleichen Höhe. L. G.

verändert, wie sich aus der Bestimmung der Säurezahl, der Refractometerzahl und der Jodzahl ergibt. Will man in diesem Fall zu genauen Resultaten gelangen, so muss man die Aetherlösung mit absolut-alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge und Phenolphthalein genau titrieren, die resultierende Seifenlösung über Sand verdunsten und bei 100° im Trockenschrank zur Gewichtsconstanz trocknen. Zieht man von dem erhaltenen Trockenrückstand die aus der verbrauchten Kalilauge zu berechnende Kalimenge (natürlich unter Abzug eines Aequivalents Wasserstoff) ab, so findet man den Gehalt an Fettsäuren.

Mit den nach diesem etwas complicirten Verfahren erhaltenen Zahlen vollständig übereinstimmende Resultate liefert nach den Versuchen der Verfasser ein älteres einfacheres Verfahren von M. Saupe¹⁾, so dass sie dessen Anwendung in erster Linie empfehlen. Danach wird die Aetherlösung der Fettsäuren nur auf dem auf 100° geheizten Trockenschranke (das ist bei ca. 55°) verdunstet und dann gewogen. Trotzdem der Aether beim Ausschütteln der wässrigen Seifenlösung sich mit Wasser sättigt, sind die zur Wägung gebrachten Fettsäurehydrate völlig wasserfrei.

J. A. Wilson²⁾ verwirft die Bestimmung der Gesamt-Alkalinität der Seife durch Titration unter Benutzung von Methylorange als Indicator. Die bei der Titration sich ausscheidenden Fettsäuren sollen Seife einhüllen und hierdurch zu niedrige Resultate herbeiführen. In drei mitgetheilten Beleganalysen betrug dieser Fehler 0,11, 0,11 und $0,23\%$ Na_2O .

J. Lewkowitsch³⁾ stellte kritische Studien über die Methoden an, welche von anderer Seite zur Bestimmung des Harzes in Seifen, also zur Trennung der Harzsäuren von den Fettsäuren, vorgeschlagen wurden. Seine Versuche erstreckten sich sowohl auf die theoretischen Grundlagen der betreffenden Verfahren, als auch auf die Nachprüfung derselben an selbst bereiteten Harz-Fett-Seifen von bekannter Zusammensetzung. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Methode von Gladding⁴⁾ sowohl in ihrer ursprünglichen Form, als auch in den Modificationen von Hübl und Stadler⁵⁾ und von Grittner und

1) Pharmaceutische Centralhalle **31**, 314.

2) Chem. News **71**, 285 (1895).

3) Journal of the society of chemical industry **12**, 503.

4) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 585.

5) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette 3. Aufl. S. 222 (1897).

Szilasi¹⁾ ungünstige Resultate liefert. Man findet meist zu niedrige Werthe; in den ungünstigsten der beobachteten Fälle wurden statt 20 bis 30 % wirklich vorhandener Harzsäuren 8 bis 12 % weniger gefunden. Das Verfahren von Twitchell²⁾ liefert günstigere Resultate, kann jedoch auch nicht als ein völlig befriedigendes angesehen werden. Von seinen beiden Modificationen ist die gewichtsanalytische vorzuziehen; doch gibt auch diese meist zu niedrige Resultate, wenngleich die Abweichungen von der Wahrheit meist geringer sind als bei den Gunning'schen Methoden. Die hauptsächlichste Fehlerquelle scheint darin zu bestehen, dass ein Theil des Harzes bei der Esterificirung durch die starke Wirkung der Salzsäure Zersetzung erleidet. Vielleicht sind diese Zersetzungsproducte theilweise Säuren niedrigen Moleculargewichtes und man erhält aus diesem Grunde bei der volumetrischen Modification von Twitchell's Verfahren zu hohe Resultate. Diese Modification besitzt ausserdem die weitere Fehlerquelle, dass die Ergebnisse der Titration mit Hülfe eines constanten Factors als Harzsäure berechnet werden, während in Wahrheit die Säurezahl des Harzes innerhalb weiterer Grenzen schwankt.

Bei der Gewichtsanalyse begegnet man zuweilen Schwierigkeiten bei der Trennung der alkalischen Harzseifenlösung von der Petrolätherlösung der Fettsäureester, indem sich an der Grenze beider Flüssigkeitsschichten eine Emulsion bildet. Vorsichtiger Zusatz kleiner Mengen von Alkohol hilft etwas hiergegen, doch darf nicht zuviel hinzugefügt werden, weil sonst ein Theil der Fettsäureester mit verseift würde. Das beste Mittel zur Vermeidung der Emulsion scheint die Anwendung eines Ueberschusses von Kalilauge zu sein, also die Verwendung von 100 cc statt der von Twitchell vorgeschriebenen 50 cc.

Die Genauigkeit der Ergebnisse wird erhöht, wenn man einerseits die Petrolätherlösung zweimal mit Alkali ausschüttelt und wenn man andererseits die mit Petroläther ausgeschüttelte saure Flüssigkeit noch einer Behandlung mit Aether unterzieht. Diese Aetherlösung ist dann in gleicher Weise wie die Petrolätherlösung alkalisch auszuschütteln.

1) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 594.

2) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 763.