

Etwa 0,05 g Saccharin werden in einem Jenaer Rundkolben von 300 ccm Inhalt zusammen mit 10 ccm Wasser, 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure, einem Kriställchen Ferrochlorid und 25 ccm 15 %igem Wasserstoffsuperoxyd am Rückflusskühler zuerst ohne Erwärmen stehen gelassen, bis die zunächst lebhaft Gasentwicklung fast aufgehört hat. Dann wird allmählich auf der Asbestplatte erwärmt und zuletzt kurz aufgekocht. Das obere Ende des Rückflusskühlers trägt dabei ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr von 5 mm lichter Weite, dessen absteigendes Ende in eine 15 cm hohe Quecksilberschicht eintaucht. Auf diese Weise wird im Kolben eine Druckerhöhung hervorgebracht. Der Sicherheit halber kann man die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wiederholen. Man spült den Kolbeninhalt in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 200 ccm, gibt 25 ccm n-H Cl zu und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die Oxydation kann man auch im hohen bedeckten Becherglase ausführen, muss sie aber dann noch zweimal wiederholen.

Bei beiden Ausführungen ist hauptsächlich darauf zu achten, dass die Oxydation nicht stürmisch, sondern möglichst ruhig verläuft.

Die Bestimmung des organisch gebundenen Broms wurde am Beispiel des Linolensäurehexa- und des Linolsäure-tetrabromids sowie des Ölsäuredibromids durchgeführt. Solche Bromide werden gewöhnlich entweder nach Liebig mit Ätzkalk verbrannt oder nach Carius im Einschlussrohr mit Salpetersäure oxydiert; die Verbrennung mit Wasserstoffsuperoxyd ist aber einfacher und ebenso genau. Zur Ausführung werden 0,2—0,4 g Substanz in einem auf einem Babblech stehenden Rundkolben am Rückflusskühler zusammen mit 30 ccm Eisessig, 1 ccm konzentrierter Salpetersäure, einem kleinen Kristall Ferrinitrat, 1,5 g Silbernitrat und 20 ccm 15 %igem Wasserstoffsuperoxyd über einer Sparflamme vorsichtig erwärmt. Hat die Gasentwicklung fast aufgehört, so gibt man noch viermal die gleiche Menge Wasserstoffsuperoxyd durch den Kühler zu und erwärmt wieder. Nun ist sicher alles Brom als Bromsilber ausgeschieden. Die ganze Operation soll in nicht weniger als 5 Stunden ausgeführt werden, wobei auf möglichst ruhigen Verlauf der Oxydation zu achten ist. Zuletzt filtriert man das heisse Gemisch durch einen gewogenen Neubauertiegel, wäscht das Bromsilber erst mit etwa 500 ccm heissem Wasser, dann mit Alkohol und Äther aus, trocknet bei 105° und wägt.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Über die Untersuchung von Seifen, Seifenpulvern und Waschpulvern macht C. Huggenberg¹⁾ Angaben. Nach Festlegung der Begriffe und Bezeichnungen der verschiedenen handelsüblichen Seifen und Seifenpräparate, sowie der Besprechung der einschlägigen Untersuchungsmethoden gibt er die «Beurteilung» der Seifen und Seifen-

¹⁾ Chem. Ztg. 40, 834 (1916).

produkte wieder, wie sie unter Zuziehung von schweizerischen Seifenfabrikanten seitens des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker als Grundlage für die Bewertung der Fabrikate im Handel empfohlen worden ist.

1. Prima Kernseifen werden durch Aussalzen erhalten und sollen einen Gehalt an Fett- und Harzsäuren von wenigstens 60% aufweisen. Harzkernseifen dürfen nicht mehr als die Hälfte der Gesamtfettsäuren an Harzsäure enthalten. Gemahlene Kernseifen dürfen keine fremden Zusätze aufweisen.

2. Sekunda-Kernseifen (Halbkernseifen) sollen wenigstens 46% Fettsäuren enthalten und ebensowenig wie die prima Kernseifen mit Füllmitteln versetzt sein. Das freie Alkali darf 0,15%, der Alkalikarbonatgehalt 0,6%, auf einen Fettsäuregehalt von 60% berechnet, nicht überschreiten.

3. Der Fettsäuregehalt von Leimseifen beträgt 15—45%, der Harzsäuregehalt von Harzleimseifen in der Regel mehr als 50% des Gesamtfettsäuregehaltes.

4. Toiletteseifen können gefüllt sein. Reine «pilierte» Toiletteseifen und Rasierseifen enthalten nicht mehr als 0,1% freies Alkali und 0,3% Alkalikarbonat.

5. Bei medizinischen Seifen ist die Zusammensetzung anzugeben.

6. Reine Schmierseifen enthalten nicht weniger als 36% Fettsäure und Harzsäure; gefüllte und Sekunda-Schmierseifen dürfen Zusätze wie Stärkemehl, Wasserglas, Chlorkalium u. a. enthalten. Ihre Bewertung richtet sich nach dem Fettsäuregehalt.

7. Seifenpulver sollen wenigstens 25% Fettsäure und Bleichpulver 1% aktiven Sauerstoff neben wenigstens 15% Fettsäure aufweisen. Bewertet werden letztere nach dem Sauerstoffgehalt.

8. Andere Waschmittel sind nach ihrem Fettsäuregehalt, in zweiter Linie nach ihrer Verwendbarkeit zu beurteilen.

Zur Bestimmung der Fettsäure in Seifen, die viel Wasserglas enthalten, teilt Hugo Dubovitz¹⁾ folgenden Weg mit: Man löst 2—3 g der Seife unter Erwärmen in 20 ccm Wasser, fügt 15 g feinen Sand dazu und zersetzt dann die Seife durch Zugabe von 3 ccm konzentrierter Salzsäure. Nun dampft man auf dem Wasserbade ein, trocknet bei 105°, bringt den Rückstand in eine kleine Extraktionshülse und zieht ihn mit Äther aus. Der Äther wird abdestilliert; durch mehrmaliges Ausblasen des gewogenen Destillierkölbchens auf dem Wasserbade werden die letzten Reste des Äthers entfernt. Alsdann stellt man das Gewicht der extrahierten Fettsäuren nach dem Erkalten fest.

¹⁾ Seifensiederztg., **43**, 167 (1916); durch Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, II, 232 (1916).

Für die Untersuchung der in Ungarn zugelassenen Kriegsseife (mit 30—36 % Fettsäure) hat eine von der chemischen Fachsektion der Kgl. Ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft eingesetzte Fachkommission folgende Methode vorgeschlagen¹⁾: Zur Probenahme entnimmt man aus jeder zehnten, bei kleineren Sendungen aus jeder Kiste je ein ganzes, unbeschädigtes Stück. Die Analysenprobe von einem Stück gewinnt man durch Ausbohren desselben in der Längsrichtung mit einem Korkbohrer von 4—5 mm Durchmesser. Sind mehrere Stücke vorhanden, so schneidet man aus der Mitte eines jeden gleichmäßige Stücke aus, indem man sie übereinanderlegt und ausbohrt. Das Bohrstück wird nötigenfalls der Länge nach in passende Teile zerschnitten. Von der so erhaltenen Probe löst man wenigstens 2 g in 20 ccm heissem Wasser und spült die Lösung mit möglichst wenig Wasser in einen Messzylinder oder eine Medizinflasche. Nun säuert man an (Methylorange), lässt erkalten und schüttelt mit 100 ccm Petroläther, dessen Siedepunkt unter 60° liegt, tüchtig durch. Nach einiger Zeit misst man von der klaren Petrolätherschicht 50 ccm mit einer Pipette ab, lässt in ein Becherglas laufen und hier verdunsten. Den Rückstand trocknet man zunächst auf einem schwach geheizten Wasserbad, dann eine Stunde lang im doppelwandigen Luftbade bei höchstens 100° und wägt das Fettsäurehydrat. — Die unverseifbaren Bestandteile ermittelt man, indem man von der gewogenen Fettsäure ein Stückchen von etwa Erbsengrösse im Reagensglase mit 4 ccm alkoholischer Kalilauge aufkocht und dann ebensoviel Wasser zusetzt. Bleibt das Gemisch klar, so bestimmt man die unverseifbare Substanz nach Spitz und Hönig.²⁾ Der Gehalt an Unverseifbarem wird von dem gefundenen Gesamtfettsäuregehalt abgezogen; der Rest ergibt dann die Menge der verseiften Fettsäure.

Über die Bestimmung des Gebrauchswertes von Seifen und Waschmitteln teilt Ernst Luksch³⁾ folgendes mit: Für die Beurteilung des Gebrauchswertes eines Waschmittels kommt vor allem der «Waschgrad» (Reinigungsvermögen) und ferner der «Schädigungsgrad» in Frage. Zur Bestimmung des «Waschgrades» hat der Verfasser vergleichende Waschversuche angestellt. Zur Gewinnung der hierbei erforderlichen Seifenlösung wurde eine alkoholische Lösung von Olivenölfettsäure mit Natronlauge neutralisiert und dann der Alkohol verjagt. Als Waschobjekt diente ein Chiffon von mittlerer Stärke, dem mit Hilfe von schwarzem Kohlenpapier eine «normale» Beschmutzung mitgeteilt worden war. Der Schädigungsgrad wurde durch Messen der durch das Waschen bedingten Festigkeitsabnahme bestimmt. Diese Messung bietet aber grosse Schwierigkeiten, ebenso wie die des Waschgrades.

¹⁾ Chem. Ztg. **41**, 106 (1917). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **31**, 477 (1892). — ³⁾ Seifensiederztg. **40**, 413 (1913).