

chemischen Fabrikbetriebes ist in 3. Auflage von Bruno Waeser neu bearbeitet worden. Der Verf. hat sich, soweit wir sehen können, mit Erfolg bemüht, der Entwicklung der Technik entsprechend das Buch durch neue Zusätze den heutigen Verhältnissen anzupassen. Die Fülle praktischer Hinweise, die sich überall finden, wird sicherlich dazu beitragen, namentlich jüngeren Fachgenossen das Einleben im Betrieb zu erleichtern.

Die Anleitung zur Untersuchung von Papier, die W. Herzberg¹⁾ unter dem Titel «Papierprüfung» verfasste, ist in 5. neu bearbeiteter Auflage erschienen. Das bekannte und bewährte Buch dürfte allen Fachgenossen, die mit der Papierprüfung zu tun haben, sehr willkommen sein.

In der Sammlung Göschens hat Dr. Hans Wolff²⁾ eine Einführung in die «Chemie der Harze, Kunstharze, Firnisse und Lacke» gegeben. Von besonderem Werte sind ziemlich eingehende Angaben über die analytische Prüfung der einzelnen Harzsorten, sowie die verhältnismäßig reichhaltigen Tabellen. L. Fresenius.

Seife. Die Wasserbestimmung in Seifen führt R. M. Fitzpatrick³⁾ in folgender Weise aus. 1 g der Seife wird in einem 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen, ein Stückchen Bimsstein hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbad unter einem Rückflusskühler bis zur möglichst vollständigen Lösung erhitzt. Nachdem man etwas hat abkühlen lassen, filtriert man durch ein gewogenes Filter in einen anderen Erlenmeyerkolben von gleichem Inhalt und wäscht den ersten Kolben sowie das etwa Ungelöste auf dem Filter mit 20 ccm absolutem Alkohol nach. Filter nebst Rückstand werden in einem Wassertrockenschrank bis zu konstantem Gewicht getrocknet und gewogen. Zu dem Filtrat gibt man nach vollständigem Erkalten 5 g wasserfreies Natriumsulfat, verstopft den Kolben und überlässt das Gemisch 12 Stdn. sich selbst. Darauf filtriert man wieder in einen ein Stückchen Bimsstein enthaltenden Erlenmeyerkolben, dessen Gewicht man vorher festgestellt hat, ohne das Natriumsulfat auf das Filter zu bringen, und wäscht 2—3 mal unter Dekantation mit warmem absolutem Alkohol nach. Nach Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbad trocknet man die zurückbleibende wasserfreie Seife 15 Minuten im Wassertrockenschrank und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Die Differenz zwischen diesem Trockenrückstand plus dem in Alkohol Unlöslichen und der angewandten Menge Seife ergibt das vorhandene Wasser. Dieses Verfahren hat sich bei Vergleichsanalysen als zuverlässig erwiesen, doch ist darauf zu achten, dass die alkoholische Lösung der Seife vor Zufügen des Natriumsulfats vollkommen klar ist.

¹⁾ Berlin, Verlag von Julius Springer, 1921. — ²⁾ Berlin und Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co., 1921. — ³⁾ Chem. News., 104, 247 (1911).

Zur Bestimmung des Fettsäuregehalts von Seifen geben E. Bosshard und F. Comte¹⁾ ein Verfahren an, welches dem Umstande Rechnung trägt, dass man bei der Untersuchung einer Seife die Art der in derselben enthaltenen Fette und Öle nicht kennt und aus diesem Grunde auch nicht imstande ist, zu beurteilen, in welcher Weise man die wie üblich abgeschiedenen Fettsäuren zu trocknen hat, ohne dass sich etwa vorhandene ungesättigte Fettsäuren oxydieren oder niedrige Fettsäuren verflüchtigen. Hierdurch würden die Resultate nach der positiven oder negativen Seite hin beeinflusst, und, um nun diesen Übelstand zu vermeiden, schlagen die Verff. vor, nicht die Fettsäuren zur Wägung zu bringen, sondern diese vorher in die Bleisalze überzuführen, welche sich leicht rein darstellen und wägen lassen.

Experimentell geschieht die Überführung in die Bleisalze am besten in «Vakuumkölbchen»²⁾, starkwandigen Erlenmeyerkölbchen von 100 *ccm* Inhalt mit eingeschlifftem Stopfen und Glashahn, um die Herstellung eines Vakuums zur rascheren Verdunstung des Lösungsmittels zu ermöglichen. Zur Vermeidung des Stossens fügt man der einzudampfenden Bleiseifenlösung am besten einige bei 100° getrocknete Bimssteinstückchen zu.

Zum Trocknen des Verdunstungsrückstandes bedienen sich Bosshard und Comte unter weiterem Saugen eines Victor Meyerschen Tiegelrockners von geeigneter Grösse, welchen sie für Versuche bei einer Temperatur von 60° mit Chloroform, für solche bei einer Temperatur von 107° mit Toluol füllten.

Es wurden nun einerseits mit reinen Fettsäuren und Gemischen aus diesen, andererseits mit Fettsäuren aus technischen Seifen und mit Harzsäuren Bestimmungen nach diesem Verfahren ausgeführt, welche die Richtigkeit desselben bestätigten.

Auf Grund dieser geben ihm die Verff. folgende Form:

4–6 *g* Kernseife oder 10 *g* Schmierseife löst man in heissem Wasser und führt die Lösung in das Sapometer von C. Huggenberg und H. Stadlinger³⁾ über, in welches man vorher 25–30 *ccm* $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ und ein paar Tropfen Methylorange gegeben hat. Nach Auffüllen mit Wasser bis zur Marke 100 lässt man erkalten, fügt 50 *ccm* eines Gemisches gleicher Teile von Äther und Petroläther zu und schüttelt kräftig. Nach Zusatz von weiteren 50 *ccm* des Extraktionsmittels und nochmaligem Mischen lässt man die untere wässrige Schicht ab, wäscht die Fettsäurelösung mit 100 *ccm* Wasser nach und stellt nach vollständiger Trennung der beiden Schichten das Volumen der ätherischen Schicht einmal direkt und ein zweites Mal nach Volllaufenlassen der Ausflussspitze fest. Darauf lässt man 25 *ccm* der Ätherschicht in einen

¹⁾ Helvet. Chim. Acta 1, 251 (1913). — ²⁾ Zu beziehen von Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich. ³⁾ Chem. Ztg. 36, 938 (1912); 38, 636 (1914); vergl. diese Ztschrift. 55, 49 (1916).

Erlenmeyerkolben fließen, wie er oben beschrieben wurde, der 5 g reines getrocknetes Bleioxyd und einige Bimssteinstückchen enthält, und dessen Gewicht samt Inhalt vorher festgestellt ist. Nach kräftigem Durchschütteln während einiger Minuten verbindet man den Glashahn mit der Saugpumpe, saugt bis zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels ab, trocknet in der gleichfalls oben beschriebenen Weise unter weiterem Saugen 20 Minuten bei 60°, lässt erkalten und wägt. Aus der Gewichtszunahme ergibt sich nach dem Umrechnen auf die gesamte Ätherschicht der Gehalt der angewandten Menge Seife an Fettsäureanhydriden.

Bei Harzseifen bedarf das Verfahren keiner Abänderung, bei gefüllten Seifen und Waschpulvern muss aber die Behandlung mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ in einer Porzellanschale vorgenommen und das Gemisch durch entfettete Watte, welche samt dem Trichter mit Äther-Petroläther nachzuwaschen ist, in das Sapometer filtriert werden. Bosshard und Comte machen zum Schluss noch darauf aufmerksam, dass es bei Kenntnis des maÑanalytisch zu bestimmenden mittleren Molekulargewichtes der in der untersuchten Seife enthaltenen Fettsäuren auch möglich ist, aus dem Anhydridgehalt den Fettsäuregehalt zu berechnen, sie halten es aber für richtiger, nach früherem Brauch den Anhydridgehalt anzugeben.

Zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Toiletteseifen bedient sich R. Lecoq¹⁾ folgender Methode. Die Seife wird fein gepulvert, und 5 g werden in einem Becherglas unter Erhitzen auf dem Wasserbad in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung zersetzt man mit Salzsäure, trennt nach dem Erkalten den abgeschiedenen Fettsäurekuchen von der sauren Flüssigkeit und trocknet in einer Kristallisierschale von bekanntem Gewicht bis zur Konstanz bei 100—110°C.

Die an den Wänden des Zersetzungsgefäßes noch anhaftenden Fettsäureteilchen erhält man, indem man die von der Hauptmenge der Fettsäure getrennte Flüssigkeit zurückgibt, aufkocht und durch ein feuchtes gewogenes Filter filtriert.

Von dem Gesamtgewicht der Fettsäuren sind noch die durch Versaschen erhaltenen Mineralbestandteile abzuziehen. Diese altbekannte Methode versagt, wenn die Fettsäuren nicht erstarren. Sie ist ausserdem mit den Fehlern behaftet, auf welche in dem Referat über die Methode von Bosshard und Comte (S. 130) hingewiesen ist.

Eine Methode zur Bestimmung des Kolophoniums in Fetten und Seifen geben Leiste und C. Stiepel²⁾ an. Man gibt 2 g abgeschiedene Fettsäure in ein Nickelschälchen, fügt 15—20 ccm Alkohol und nach erfolgter Lösung alkoholische Natronlauge bis zur

¹⁾ Bull. sciences Pharmacol. 25, 355 (1918); durch Chem. Zentrbl. 90, II, 437 (1919). — ²⁾ Seifensieder Ztg. 40, 1233 (1913); durch Chem. Zentrbl. 85, I, 577, (1914).

Neutralisation, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, hinzu. Darauf wird auf einem Asbesteller zunächst bis zur Bildung eines Häutchens, und dann nach Verrühren mit 10 g ausgeglühtem, scharfkantigem Grubensand weiter eingedampft und im Trockenschrank völlig getrocknet. Nun extrahiert man mit 100 *ccm* wässrigem Aceton (durch geglühtes Natriumsulfat entwässertes Aceton + 2 Vol^o/_o H₂O), indem man die erkaltete Masse 8 mal mit je 100 *ccm* Aceton verrührt, abgiesst, in einen gewogenen Philippsbecher filtriert und schliesslich mit den restlichen 20 *ccm* nachwäscht. Die Lösung muss auch nach Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels nach dem Abkühlen klar bleiben, widrigenfalls erneute Filtration erforderlich wird. Nach dem Wegdestillieren allen Acetons resultiert die gebildete Harzseife, deren Gewicht durch Trocknen im Trockenschrank bis zur Konstanz ermittelt wird. Das Verfahren ist mit einer Sorte amerikanischen Harzes ausgearbeitet. Es bleibt nachzuprüfen, ob die Löslichkeitsverhältnisse aus anderen Harzen hergestellter Harzseifen die gleichen sind. Der Umstand, dass alles Unverseifbare als Harzseife mitbestimmt wird, übt auf die Resultate, bei der geringen Menge desselben in Seifen, kaum einen Einfluss aus.

Die Bestimmung von Borax in Seifen wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass man die Seife mit Alkohol extrahiert und in dem unlöslichen Rückstand die Borsäure titrimetrisch ermittelt. Da aber Borax in Alkohol nicht unlöslich ist, können, wie P. Poetschke¹⁾ feststellte, bei diesem Verfahren Verluste bis zu 20^o/_o eintreten. Auch das Veraschen der Seife bei Gegenwart von Alkalicarbonaten und die Titration der Borsäure unter Zusatz von Glycerin kann nur bei Abwesenheit von Silikaten angewandt werden.

In allen Fällen anwendbar ist dagegen die Methode von E. T. Wherry und W. H. Chapin²⁾, welcher Poetschke folgende Form gibt: Von der zu untersuchenden Seife werden bei einem Gehalt von mehr als 5^o/_o Borax 5 g, sonst 10 g in einer Platinschale mit 2,15 g eines Gemisches von 200 g Soda und 15 g äusserst fein zerriebener Kieselsäure gemischt, mit 15 *ccm* Alkohol befeuchtet, zur Trockene verdampft, verascht und geschmolzen. Die Schmelze wird in siedendem Wasser gelöst, die Lösung in einen 250 *ccm* Maßkolben mit eingeschliffenem Stopfen übergeführt und mit 20 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) angesäuert. Man erhitzt nun bis nahe zum Sieden, fügt gefälltes Calciumcarbonat in geringem Überschuss hinzu und kocht 10 Minuten unter dem Rückflusskühler. Darauf filtriert man, wäscht aus, bringt Filtrat und Waschwasser in den 250 *ccm* Kolben zurück und kocht wiederum unter dem Rückflusskühler unter Zufügen einer geringen Menge Calciumcarbonat. Nach dem Erkalten gibt man 50 *ccm* neutral reagierendes Glycerin zu

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 645 (1913); durch Analyst 38, 461 (1913).
— ²⁾ Analyst 34, 34 (1909).

und titriert mit $\frac{1}{10}$ -NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Poetschke hat die Zuverlässigkeit dieser Methode an (ursprünglich boraxfreien) Seifen, denen bekannte Mengen Borax zugesetzt worden waren, erprobt.

Von als boraxhaltig angegebenen Seifen erwiesen sich manche als ganz frei davon, andere enthielten 1—10%.

Betreffend den Nachweis von Silikaten in Seifen veröffentlicht H. W. Leitch¹⁾ folgendes. Wasserglas, ein häufig angewandtes Füllmittel für Textil- und Haushaltseifen, übt auf manche Faser und auch auf verschiedene in der Textilfärberei gebräuchliche Farben einen schädlichen Einfluss aus. Daher ist es in diesen Fällen von Wichtigkeit, das Vorhandensein des Wasserglases einwandfrei feststellen zu können, und für diesen Zweck gibt der Verf. ein Verfahren an, das auf der Unlöslichkeit von Aluminiumsilikat in Aceton und Wasser beruht und das unter Berücksichtigung der in Seifen vorkommenden, verschiedenartigsten Bestandteile ausgearbeitet ist.

Man löst 1 g der zu untersuchenden Seife in 25 *ccm* Wasser, neutralisiert mit n-HCl unter Verwendung von Methylorange als Indikator und gibt noch 5 *ccm* im Überschuss hinzu. Dann erhitzt man zur Abscheidung der Fettsäuren auf dem Wasserbad, bis sich die beiden Schichten klar geschieden haben, und filtriert. Von dem Filtrat, das mit n-NaOH neutralisiert oder ganz schwach alkalisch gemacht ist, gibt man 10 *ccm*, entsprechend etwa 0,3 g der angewandten Seife, zu 5 *ccm* normaler alkoholischer KOH und engt auf dem Wasserbade bis auf 10 *ccm* ein, die, wenn nötig, zur weiteren Behandlung filtriert werden müssen. Man bringt sie in einen Reagierzylinder, in welchem sich 10 *ccm* Aceton und 1 *ccm* einer Lösung befinden, welche 10 g reines Natriumaluminat und 2 g Natriumchlorid im Liter enthält. Bei Anwesenheit von Wasserglas entsteht ein flockiger, gelatinöser Niederschlag. Um nicht durch etwa vorhandene Stärke, welche sich in gleicher Weise ausscheiden würde, getäuscht zu werden, fügt man einige Tropfen Jodlösung zu der angesäuerten Seifenlösung, wobei eine Blau- oder Rotbraunfärbung die Anwesenheit von Stärke anzeigt. In diesem Falle muss man vor Anstellung der Prüfung auf Silikate 2 g eines Diastasepräparats — Leitch empfiehlt für diesen Zweck «Diastafor» — zufügen und das Gemisch eine Stunde bei 35° stehen lassen. Dann wird in der eben beschriebenen Weise weiter gearbeitet. Enthält die Seife Gelatine, die gleichfalls störend wirken kann, so muss man die wässrige Lösung mit Formaldehyd zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und die in Wasser unlösliche Formo-Gelatine abfiltrieren.

Vereinfacht kann das geschilderte Verfahren in der Weise werden, dass man die wässrige Lösung der Seife direkt mit dem Aluminatreagens

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 811 (1913).

prüft. Entsteht kein Niederschlag, dann sind Silikate nicht vorhanden. Im anderen Falle muss man die Vorschrift in ihren Einzelheiten ausführen.

Von einer Besprechung der vielfachen Verfahren, welche von verschiedenen Autoren für die Untersuchung tonhaltiger Seifen angegeben wurden, glaube ich absehen zu können, da letztere scheinbar vollständig aus dem Verkehr verschwunden sind. Czapski.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat liefert A. Stutzer¹⁾ einen Beitrag und zwar in der Absicht, das etwas umständliche Verfahren von N. v. Lorenz²⁾ zu vereinfachen und vor allem, um den für dasselbe vorgeschriebenen kostspieligen Evakuierungsapparat auszuschalten. Die Lorenzsche Methode hat ihre grossen Vorteile, sie liefert bei genauem Arbeiten richtige Resultate und lässt sich in kurzer Zeit ausführen. Trotzdem hat sie aus den eben angeführten Gründen keine grosse Verbreitung gefunden, und vielfach zieht man es immer noch vor, die Phosphorsäure in Form von Magnesiumpyrophosphat zur Wägung zu bringen.

Nun hat Stutzer auch durch Glühen des Ammoniumphosphormolybdat zu Phosphormolybdänsäureanhydrid einwandfreie Ergebnisse erzielt. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die zur Filtration benutzten Porzellansiebtegel während des Glühens leicht zerbrechen und ein jedesmaliges Erneuern des Asbestfilters erforderlich ist, was die Fertigstellung einer Bestimmung natürlich verzögert. Aus diesem Grunde hat er nach der Richtung hin Versuche angestellt, ob man nicht durch Trocknen des Niederschlags im Trockenschrank bei einer geeigneten Temperatur zum Ziele gelangen kann, und gefunden, dass ein einstündiges Trocknen bei 100° genügt, um richtige Werte zu erhalten.

Abgesehen von dieser Abänderung des Lorenzschens Verfahrens verwendet Stutzer auch eine etwas anders zusammengesetzte Molybdänflüssigkeit, die in der Weise hergestellt wird, dass 500 g Molybdänsäure in 2 l Ammoniak (D. 0.96) gelöst werden. Zu der Lösung gibt man 500 g Ammoniumsulfat, verdünnt mit Wasser auf 3,5 l und lässt das Gemisch in dünnem Strahl in 6,5 l Salpetersäure (D. 1,20) einfließen.

Bei Verwendung dieser Lösung lässt sich der erhaltene gelbe Niederschlag, wenn nicht zu wenig Phosphorsäure wie z. B. in Ernteprodukten vorhanden ist, schon nach einer 1/2 Stde. filtrieren; bei kleinen Phosphorsäuremengen ist es ratsam, 1 Stde. zu warten.

Das von Stutzer ausgearbeitete Verfahren gestaltet sich nun folgendermaßen: 15 ccm einer hochprozentigen oder 25 ccm einer niedrigprozentigen Phosphatlösung werden nach Zusatz von 25 ccm Salpetersäure (D 1,20) und 3 Volumprozent konz. Schwefelsäure in einem kleinen Erlenmeyerkolben geschüttelt und dann auf einem Drahtnetz mit

¹⁾ Landw. Vers.-St. 94, 251 (1919); vergl. hierzu diese Ztschrft. 55, 414 (1916). — ²⁾ Diese Ztschrft. 46, 192 (1907); 51, 161 (1912).