

einstimmung der Zahlen im Gesamten ist dagegen nicht unbedingt zufriedenstellend; die größte Abweichung beträgt bei Calaez, bzw. Rostspat ohne Abscheidung von Kupfer 0,77, resp. 0,88%, unter Abscheidung von Kupfer 0,58, resp. 0,72%.

Bessern lassen sich die Befunde, wenn man die extremen Werte der Mitarbeiter 1 und 14 streicht, was berechtigt erscheint, da bei dem Mitarbeiter 1 in bezug auf 4 ausgeführte Untersuchungen 2 Maxima und bei dem Mitarbeiter 14 in bezug auf 8 ausgeführte Untersuchungen 5 Minima vorliegen.

Es würde dann unter Abscheidung des Kupfers die größte Abweichung bei dem Calaez auf 0,29%, bei dem Rostspat auf 0,49% zurückgehen.

Die Frage, ob bei der Untersuchung kupferhaltiger Eisenerze das Kupfer abgeschieden werden muß, ist also nicht zu einer definitiven Entscheidung gekommen⁹⁾.

Die Unterkommission hat deshalb folgenden Antrag gestellt, welcher von der Fachgruppe in Breslau zum Beschluß erhoben worden ist:

1. Die Fachgruppe für analytische Chemie nimmt Kenntnis von der seitens der Unterkommission festgelegten Arbeitsweise für die Untersuchung der Eisenerze auf Eisengehalt. Auf Grund der mitgeteilten Resultate beschließt die Fachgruppe, diese Arbeitsweise allgemein zur Annahme zu empfehlen und kurz im Verkehr als Arbeitsweise der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker zu bezeichnen.

2. Eine Abscheidung des Kupfers erscheint für laufende Analysen nicht erforderlich, solange nicht neue Untersuchungen zu einer anderweitigen Regelung veranlassen.

Bei Schiedsanalysen soll es dem Schiedsanalytiker überlassen bleiben, ob er die Abscheidung des Kupfers usw. für erforderlich hält oder nicht.

Bei kontradiktorischen Analysen ist vorher zu regeln, ob ohne oder unter Abscheidung des Kupfers gearbeitet werden soll.

Wird das Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, so muß auch das Titermaterial in gleicher Weise behandelt werden, um den Grundsatz zu wahren, daß Titerstellung und Untersuchungen unter möglichst gleichartigen Bedingungen zur Ausführung gelangen. [A. 265.]

Die Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen.

Von E. BOSSHARD und W. HUGGENBERG.

(Aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Zürich).

(Eingeg. 10./11. 1913.)

Größere Mengen freien Alkalis (NaOH, KOH) in Seifen auf etwa 0,1% genau zu bestimmen, bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Wenn keine größere Genauigkeit verlangt wird, so kommt man mit den in den Lehr- und Handbüchern und in den „Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen, Glycerin, sowie sonstigen Materialien der Seifenindustrie“ (herausgegeben vom „Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands“, 1910) aufgenommenen Methoden vollständig aus.

Textilseifen aber sollen vollständig „neutral“ sein, und es wird z. B. in der Seidenfärberei bei einem zulässigen Gesamtgehalt an überschüssigem Alkali von 0,03 bis höchstens 0,08% NaOH auf Unterschiede von 0,015 bis 0,01% großes Gewicht gelegt.

Wenn auch zwar meist die Abnehmer sich damit begnügen, daß der Gehalt an freiem Alkali innerhalb gewisser, durch Vereinbarung festgelegter Grenzen liege, z. B. zwischen 0,05 bis 0,08%, so ist dennoch eine ebenso große Genauigkeit der Analyse erforderlich.

⁹⁾ Die Abscheidung von Kupfer hat für nicht erforderlich erklärt H. Kinder für die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute Stahl u. Eisen 28, 508 (1908); die entgegengesetzte Ansicht vertreten L. Brandt, Chem.-Ztg. 32, 830 (1908), K. Schröder, Chem.-Ztg. 32, 907 (1908) und neuerdings wieder A. Müller (nach privater Mitteilung), L. Brandt, Z. anal. Chem. 53, 1 (1914).

Es ist hier nicht weiter zu erörtern, ob diese Anforderungen an sich berechtigt seien oder nicht. Es sollen hier lediglich die bekannten Methoden zur Bestimmung des freien Alkalis in Seifen, in bezug auf ihre Zulänglichkeit nach den heute bestehenden Anforderungen, geprüft und der Versuch gemacht werden, eine neue, genaue Bestimmungsmethode aufzustellen.

Um die Menge des freien Alkalis in Seifen für sich allein bestimmen zu können, was nur in Lösung geschehen kann, muß man, abgesehen von der Ausschaltung des Einflusses etwa vorhandenen Carbonates (Silicates oder Borates), die Hydrolyse der Seife auf irgend eine Weise zu umgehen oder unwirksam zu machen versuchen. Daß dies tatsächlich gelinge, ist Grundbedingung für die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der Methode.

Alle bestehenden Methoden lassen sich einteilen in die zwei Hauptgruppen:

Alkoholmethoden — Wässrige (Aussalz-, Fällungs-) Methoden.

Bei den erstgenannten nimmt man die hydrolysenhemmende Wirkung des Alkohols zu Hilfe (in dem auch die Carbonate unlöslich sein sollen); bei der zweiten Gruppe sucht man die Dissoziation und somit die Hydrolyse der Seife dadurch zurückzudrängen oder aufzuheben, daß man die Seife in unlöslicher Form entweder durch Aussalzen mit Kochsalz oder durch Füllen mit Bariumchlorid als Barytseife aus ihrer wässrigen Lösung auszuschcheiden versucht, nachdem sie ihr freies Alkali an diese abgegeben hat. Die Carbonate werden hier in beiden Fällen als unlösliche Barytsalze ausgeschieden.

In dem Werke von Benedikt-Ulzer¹⁾ ist noch eine ganze Anzahl der älteren Methoden zur Bestimmung des freien Alkalis in Seifen zu finden, ferner beschreibt und kritisiert P. Heermann eine Reihe solcher Bestimmungsarten in seinem Aufsatz über die „Bestimmung geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen“²⁾. Unter demselben Titel erschien 1906 eine sehr ausführliche Abhandlung von Davidsohn und Weber³⁾.

Nach der allgemeinen Form der Alkoholmethode zur Bestimmung des freien und kohlensauren Alkalis in Seifen löst man die Seife in der Hitze in absolutem Alkohol, filtriert von dem zurückbleibenden Carbonat ab und wäscht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Das alkoholische Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert und auf diese Weise das freie Alkali bestimmt. Im Filtrierrückstand ermittelt man durch Auflösen in Wasser und Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Methylorange) das vorhandene Carbonat.

Die Hauptmängel dieses Verfahrens sind folgende:

1. Kohlensaures Alkali ist in Alkohol keineswegs gänzlich unlöslich, besonders wenn die Seife stark wasserhaltig ist.

Man müßte, um diesen Fehler möglichst auszumerzen, die Seife vor der Bestimmung trocknen.

Spaeth⁴⁾ ändert diese Arbeitsweise dahin, daß er die Seife bei 105° trocknet und sie darauf mit absolutem Alkohol im Soxhletapparat 6 Stunden extrahiert und dann im alkoholischen Auszug das freie Alkali durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Phenolphthalein) bestimmt.

Abgesehen davon, daß dieses Verfahren sehr zeitraubend ist, kann auch die Bestimmung nie genau sein; denn die Seife absorbiert beim Trocknen an der Luft Kohlendioxyd, so daß ein Teil des freien Alkalis in Carbonat verwandelt wird, es sei denn, daß man das Trocknen unter vollständigem Luftabschluß ausführte. Selbst ein dem Trocknungsgefäß vorgelegtes Natronkalkrohr vermag die Carbonisierung nicht vollkommen aufzuhalten⁵⁾.

2. hat die Methode den Nachteil, daß stets große Mengen von Alkohol zum Lösen der Seife verwendet werden müssen, da sonst die Seifenlösungen beim Erkalten zu einer Gallerte

¹⁾ Analyse der Fett- und Wachsarten. IV. Aufl., 324 (1912).

²⁾ Chem.-Ztg. 1904.

³⁾ Seifensiederztg. 1907.

⁴⁾ Angew. Chem. 1906.

⁵⁾ Beobachtungen von Davidsohn-Weber, Seifensiederztg. 1907.

erstarren. Auch muß die Lösung heiß filtriert werden, im Heißwassertrichter.

3. Gerade dieses Filtrieren birgt Fehlerquellen in sich. Beim heißen Filtrieren ist die Möglichkeit einer Carbonisation außerordentlich vergrößert. Ferner hält nach Heermann⁶⁾ jedes Filtermaterial stets einen gewissen Teil des Alkalis unauflösbar zurück. Diese Beobachtung machte schon Draper⁷⁾ bei der Filtration alkoholischer, alkalihaltiger Seifen, wobei die vor der Filtration gegen Phenolphthalein alkalisch reagierenden Lösungen nach der Filtration nicht mehr gegen diesen Indicator reagierten.

Daß hier bei diesem Farbenumschlag noch andere Ursachen mitspielen können, soll später bei der eingehenden Besprechung der „Alkohol-Konventionsmethode“ gezeigt werden.

Auf ebendenselben Prinzip des Lösens der Seife in absolutem Alkohol und nachträglichem Abfiltrieren vom ungelösten Carbonat, mit wenn nötig Vortrocknen der Seife, beruhen die Methoden von Hope⁸⁾ sowie Moffit⁹⁾.

Divine¹⁰⁾ bestimmt das freie und kohlensaure Alkali auf folgendem Wege: 2 g Seife werden in 50 ccm Alkohol in der Hitze gelöst. Alsdann wird nach Zusatz von überschüssiger, alkoholischer $\frac{1}{10}$ -n. Stearinsäure und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung der Kolben mit einem Korkstopfen, der mit einem langen Glasrohr als Rückflußkühler versehen ist, verschlossen und auf dem Wasserbad etwa 30 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten titriert man den Überschuß der alkoholischen $\frac{1}{10}$ -n. Stearinsäure mit einer $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischen Natronlauge zurück. Aus der Differenz berechnet sich dann der Gehalt der Seife an Ätzalkali und Alkalicarbonat.

Um dann den Gehalt an freiem Alkali und danach den Carbonatgehalt zu finden, muß eine zweite Bestimmung ausgeführt werden. Ein zweiter Kolben wird mit 2 g Seife und 50 ccm Alkohol beschickt und ebenfalls am Wasserbad erhitzt. Darauf gibt man einige Kubikzentimeter einer 10-proz. Bariumchloridlösung zu, erwärmt noch einige Minuten und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Stearinsäure. Man erhält so den Gehalt an freiem Alkali und aus der Differenz beider Bestimmungen den Carbonatgehalt.

Auch diese Methode liefert nach Davidsohn-Weber keine genauen Werte; sie ist auch ziemlich umständlich und zeitraubend.

Ferner ist nach unseren Erfahrungen eine $\frac{1}{10}$ -n. Stearinsäurelösung kaum haltbar. Sie scheidet schon bei mittlerer Zimmertemperatur beträchtliche Mengen fester Stearinsäure aus.

Von den Methoden, die mit wässrigen Lösungen arbeiten, seien folgende erwähnt:

Aussalzen der Seife mit konzentrierter Salzlösung¹¹⁾, Filtrieren, Eindampfen des Filtrates, Extrahieren des Verdampfungsrückstandes mit Alkohol und Filtration der so erhaltenen, filtrierten Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Phenolphthalein).

Natürlich sind alle solche Methoden, welche mit dem Eindampfen der das Alkali enthaltenden Lösungen und Extraktion (zwecks Trennung vom Carbonat) verbunden sind, ungenau, da in diesem Falle leicht eine gewisse Menge von Ätznatron durch atmosphärische Kohlensäure in Alkalicarbonat übergeführt werden kann.

Dietrichsche Methode¹²⁾. Dietrich löst 1 g Seife, je nach ihrer Art, in 20–50 ccm Wasser, versetzt mit überschüssigem Kochsalz, filtriert die ausgesalzene Seife ab, wäscht mit etwas gesättigter Kochsalzlösung nach, löst den Rückstand abermals in Wasser, salzt nochmals aus und titriert in den zusammengeegossenen Filtraten das freie Alkali mit $\frac{1}{100}$ -n. Schwefelsäure (Phenolphthalein).

Die zweimal ausgesalzene Seife löst man in 30 ccm neutralem Alkohol unter Erhitzen auf dem Wasserbad und

„titriert hier die freie Fettsäure mit $\frac{1}{100}$ -n. Alkalilauge und berechnet als Ölsäure“.

Keine von Dietrich auf diese Weise untersuchte Seife war alkalifrei befunden worden. Dietrich fand bei seinen Untersuchungen 0,22–1,68% freies Ätzalkali; der Gehalt an freien Fettsäuren schwankte zwischen 0,0–2,2%.

Es zeigt dieser Befund deutlich, daß durch Aussalzen (mit Kochsalz) die Dissoziation der Seife niemals gänzlich zurückgedrängt, die störende Wirkung der Hydrolyse niemals aufgehoben werden kann.

Hierher gehört auch die von Heermann abgeänderte Dietrichsche Aussalzmethode (wobei im Filtrate das Carbonat mit Bariumchlorid gefällt wird¹³⁾). Nach dieser werden etwa 10 g Seife in 300–400 ccm frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser gelöst und mit einem Überschuß von reinem, gepulvertem Steinsalz in der Siedehitze gefällt. Man filtriert hernach in einem 500 ccm Meßkolben, wäscht rasch mit heißer, gesättigter Kochsalzlösung nach, bringt das Filtrat auf 500 ccm und titriert zur Bestimmung des Alkalihydrates und Carbonates 250 ccm davon mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Für die Bestimmung des Ätzalkalis werden die übrigen 250 ccm mit einigen Kubikzentimetern konz. Bariumchloridlösung versetzt, und ohne zu filtrieren, mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen erhält man dann den Carbonatgehalt. Es soll diese Methode vorzügliche Resultate liefern.

Wir werden aber an Hand einer größeren Versuchsreihe beweisen können, daß diese Methode dieselben Fehler besitzt wie die Dietrichsche Ausführungsart, daß sie also in allen Fällen eine gewisse Menge freien Alkalis anzeigt, infolge mangelhaften Zurückdrängens der Dissoziation. Der Farbenumschlag ist ferner in solch konzentrierten Kochsalzlösungen recht unscharf.

Ganz ähnlich ist die Ausführungsart, die die Firma Stockhausen und Traiser veröffentlicht hat¹⁴⁾. Neuerdings hat dieselbe Firma eine etwas abgeänderte Aussalzmethode empfohlen¹⁵⁾:

5 g Seife werden in 25 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser möglichst rasch und unter Vermeidung von Schütteln auf dem Wasserbad gelöst. Die Lösung wird mit 25 ccm heiß gesättigter, reiner Kochsalzlösung versetzt und das Aussalzen durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt.

Man filtriert ab, wäscht mit 25 ccm Kochsalzlösung nach und titriert das abgekühlte Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure und Phenolphthalein.

Auch dieses Verfahren wurde einer eingehenden Prüfung unterworfen, deren Resultate weiter unten angeführt werden. Was für dieses Verfahren auf den ersten Blick sprechen mag, ist der Umstand, daß in sehr konzentrierter Lösung gearbeitet wird, wodurch die Dissoziation auf ein Mindestmaß beschränkt bleibt. Allein es haften dieser Methode doch Fehler an, deren Art und Wirkung später erörtert werden soll.

Zuletzt seien noch die zwei Methoden angeführt, die in sämtlichen neueren Lehr- und Handbüchern aufgenommen und vom „Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands“ als „Konventionsmethoden“ aufgestellt worden sind: nämlich die „Alkoholmethode“ und die „Heermannsche Chlorbariummethode“.

Die vom „Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands“ vorgeschlagene „Konventionsmethode“ bei Anwesenheit „größerer“ Mengen von freiem Ätzalkali wird folgendermaßen ausgeführt:

Man löst 10 g Seife unter Erwärmen auf dem Wasserbade, in 100 ccm absolutem Alkohol, filtriert durch einen Heißwassertrichter vom Unlöslichen (Füllmittel, Alkalicarbonat) ab und titriert im Filtrate nach Phenolphthaleinzusatz mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Bei der Filtration empfiehlt es sich, den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt zu halten, damit nicht durch die Luft kohlensaures Alkali auf dem Filter unlöslich niedergeschlagen wird.

⁶⁾ Chem. Ztg. 1904.

⁷⁾ Chem.-Ztg., Repert. 1887.

⁸⁾ Chem. News, 1881; Lunge-Berl., Untersuchungsmethoden,

6. Auflage.

⁹⁾ ebendasselbst.

¹⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 1900.

¹¹⁾ Heermann, Chem.-Ztg. 1904.

¹²⁾ Helfenb. Ann. 1887, 1888, 1889.

¹³⁾ Färbereichemische Untersuchungen 1898.

¹⁴⁾ Ubbelohde u. Goldschmidt, 1910, 996.

¹⁵⁾ Laut briefl. Mitteilung, von Herrn E. Sträuli in Winterthur.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure entspricht dann 0,005 616 g KOH bzw. 0,004 006 g NaOH.

Zur Bestimmung geringer Mengen von freiem Ätzalkali empfiehlt der „Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands“ die Anwendung der Methode von Heermann¹⁸⁾.

„Je nach Alkalinität werden 5–10 g Seife in etwa 300 bis 400 ccm frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser gelöst und mit 15 ccm konz. neutraler Chlorbariumlösung (300 zu 1000) heiß gefällt. Die ausgefallene Barytseife mitsamt dem Bariumcarbonat wird bis zum Zusammenballen kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt, dann abfiltriert und das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert.“

Sollen diese Methoden, namentlich wie es von der letztgenannten behauptet wird, nun tatsächlich über alle Zweifel erhaben sein und ihre Stellung, die sie als „Konventionsmethoden“ einnehmen, verdienen, so müssen sie, wenn schließlich auch nicht durchaus genaue Werte, doch zum allermindesten übereinstimmende Ergebnisse liefern, und dies zwar nicht nur in der Hand eines und desselben Chemikers, sondern auch dann, wenn sie unabhängig von einander von verschiedenen Chemikern ausgeführt werden.

Dies ist nun nicht der Fall.

In einem Streitfalle, es handelte sich um eine grüne Olivenölseife, die dem Hersteller wegen angeblich zu hohen Alkaligehaltes zur Verfügung gestellt worden war (der Abnehmer hatte in seiner Analyse einige Hundertstel Prozente NaOH mehr, als die vereinbarten 0,8 bis höchstens 0,10% gefunden), wurden von der betroffenen Seifenfabrik Proben dieser beanstandeten Seife an vier verschiedene Laboratorien zur Feststellung des wirklich vorhandenen freien Alkalis verschickt. Alle diese Proben wurden sorgfältig, sachgemäß und gleichmäßig gezogen und in Stangenform in gut verschlossenen Glasstöpselflaschen versandt. Die Firma verlangte, daß nach den beiden „Konventionsmethoden“ und zwar genau nach Vorschrift gearbeitet werde.

Die Ergebnisse, die diese vierfache Schiedsanalyse zeigte, sind in folgender Tafel wiedergegeben, samt den vom Abnehmer und vom Hersteller gefundenen Werten.

Laboratorium	Befund nach der Alkoholmethode	Verhältnis	Befund nach der Chlorbariummethode	Verhältnis
Nr. 1	negativ	—	0,009% NaOH	1
Nr. 2	0,188% NaOH	15	0,062% „	6
Nr. 3	0,012% „	1	0,016% „	1,6
Nr. 4	0,190% „	16	0,215% „	21,5
Abnehmer d. Seife	—	—	0,162% „	16,2
Seifenfabrik	—	—	0,080% „	8

Diese gewaltigen Unterschiede, weniger zwischen den einzelnen Methoden selbst, als innerhalb der Methoden, vorab innerhalb der Chlorbariummethode geben zu schweren Bedenken Anlaß. Das Vertrauen in die Zuverlässigkeit der „Konventionsmethoden“ muß dadurch erschüttert werden.

Dieses Vorkommnis gab uns Anlaß zu der vorliegenden eingehenden Vergleichung der Methoden. Um die Methoden wirklich richtig und einwandfrei prüfen und so die Art und den Einfluß der Fehler kennen lernen zu können, war es unerlässlich, in erster Linie als Untersuchungsmaterial nur reine Seifen, d. h. die reinen Alkalisalze der reinen Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, deren Zusammensetzung also genau bekannt war, zu verwenden.

Zu solch reinen Produkten zu gelangen, war somit die erste Aufgabe. Von den käuflichen fettsauren Alkalien (Stearat, Palmitat, Oleat) der Firma Kahlbaum war nur das Stearat als ganz rein zu bezeichnen, während die andern beiden Salze, in bezug auf Reinheit, namentlich „Neutralität“, stets zu wünschen übrig ließen. Das Stearat wurde durch Veraschung, Carbonisation der Asche im Kohlensäureexsiccator und Titration des gewogenen Carbonates (Asche) mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure auf Reinheit geprüft.

Prüfung des Stearates:

	I.	II.
g Stearat	0,8344 g	0,6163 g
Durch Veraschung (Carbonisation) gefundene Sodamenge	0,1440 g	0,1070 g
Berechnete Sodamenge	0,1445 g	0,1067 g
durch Titration mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure gefunden	0,1450 g	0,1058 g

Um zu den reinen Salzen der Palmitin- und Ölsäure zu gelangen, titrierten wir die reinen Säuren (Kahlbaum) mittels $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Natronlauge in alkoholischer Lösung (Phenolphthalein).

Die Probe auf Reinheit war also eine doppelte:

1. verlangte eine genau abgewogene Menge Fettsäure eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge (alkohol.), deren Titer vorerst mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure genau festgestellt worden war.

2. mußte beim Veraschen einer bestimmten Gewichtsmenge der getrockneten Seifen im Platintiegel und Carbonisation der Asche im Kohlensäureexsiccator die berechnete Menge Carbonat gefunden werden. Das Carbonat konnte ferner noch mittels $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure (Methylorange) geprüft werden.

	Palmitinsäure		Oleinsäure	
1. Titration:	I.	II.	I.	II.
g Säure	3,6750 g	5,4816 g	1,0965 g	5,8300 g
verbraucht:				
ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	25,62 ccm	42,85 ccm	8,41 ccm	41,30 ccm
berechnet:				
ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	25,65 „	42,78 „	8,42 „	41,31 „
2. Veraschung:				
g Seife	0,9451 g		0,8312 g	
gef. Na ₂ CO ₃	0,1800 g		0,1442 g	
ber. Na ₂ CO ₃	0,1801 g		0,1449 g	
durch Titration gefd.	0,1806 g		0,1441 g	

Die Reinheit dieser Seifen war somit genügend erwiesen.

Auf diesem Wege der Austitration der freien Fettsäuren mit alkoholischer Lauge konnten jeweils nur verhältnismäßig geringe Mengen dieser reinen Seifen gewonnen werden. Auch erforderte das Trocknen im Vakuum-Dampftrockenschrank ziemlich viel Zeit.

Ein Verfahren, in kürzerer Zeit zu größeren Quantitäten (bis 200 g) dieser reinen Salze zu gelangen, wurde von Herrn F. Comte im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet. (Bisher nicht veröffentlichte mündliche Mitteilung.)

Comte löst genau (unter Benzin) abgewogenes metallisches Natrium in Alkohol und läßt, stets unter Luftabschluß, in dieses Natriumalkoholat die berechneten Mengen der in Alkohol gelösten Fettsäuren (unter Umrühren) langsam einfließen. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Alkohols wird der Seifenkuchen mittels der hydraulischen Presse möglichst ausgepreßt und dann noch vollständig im Vakuum-Dampftrockenschrank getrocknet. Auch die nach diesem Verfahren hergestellte, fein gepulverte und analytisch vollkommen rein befundene Seife wurde zur Untersuchung mit herangezogen.

Prüfung dieser Comteschen Seifen.

	Stearat	Palmitat	Oleat
Durch Veraschung u. Wägung			
gefundenes Natrium in %	7,56%	8,29%	7,61%
Berechnet	7,51%	8,27%	7,57%

Neben diesen reinen Seifen wurden auch technische Seifen als Untersuchungsmaterial verwandt, und zwar eine grüne Olivenölseife, die ursprünglich 0,08 bis 0,1% freies Alkali enthielt. Sie wurde durch eine Vorbehandlung so gut wie vollständig davon befreit, indem die bei 100° im Vacuum-Dampftrockenschrank getrocknete Seife pulverisiert und längere Zeit an der Luft liegen gelassen wurde.

Durch die Einwirkung der Luftkohlensäure verminderte sich der Gehalt an Ätznatron auf 0 bis höchstens 0,05%. Ferner benutzten wir für einige Versuche eine gewöhnliche Kernseife mit bis 0,8% freiem Alkali.

¹⁸⁾ Chem.-Ztg. 1904, 60.

Die Art der Kontrolle der Alkalibestimmungsmethoden war nun folgende:

Es wurden den obengenannten Seifen, deren Ätzalkali-gehalt so gut wie bekannt war, nämlich = 0% bei den im Laboratorium hergestellten Seifen, < 0,05% bei der vorbe-handelten Olivenölseife und 0,5–0,8% bei der gewöhn-lichen Kernseife, bestimmte, genau abgemessene Mengen NaOH zugesetzt und darauf versucht, diese Mengen auf analytischem Wege wiederzufinden.

Diese Zusätze konnten am besten und genauesten in Form einer genau eingestellten $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge auf ti-trimetricischem Wege gemacht werden.

Um die titrierte Lauge möglichst vor Carbonisation zu schützen, wurde die Vorratsflasche einerseits mit einem Natronkalkturm, anderseits mittels Röhren mit der Meß-bürette verbunden.

Der Hydroxydgehalt der Lauge wurde nach Winkler mittels $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (auf Carbonat ein-gestellt) bestimmt und jeweils vor jeder Versuchsreihe, d. h. alle paar Tage nachgeprüft. Die Veränderung (Abnahme) des NaOH-Gehaltes war äußerst gering.

25 ccm der frisch hergestellten Lauge verbrauchten im Mittel 24,393 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Demnach enthielten diese 25 ccm Lauge 0,097 718 g NaOH oder 1 ccm = 0,003 908 g NaOH.

Durch verschieden große Zusätze dieser Lauge zu verschie-denen Gewichtsmengen Seife konnten so Lösungen von be-liebigen, aber genau bekanntem Gehalt an freiem Ätznatron her-gestellt werden.

Als Indikatorlösung wurde vorerst nur Phenolphthalein benutzt und zwar 1 g gelöst in 100 ccm 96 prozentigem Al-kohol.

Das Lösen der Seife, sowie die Titration wurde in Erlen-meyerkolben aus Jenaer Geräteglas vorgenommen.

Prüfung der Alkoholmethode (Konventionsmethode).

Zur Untersuchung dienten vorerst nur die reinen fettsauren Alkalien. Diese reinen Seifen wurden (in Erlen-meyerkolben mit aufgesetztem Glasrohr als Kühler) jeweils in 50–100 ccm 96 prozentigem Alkohol, der vorher sorgfältig neutralisiert worden war, gelöst. In absolutem Alkohol waren das Stearat und Palmitat kaum in Lösung zu bringen.

Es wurden stets Parallelversuche mit und ohne der Titration vorangehende Filtration (Heißwassertrichter) vor-genommen. (Durch Filtration soll etwa vorhandenes Car-bonat zurückgehalten werden.) Der Heißwassertrichter war während der Filtration mit einem Uhrglas bedeckt. Das aschefreie Filter wurde jeweils mit 50–100 ccm heißem, 96 prozentigem, neutralisiertem Alkohol nachgewaschen.

In folgender Tafel 2 ist eine Reihe solcher Versuchs-ergebnisse zusammengestellt.

Tafel 2.

Versuchsreihe 1:

a) Angewandt: chem. reines Stearat.

NaOH-Zusatz 10 ccm = 0,039 08 g NaOH.

Sub-stanz-menge in g	NaOH-Gehalt in %	Wiedergefunden			
		ohne Filtration % NaOH = Prozente vom Zusatz		mit Filtration % NaOH = Prozente vom Zusatz	
1	3,908	3,908	100	3,409	87,1
1	3,908	3,860	98,9	3,446	88,2
1	3,908	—	—	3,449	88,5
1	3,908	—	—	3,408	87,2
2,5	1,563	1,548	99	1,154	73,8
2,5	1,563	—	—	1,149	73,5
2,5	1,563	—	—	1,104	70,6
5,0	0,782	0,768	97,8	0,468	59,8
5,0	0,782	—	—	0,518	66,3

b) Angewandt: chem. reines Palmitat.

NaOH-Zusatz: 10 ccm = 0,039 08 g NaOH.

Sub-stanz-menge in g	NaOH-Gehalt in %	Wiedergefunden			
		ohne Filtration % NaOH = Prozente vom Zusatz		mit Filtration % NaOH = Prozente vom Zusatz	
1	3,908	3,908	100	3,224	82,5
1	—	—	—	3,118	79,8
2	1,954	1,954	100	1,296	66,3
2	1,954	—	—	1,319	67,5
2	1,954	—	—	1,382	70,7
2	1,954	—	—	1,464	74,9

c) Angewandt: chem. reines Oleat.

NaOH-Zusatz: 10 ccm = 0,039 08 g NaOH.

Sub-stanz-menge in g	NaOH-Gehalt in %	Wiedergefunden			
		ohne Filtration % NaOH = Prozente vom Zusatz		mit Filtration % NaOH = Prozente vom Zusatz	
1	3,908	3,883	98	3,283	84
1	3,908	—	—	3,409	87,4
2	1,954	1,9132	97,9	1,423	72,8
2	1,954	—	—	1,548	79,2
2	1,954	—	—	1,464	74,9
2	1,954	—	—	1,505	77,0

Was sogleich auffällt, ist der große Unterschied der Ergebnisse zwischen der Analysenausfüh-rung ohne und der mit Filtration. Wird nicht fil-triert, so sind die erhaltenen Werte beinahe theore-tische. Beim Filtrieren aber nehmen die Men-gen des nicht mehr zurückgefundenen Al-kalis mit der Menge der angewandten Seife zu. Es bleibt eben auf dem Filter beim Filtrieren (trotz Heiß-wassertrichter) stets eine gewisse Menge erstarrte Seifen-gallerte zurück, die mit der Konzentration der Seifenlösung naturgemäß zunimmt und entsprechende Mengen NaOH einschließt. Das in Alkohol besser lösliche Oleat ergibt auch etwas günstigere Werte, als das weniger gut lösliche Stearat und Palmitat. Die Seifengallerte ist auch durch noch so große Mengen heißen Alkohols kaum mehr vom Filter zu lösen.

Der Einwirkung der Luftkohlen-säure kann keine wesent-liche Bedeutung beigemessen werden. Blinde Versuche — Filtration alkalihaltigen Alkohols — ergaben nur geringe Verluste an Alkali bei der Zurücktitration.

Es sei hier gleich auf eine Eigentümlichkeit hingewiesen, wie schwach alkalische, wässrige und alkoholische Flüssig-keiten, sowie alkoholische Seifenlösungen durch Phenol-phthalein indiziert werden.

Eine schwach alkalische wässrige Phenolphthaleinlösung verliert ihre rote Farbe bei Zusatz eines Überschusses von neutralem Alkohol. Erwärmt man die durch Alkoholzusatz entfärbte Lösung, so tritt wiederum Rotfärbung auf, die beim Erkalten wiederum verschwindet. Ähnlich verhält sich eine neutrale oder schwach alkalische, alkoholische Seifen-lösung. Gießt man z. B. eine solche, in der Hitze schwach rosa gefärbte Lösung durch ein Filter, so erscheint das Filtrat farblos (infolge Abkühlung).

Nach Robert Cohn¹⁷⁾ ist die Erklärung für den ersten Vorgang — Entfärbung wässriger Phenolphthalein (Alkali-) Lösung durch Alkoholzusatz — in einer Zurückdrängung der Dissoziation des Phenolphthaleinalkalis durch den über-schüssigen Alkohol zu suchen. Durch Erhitzen nimmt der Grad der Dissoziation wieder zu, wodurch die rote Farbe des freien Phenolphthaleinanions wieder zum Vorschein kommt. Beim Erkalten nimmt der Dissoziationsgrad wie-der ab.

Das Verhalten einer heißen, alkoholischen Seifenlösung erklärt Cohn auf dieselbe Weise, nur muß man hier eine vorangehende hydrolytische Spaltung der Seife (wohl durch das in der feuchten Seife vorhandene freie Wasser) vor-aussetzen.

¹⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 908.

Goldschmidt¹⁸⁾ gibt eine andere Erklärung:
„Phenolphthalein ist eine — allerdings enorm schwache — Säure, kann daher auf Grund dieses Säurecharakters, analog wie bei der Hydrolyse das Wasser mit der Säure des hydrolytischen Salzes um die Basis konkurriert, mit der Fettsäure um das Alkali konkurrieren; wir haben dann den Fall einer Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren. In der Hitze ist der Gleichgewichtszustand nun offenbar in dem Sinne günstig für Phenolphthalein, daß es zur Salz- bildung, somit zur Bildung seiner rot gefärbten Anionen gelangt. Beim Ankühlen verschiebt sich die Verteilung offen- bar so zugunsten der Fettsäure, daß eine rückläufige Um- setzung eintritt; die Lösung wird farblos. Der Grund einer solchen Erscheinung wäre in einer großen Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Dissoziation für Phenol- phthalein und Fettsäure zu suchen.“

Die Vermutung, daß die Luftkohensäure bei den geschilderten Vorgängen eine Rolle spiele, indem sie in der Kälte absorbiert, in der Hitze wieder ausgetrie-

ben wird, widerlegt Cohn¹⁹⁾ durch folgende Versuchs- anordnung:

Der Versuch wird in einem dünnen Reagensglase an- gestellt und dieses, sobald als die Rotfärbung der Phenol- phthalein-Seifen-Alkohollösung beim Kochen erfolgt ist, noch während des Kochens mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Kühlt man alsdann das Rohr ab im Strahle der Wasserleitung, so tritt die Entfärbung sofort ein; bei darauffolgendem Erhitzen färbt sich die Lösung wieder rot. Ebenso beweisend ist der Versuch, daß man ein Reagensglas mit dieser Lösung fast vollständig füllt und die Erwärmung dann vorsichtig vornimmt. Hält man dann nach Eintreten der Rötung nur den unteren Teil des Rohres in den Wasserstrahl, so tritt Entfärbung der Lösung nur an der Stelle der Abkühlung auf, während die Flüssigkeit im obern Teil des Rohres gerötet bleibt.“

Zu besonders auffallenden Resultaten führte die „Alk o h o l m e t h o d e“, angewandt auf die Untersuchung tech- nischer Seifen, namentlich im Vergleich mit der „Chlorbariummethode“, mit der stets Parallelversuche aus- geführt wurden.

In folgenden Tafeln sind die Resultate dieser Parallel- versuche zusammengestellt.

Tafel 3a.

Prüfung der getrockneten, gepulverten, gelüfteten Olivenölseife auf ihre Alkalität.

Angew. Subst.	Alkoholmethode Seifenpulver nur zum Teil löslich. Es hinterbleibt ein flockiger Rückstand		Angew. Subst.	Chlorbariummethode.
	Filtrat reagiert sauer, verbraucht	Rückstand in H ₂ O gelöst mit BaCl ₂ gef. filtriert, reagiert alkalisch		HCl-Verbrauch = % NaOH
5 g	0,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0,451% Ölsäure	0,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,033% NaOH	5 g	0,60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,048% NaOH
5 g	1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0,564% Ölsäure	0,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,048% NaOH	5 g	0,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,033% NaOH
5 g	1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0,564% Ölsäure	0,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,033% NaOH	5 g	0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,040% NaOH
			10 g	0,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,024% NaOH
			10 g	0,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,033% NaOH
			10 g	0,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,025% NaOH

Tafel 3b.

Prüfung der feuchten Olivenölseife :

Angew. Subst.	Alkoholmethode Seifenpulver nur zum Teil löslich. Es hinterbleibt ein flockiger Rückstand		Angew. Subst.	Chlorbariummethode
	Filtrat reagiert schwachalkalisch. $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Verbrauch = % NaOH	Rückstand $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Verbrauch = % NaOH		HCl-Verbr. = % NaOH
5 g	0,25 ccm = 0,020 % NaOH (Summe 0,132 % NaOH)	1,4 ccm = 0,112 % NaOH	10 g	3,6 ccm = 0,144 % NaOH
5 g	0,30 ccm = 0,024 % NaOH (Summe 0,144 % NaOH)	1,5 ccm = 0,120 % NaOH	10 g	3,5 ccm = 0,140 % NaOH
10 g	0,60 ccm = 0,024 % NaOH (Summe 0,144 % NaOH).	3,0 ccm = 0,120 % NaOH	10 g	3,7 ccm = 0,148 % NaOH

Tafel 3c.

Prüfung der gewöhnlichen, feuchten Kernseife.

Angew. Subst.	Alkoholmethode Seifenpulver nur zum Teil löslich. Es hinterbleibt ein flockiger Rückstand		Angew. Subst.	Chlorbariummethode
	Filtrat alkalisch $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Verbrauch = % NaOH	Rückstand $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Verbrauch = % NaOH		
5 g	0,90 $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,072 % (Summe = 0,661 % NaOH)	7,37 ccm = % 0,589 NaOH	10 g	17,85 ccm = 0,715 %
5 g	0,90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,072 % (Summe = 0,653 % NaOH)	7,20 ccm = % 0,581 NaOH	10 g	17,95 ccm = 0,719 %
5 g	0,90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,072 % (Summe = 0,636 % NaOH.)	7,05 ccm = % 0,564 NaOH		

Tafel 3a zeigt, wie in einer und derselben Seife nach der Alkoholmethode (mit Filtration) freie Säure, nach der Chlorbariummethode freies Alkali gefunden werden kann (s. Befund Nr. 1 der Schiedsanalyse Tafel 1).

Tafeln 3b) und c) geben die Tatsache wieder, daß nach der Alkoholmethode (mit Filtration) in allen Fällen bedeutend niedrigere Werte an freiem Ätzalkali gefunden werden, als nach der Chlorbariummethode (vergl. Tabelle 1). Durch Addition der im Filtrat und Rückstand gefundenen Allalimengen erhält man ungefähr dieselben Werte, wie sie die Chlorbariummethode direkt ergibt.

Es scheint also, daß der absolute Alkohol aus der getrockneten Seife einen sauren, überfetteten Bestandteil herauslöst, während eine dementsprechend alkaliangereicherte Seife unlöslich oder doch sehr schwerlöslich zurückbleibt. Bei der feuchten Seife wird der Alkohol durch deren Wassergehalt wohl schon so weit verdünnt, daß er nicht mehr den ausgesprochen sauren Stoff zu lösen vermag. Aber auch hier ist im Filtrat der Alkali-

gehalt wesentlich geringer als der im Rückstand, namentlich aber der nach der Chlorbariummethode gefundene.

Ob in der fertigen Seife diese Stoffe schon vorgebildet, oder ob sie durch Einwirkung der Luftkohlenensäure entstanden sind (Kohlensäure wirkt alkalientziehend auf Seifenlösungen), oder welche Vorgänge sich bei der Alkoholbehandlung in der Seife abspielen, darüber eine befriedigende Erklärung zu geben, ist nicht gut möglich und würde auch hier zu weit führen.

Daß aber tatsächlich beim Behandeln der getrockneten Olivenölseife mit Alkohol (absolut) fettreiche, saure Stoffe in Lösung gehen und alkaliangereicherte Rückstände hinterbleiben, zeigt folgende Versuchsanordnung:

Etwa 20 g der getrockneten, pulverisierten Olivenölseife wurden mehrere Tage lang im Soxhletapparat mit absolutem, neutralem Alkohol ausgezogen. Die Extraktion wurde dreimal unterbrochen und die jeweiligen Extraktionsfraktionen genau (nach der Methode von C. Hugenberg²⁰) analysiert. Nach 72 Stunden war sämtliche Seife in Lösung gegangen.

²⁰) Z. öf. Chem. 1898, 163.

Tafel 4.

Analyse der einzelnen Extraktionsfraktionen (Mittelwerte).

Seifenpulver		Fettsäure	Gesamtalkali Na ₂ O	Verhältnis Fetts.: Alkali	Geb. Alkali	Freies Alkali
Seifenpulver getrocknet:	20 g	91,82%	10,28%	8,93:1	9,92%	0,36%
I. Untersuchung nach 16 Stdn.						
In Alkohol gelöster Bestandteil: . . .	8,2 g	90,48%	9,55%	9,47:1	9,38%	0,17%
In Alkohol ungelöster Rückstand: . .	11,8 g	90,53%	10,67%	8,48:1	9,84%	0,83%
II. Untersuchung nach 28 Stdn. ca. 8,0 g						
In Alkohol Gelöstes:	6,2 g	90,40%	10,52%	8,58:1	10,14%	0,38%
In Alkohol Ungelöstes:	1,8 g	88,33%	11,44%	7,72:1	9,56%	1,88%
III. Untersuchung nach 72 Stdn.						
Alles in Lösung gegangen:		85,02%	11,42%	7,44:1	9,75%	1,67%

Der Gesamtalkaligehalt des Rückstandes zeigt eine deutliche Zunahme, während der Fettsäuregehalt dementsprechend abnimmt. Das Fettsäure-Alkaliverhältnis gibt von dieser Veränderung der Zusammensetzung der Seife ein deutliches Bild. Aus der Differenz vom gebundenen und Gesamtalkali berechnet sich das freie Alkali. Es steigt sein Gehalt in den Rückständen rasch an.

Es gehen also beim Behandeln der getrockneten Seife mit absolutem Alkohol, je nach der Kochdauer und der Menge des angewandten Alkohols sehr verschiedenartig zusammengesetzte Stoffe in Lösung: zuerst ausgesprochen saure und dann immer weniger saure, immer alkalreichere Seifen.

Nach all diesen Befunden erklärt sich die Möglichkeit der auffallenden Unterschiede der zuerst angeführten Schiedsanalysenresultate von selbst (Tafel 1). Je nachdem gearbeitet wird, mit verschiedenen großen Seifeneinwagen, mit mehr oder weniger Alkohol, mit kürzerer oder längerer Kochdauer, mit oder ohne Filtration, fallen auch die Ergebnisse entsprechend verschieden aus. Die Unzulänglichkeit dieser „Alkoholkonventionsmethode“, in Fällen, wo es sich um genaue Bestimmung nur kleiner Mengen freien Ätzalkalis handelt, ist somit wohl zur Genüge erwiesen.

Prüfung der Chlorbariummethode.

Auch diese Methode wurde zuerst mittels der reinen Salze geprüft. Die Seife wurde dabei jeweils in 100–300 ccm heißem, destilliertem Wasser gelöst, eine bestimmte Alkali-(NaOH-) Menge zugegeben, mit Bariumchlorid gefällt, filtriert, gewaschen, und das Filtrat mit Salzsäure titriert.

Tafel 5a. Reines Na-Stearat.

Zusatz: 10 ccm NaOH $\frac{1}{10}$ -n. = 0,039 08 g

Substanz in g	Gehalt an NaOH		Gefunden	
	in %	in g	% NaOH = in % v. Erwarteten	
1	3,908	0,03908	3,517	90,5
1	3,908	0,03908	3,557	91,0
1	3,908	0,03908	3,575	91,5
2,5	1,563	0,03908	1,335	85,4
2,5	1,563	0,03908	1,335	85,4

Tafel 5b. Reines Na-Palmitat.

Zusatz: 10 ccm NaOH = 0,039 08 g

Substanz	Gehalt an NaOH		Gefunden	
	in %	in g	% NaOH = in % v. Erwarteten	
1 g (ohne Filtrat.)	3,908	0,03908	3,822	97,9
1 g filtriert	3,908	0,03908	3,517	90,0
1 g langes Auswaschen	3,908	0,03908	3,697	94,6
1 g gewöhnliches Auswaschen	3,908	0,03908	3,576	91,6
1 g gewöhnliches Auswaschen	3,908	0,03908	3,618	92,6
2 g gewöhnliches Auswaschen	1,954	0,03908	1,637	83,8

Tafel 5c. Reines Na-Oleat.

Zusatz: 10 ccm NaOH = 0,039 08 g.

Substanz in g	Gehalt an NaOH		Gefunden	
	in %	in g	% NaOH = in % v. Erwarteten	
1	3,908	0,03908	3,593	92,0
1	3,908	0,03908	3,618	92,6
1	3,908	0,03908	3,486	89,2
2	1,954	0,03908	1,637	83,8

Schon bei diesen Versuchen zeigt sich eine gewisse Ungenauigkeit der Methode. Das beste Ergebnis ist 97,9% (vom Erwarteten). Einwage 1 g Palmitat, Titration ohne vorhergehende Filtration. Das nächstbeste ist 94,6%. Filtration mit sehr oft wiederholtem Auswaschen. Die Resultate verschlechtern sich zusehends mit steigender Seifeneinwage.

Wir versuchten nun, durch verschiedene Abänderungen der Methode zu besseren Ergebnissen zu gelangen. Um genauer titrieren zu können, wurde an Stelle der $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure eine $\frac{1}{100}$ -n. Säure angewendet. Dann wurde das Fil-

trieren dadurch umgangen, daß die alkalihaltige Lösung von der festgebackenen Barytseife abgegossen und die Fällungskolben mit 100 ccm heißem Wasser ausgeschwenkt wurden. Als Untersuchungsseife diente in diesem Falle das getrock-

nete Olivenölseifenpulver, dessen Eigenverbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure zuerst festgestellt wurde. 1 g Seife verbrauchte nach der Fällung mit Bariumchlorid 1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure; dies entspricht 0,04% NaOH.

Tafel 6a. Getrocknete Olivenölseife.

Einwage 1 g. Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. HCl. Nicht filtrieren. Abgießen und Nachwaschen mit 100 ccm. Titer der Lauge 1 ccm = 0,003 8458 g.

Einwage	ccm	Zusatz an Alkali in g	%	Rücktitration ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl Abguß + Waschwasser	NaOH in %	Verhältnis %
1 g (Eigenverbrauch 1 ccm $\frac{1}{100}$ -n HCl	2,5	0,00961	0,961	(15,4 + 1,3) — 1 = 15,7	0,641	66,7
1 g	2,5	0,00961	0,961	(15,8 + 0,6) — 1 = 15,4	0,630	65,6
1 g	5	0,01922	1,922	(37 + 1,2) — 1 = 37,2	1,521	79,1
1 g	5	0,01922	1,922	(37,3 + 1,7) — 1 = 38,0	1,555	80,8

Tafel 6 b zeigt die Ergebnisse einer weiteren Abänderung. Die geschmolzene Barytseife schließt offenbar einen gewissen Bruchteil des freien Alkalis, unauswaschbar, also nicht wieder auffindbar, ein. Es wurde nun versucht, durch Fällen der Seife in der Kälte eine pulverige, also besser auswaschbare Barytseife zu erhalten, die dann auf der Nutsche längere Zeit ausgewaschen wurde.

Tafel 6 b. Kalt fällen. Barytseife pulverig. Auswaschen auf der Nutsche.

Substanz g	ccm	Zusatz an Alkali in g	%	Rücktitration ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl	NaOH in %	Verhältnis %
1	2,5	0,00961	0,961	16,4 — 1 ccm Eigenverbrauch = 15,4	0,630	65,6
1	2,5	0,00961	0,961	16,0 — 1 ccm Eigenverbrauch = 15,0	0,614	64,0
1	5	0,01922	1,922	37,6 — 1 ccm Eigenverbrauch = 36,6	1,487	77,2
1	5	0,01922	1,922	37,2 — 1 ccm Eigenverbrauch = 36,2	1,480	76,9

Diese Ergebnisse sind kaum bessere zu nennen.

Es wurde nunmehr eine größere Seifeneinwage genommen und ein größerer Zusatz an Natron gemacht. Es wurde nicht filtriert, sondern die Fällung im Maßkolben vorgenommen und absetzen gelassen, worauf ein aliquoter Teil abpipettiert und titriert wurde. (Also vollkommener Ausschluß der Luftkohlensäure.)

Tafel 6 c. Im Literkolben absetzen lassen. Aliquoter Teil abpipettiert. Titer der NaOH-Lösung 1 ccm = 0,0038458 g.

Seifenmenge g	ccm	Zusatz an Alkali g	%	entspr. $\frac{1}{100}$ -n. HCl ccm	Blinder Versuch ohne Seife ccm	Rücktitration ccm HCl-Verbr. = % NaOH	Verhältnis mit Berücksichtigung des blinden Versuchs
5	10	0,038458	0,769	9,6	9	3,5 ccm (0,281 % NaOH)	38,9 %
5	15	0,05768	1,154	14,4	13,9	7,2 ccm (0,576 % NaOH)	51,9 %
5	25	0,09614	1,922	24,0	23,5	17,0 ccm (1,362 % NaOH)	72 %
5	30	0,11537	2,307	28,8	27,5	20,3 ccm (1,626 % NaOH)	73,8 %
5	50	0,19229	3,846	48,0	47,0	40 ccm (3,204 % NaOH)	85,1 %
10	10	0,038458	0,385	9,6	9	0,85 ccm (0,034 % NaOH)	9,5 %
10	15	0,05768	0,577	14,4	13,9	4,5 ccm (0,180 % NaOH)	32,4 %
10	25	0,09614	0,961	24,0	23,5	12 ccm (0,480 % NaOH)	51,0 %
10	30	0,11537	1,154	28,8	27,5	17 ccm (0,681 % NaOH)	61,8 %
10	50	0,19229	1,923	48,0	47,0	34 ccm (1,362 % NaOH)	72,3 %

Es wurde hierbei nicht einmal der Eigenverbrauch der Seife an Salzsäure, also das schon vorhandene freie Natron in Rechnung gezogen, und dennoch sind die Resultate außerordentlich schlechte zu nennen.

Je größer die Seifeneinwage, und je geringer die Menge des vorhandenen Ätzalkalis (NaOH) ist, umso größer ist der Verlust an nicht mehr zurückgefundenem Alkali.

Weder durch Ausschaltung der störenden Wirkung der Luftkohlensäure, noch durch noch so intensives Auswaschen der Barytseife können die Ergebnisse verbessert werden. Die Fehlerquelle ist also einzig und allein darin zu suchen, daß Ätzalkali in der Barytseife unauswaschbar zurückgehalten, von ihr adsorbiert wird.

In allen Fällen, wo die obengenannten reinen Seifen geprüft wurden, war eine Rotfärbung der mit Phenolphthalein versetzten und mit Bariumchlorid gefällten Lösung wahrzunehmen.

Diese zuletzt erwähnte Erscheinung beruht auf der Dissoziation der Barytseife (die in H_2O eben nicht vollständig unlöslich ist), bei der sich freies Bariumhydroxyd bildet.

Heermann²¹⁾ selbst fand bei Parallelversuchen seiner Chlorbariummethode mit und ohne Filtration stets, wenn nicht filtriert wurde, eine Spur Alkali mehr, als nach Filtration; doch führte er diese Erscheinung lediglich auf die Absorption von Alkali durch das Filtermaterial, sowie teilweise Carbonisation zurück.

Die Dissoziation der Barytseife in wässriger Lösung ist bewiesene Tatsache. Davidsohn und Weber²²⁾ stellen sie durch Versuche fest. Wir kamen bei einer Versuchsreihe zu den gleichen Ergebnissen²³⁾. Es ergab sich auch daraus, daß Barytseife bei Gegenwart von Wasser stets eine schwache Dissoziation erleidet. Man muß also in jeder Seife nach dieser Methode freies Ätzalkali finden. Um eine Dissoziation auszuschließen, muß man in alkoholischer Lösung arbeiten.

Nach all diesen Befunden muß auch diese Chlorbariummethode für die genaue Bestimmung nur geringer Mengen Ätzalkalis in Seifen dahinfallen.

Sie zeigt in allen Fällen Spuren von Ätzalkali an, infolge der Dissoziation der Barytseife in Wasser. Sie gibt anderseits nie die wirklichen Werte des tatsächlich vorhandenen Ätzalkalis. Die Werte bleiben stets hinter den wirklichen zurück, infolge der Absorption des Alkalihydroxydes durch die Barytseife. Je mehr Seife angewandt wird, desto größer sind die Verluste.

Die großen Unterschiede, die in den Resultaten der Chlorbariummethode in der oben erwähnten Schiedsanalyse (Tafel 1) zutage treten, lassen sich nun einigermaßen erklären. Je nach der Größe der Seifeneinwage, ob filtriert wird oder nicht, je nach der Länge der Titrationsdauer, entstehen bei einer und derselben Seife, in der Hand eines und desselben Chemikers sogar, gänzlich verschiedene Zahlen,

²¹⁾ Chem.-Ztg. 1904.

²²⁾ Seifensiederztg. 34 (1907).

²³⁾ W. Huggenberg, Dissertation, Techn. Hochsch., Zürich 1913.

geschweige denn bei der Ausführung durch verschiedene Chemiker, wo noch weitere Abweichungen der Arbeitsmethode mitspielen, die die Ergebnisse beeinflussen können.

Noch seien einige Versuchsergebnisse aufgeführt, die mit der gewöhnlichen Kochsalzmethode und der von Stockhausen und Traiser in Krefeld neuerdings abgeänderten Aussalzmethode erzielt wurden.

Diese Versuche wurden größtenteils an den reinen fettsauren Alkalisalzen (nach Comte) vorgenommen. Entsprechend den kleinen Seifeneinwagen (1–2,5 g) wurden bei der gewöhnlichen Kochsalzmethode nur 100 ccm Wasser zur Lösung verwandt. Im übrigen wurde genau nach Vorschrift gearbeitet (s. oben).

Tafel 7a.

		$\frac{1}{10}$ -n. HCl Verbr. = % NaOH	
		ccm	%
1 g reines stearinsaures Na	gelöst in 100 ccm H ₂ O mit NaCl im Überschuß gefällt und filtriert	0,15	0,06
1 g reines palmitinsaures Na	dto.	0,10	0,04
1 g reines oleinsaures Na	dto.	0,10	0,04
Gleichmäßiges Gemisch aus diesen 3 Salzen 2 g	dto.	0,30	0,06

Diese Ergebnisse beweisen zur Genüge, daß durch das Aussalzen die Dissoziation der Seifen in wässriger Lösung niemals ganz zurückgedrängt wird. Es wird also hier, noch in erhöhtem Maße als bei der Chlorbariummethode, in allen Seifen freies Ätzalkali gefunden werden.

Tafel 7 b. 1 g reine Seife; 10 ccm NaOH = 0,0383775 g. Aussalzen, Filtrieren, Waschen mit 100 ccm NaCl-Lösung. Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Substanz	Zusatz an NaOH in %	Gefunden	
		in % NaOH	in % v. Erwarteten
1 g Stearat	3,838	3,316	86,4
1 g Palmitat	3,838	3,358	87,5
1 g Oleat	3,838	3,393	88,4

Auch hier zeigt sich die nämliche Erscheinung, wie bei der Chlorbariummethode. Es bleiben die Mengen des wieder gefundenen Alkalis beträchtlich hinter den wirklichen Werten zurück, da die Seife stets einen Teil des Alkalis un- oder schwer auswaschbar zurückhält. („Es bleibt beim Aussalzen der Kernseifen immer etwas Alkali in der Seife zurück, selbst bei wiederholtem Waschen immer noch einige Hundertstel Prozente.“ Heermann, Chem.-Ztg. 1904.)

Tafel 7 c.

Substanz	Zusatz NaOH %	Gefunden			
		mit 25 ccm NaCl-Lsg. gewaschen	mit weiteren 25 ccm NaCl-Lsg. gewaschen	mit 25 ccm NaCl-Lsg. gewaschen	mit weiteren 25 ccm NaCl-Lsg. gewaschen
2,5 g reines Stearat	(10ccmNaOH)				
	1,535	0,873	56,9	0,246	16,1
2,5 g reines Stearat	1,535	0,921	60	0,155	10,0
5 g Seifenpulv. getr. techn. Olivenöl-seife	(25ccmNaOH)				
	1,918 %	1,298	60	0,04	2,0
5 g Seifenpulv. getr. techn. Olivenöl-seife	1,918 %	1,322	68,8	0,032	1,5
Blinder Versuch ohne Seife . . .	(25ccmNaOH)				
	0,09594 g	0,09574 g	99,6	—	—

Krefelder Methode. Während bei dieser Ausführungsart infolge der hohen Konzentration der Seifenlösung die Dissoziation der Seife wohl auf ein sehr geringes Maß beschränkt wird, ist aber dabei eine andere bedeutende Fehlerquelle in

dem ungenügenden Auswaschen der ausgeschiedenen Seife mit nur 25 ccm Kochsalzlösung zu suchen; daß die Resultate durch vermehrtes Nachwaschen mit mehr Kochsalzlösung wesentlich verbessert werden können, zeigen die Versuche in Kolonne 5 und 6 der Tafel 7 c.

Richtlinien zur Aufstellung neuer, einwandfreier Methoden.

Nachdem wir die Mängel der einzelnen Methoden aufgedeckt und die Fehlerquellen gefunden und durch Zahlen belegt hatten, suchten wir, durch die gemachten Erfahrungen belehrt, zu einer neuen, einwandfreien Methode zu gelangen.

Drei Hauptbedingungen für ein gutes Gelingen waren gegeben:

Einmal darf nicht in rein wässriger Lösung gearbeitet werden, da die Dissoziation der Seife weder durch Aussalzen, noch durch Fällen mit Chlorbarium (indem die Barytseife selbst dissoziiert wird) nie vollkommen zurückgedrängt werden kann.

Dann kann auch absoluter Alkohol nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da er offenbar störend auf die Zusammensetzung technischer Seifen einwirkt, indem in erster Linie alkaliarme Stoffe in Lösung gehen.

Drittens muß darauf gesehen werden, daß in Fällen, wo die Seife unlöslich aus ihrem Lösungsmittel abgeschieden wird, dies in einer Form und in einem Medium geschieht, wo die oben beobachtete Absorption des freien Alkalihydroxydes durch die feste, abgeschiedene Seife auf ein Mindestmaß beschränkt bleibt. Ebenso soll eine Filtration möglichst umgangen werden können.

Zahlreiche Versuche mit mancherlei Lösungsmitteln: Petroläther, Amylalkohol, Glycerin, Aceton, Trichloräthylen, Benzol, Terpentinöl u. a., die entweder nur Seife oder nur Ätzalkali zu lösen vermögen, oder die die obige Erscheinung des absoluten Alkohols, des Herauslösens fester Produkte aus Seifen, nicht zeigen, schlugen fehl.

Es gab aber die schon öfters in dieser Arbeit erwähnte Abhandlung von Davidsohn und Weber²⁴⁾ einen neuen Weg an, den wir mit Erfolg einschlugen, und der nach zahlreichen Versuchen und Abänderungen zum erwünschten Ziele führte.

Davidsohn und Weber arbeiten weder in rein alkoholischer, noch rein wässriger Lösung, sondern schlagen einen Mittelweg ein. Sie lösen die Seife in 60 prozentigem Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei auch vorhandenes Carbonat in Lösung geht, fällen die Seife (sowie die Carbonate) in dieser Lösung mit einem Überschuß 10 prozentiger Chlorbariumlösung und titrieren, ohne zu filtrieren, mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Phenolphthalein als Indicator.

Zur Bestimmung des Carbonates wird in einer zweiten Probe die Fällung mit Chlorbarium unterlassen, das gesamte freie Alkali (Carbonat und Hydroxyd) mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl (Phenolphthalein) autitriert und aus der Differenz beider Bestimmungen der Carbonatgehalt auf übliche Weise berechnet.

Davidsohn und Weber haben also beide Methoden kombiniert: einestheils benutzen sie die Bariumfällung, um sich von dem Einfluß vorhandenen Carbonates unabhängig zu machen, andererseits machen sie sich die hydrolysenhemmende Wirkung des Alkohols zunutze.

Mit den reinen, fettsauren Salzen (nach Comte) führten wir einige Verdünnungsversuche aus, um die äußerste Grenze der möglichen Verdünnung, wo eben die Hydrolyse beginnt, bei den verschiedenen reinen Seifen kennen zu lernen.

Je 0,5 g dieser Seifen wurden in 50 ccm neutralisiertem, absolutem Alkohol gelöst. Aus einer Bürette ließ man so lange destilliertes Wasser zufließen, bis in der Hitze eine leise Rötung der mit Phenolphthalein versetzten Lösung eintrat.

Tafel 8 gibt diese gefundenen Grenzwerte wieder.

Die schwache Rosafärbung der (mit Phenolphthalein versetzten) verdünnten heißen Lösungen der Stearate und Palmitate wurde beim Abkühlen wesentlich stärker; die Lösung trübte sich, und es war nach längerem Stehenlassen jeweils eine feinpulverige Ausscheidung am Boden des Gefäßes zu bemerken. blieb man mit

²⁴⁾ Seifensiederztg. 1901.

der Verdünnung 2—3% oberhalb dieser untersten Grenze, so war die Seifenlösung in der Hitze vollkommen farblos, in der Kälte zeigte sie schwache Rosafärbung und leichte Opaleszenz.

Tafel 8.

Substanz		Wasserzusatz bis zur Rötung in ccm	Volumprozent Alkohol %
0,5 g Stearat	gelöst in 50 ccm Alkohol	90	37,7
0,5 g Palmitat	dto.	110	29,4
0,5 g Oleat	dto.	150	25

Es ist dies gewissermaßen die umgekehrte Erscheinung, wie sie bei rein alkoholischen Seifenlösungen wahrgenommen wird. Die bei der eben beginnenden Hydrolyse der Seife entstandene äußerst geringe Menge saurer Seife wird von dem verdünnten Alkohol nur noch in der Hitze in Lösung gehalten, hebt somit die Alkaliwirkung auf Phenolphthalein auf; die Lösung ist farblos. In der Kälte aber vermag der verdünnte Alkohol die saure Seife nicht mehr zu lösen, sie fällt aus (Opaleszenz, Trübung, Niederschlag), und es hinterbleibt eine schwach alkalische Lösung, die mit Phenolphthalein deutliche Rotfärbung gibt.

Bei Anwesenheit von 40-prozentigem Alkohol ist die Seifenlösung sowohl in der Hitze wie in der Kälte farblos, ein Zeichen, daß durch 40-prozentigen Alkohol die Hydrolyse der Seife zurückgedrängt wird. Die Dissoziation der Barytseifen ist in 40-prozentigem Alkohol, wie Versuche zeigten, ebenfalls vollständig aufgehoben.

Einige geringe Mängel, die der Methode von David-son anhaften, werden durch folgende Abänderungen gehoben:

1. An Stelle des 60-prozentigen verwenden wir 50-prozentigen Alkohol, in dem die Lösung der Seifen viel racher und vollkommener erfolgt. Ein Gelatinieren tritt dann selbst bei Lösungen, die mehr als 10% Seife enthalten, beim Abkühlen nicht ein. Auch fällt die Barytseifenabschwemmung etwas dünner und beweglicher aus und ist so besser zu titrieren.

Daß infolge der Feuchtigkeit der Seife oder des Zusatzes der 10-prozentigen BaCl_2 -Lösung die Grenzkonzentration von 40% überschritten wird, ist kaum möglich, denn 3 Teile Seife brauchen zu ihrer Fällung ca. 1 Teil Bariumchlorid, 5 g Seife somit 1,5 bis höchstens 2 g Bariumchlorid, oder 15—20 ccm einer 10-prozentigen Lösung.

Durch diese 20 ccm Flüssigkeit wird der Prozentgehalt der Lösung an Alkohol auf tiefstens 41,7% hinuntergedrückt. Die Gefahr einer beginnenden Hydrolyse ist also vollständig ausgeschlossen.

2. Eine wesentliche Verbesserung der Resultate besteht darin, die Fällung der Seife mit Chlorbariumlösung in der Kälte statt in der Hitze vorzunehmen. Es fällt dann die Barytseife feinpulverig (milchig) aus und schließt weniger Alkali ein, wird von der Titriersäure besser durchdrungen, als wenn sie an der Gefäßwand fest anbakt, wie dies beim Fällen in der Hitze vorkommt.

So fanden wir z. B. bei Anwendung von 2 g reinen Oleates nach der neuen Methode beim kalten Fällen 98% vom zugesetzten Alkali wieder, beim heißen Fällen nur 87%.

3. An Stelle von $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure wenden wir $\frac{1}{40}$ -n. alkoholische Stearinsäure an und zwar aus folgenden Gründen:

Bei Versuchen mit reinem oleinsäuren Na (Comte) fanden wir bei der Titration mittels $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure stets einige Zehntel Prozente zu viel Alkali wieder; auch bei noch so sorgfältigem, langsamem Titrieren.

Beispiel:

1 g Oleat gelöst in 100 ccm 50-prozentigem, neutralem Alkohol.

Zusatz: 10 ccm NaOH (neue Lösung) = 0,039 8597 g NaOH.

Substanz	Zusatz in % NaOH	Wieder gefunden durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl	
1 g	3,986	4,066	102
1 g	3,986	4,106	103

Es kommt dieser Mehrverbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure wohl daher, daß die starke Säure den infolge seines geringen spezifischen Gewichtes zum größten Teil obenaufschwimmenden, ölsauren Baryt zum Teil zersetzt. Bei den nämlichen Titrationen des Palmitates und Stearates war diese Erscheinung nicht zu bemerken.

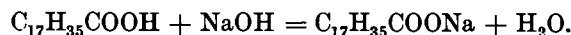
Bei Anwendung der schwachen Stearinsäure waren die Resultate auch bei der Titration des Oleates normale.

Der Titer der $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäure wurde mittels einer ca. $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischen Natronlauge bestimmt, deren Stärke wiederum mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure festgestellt war.

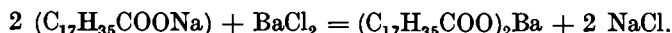
Eine $\frac{1}{40}$ -n. alkoholische Stearinsäure hält sich recht gut, während konzentriertere Lösungen, bei etwas niedriger Zimmertemperatur schon, leicht etwas Stearinsäure ausscheiden.

Mit der $\frac{1}{40}$ -n. Lösung ist das Titrieren recht bequem und genau, und die Berechnung des Prozentgehaltes einfach, denn 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Stearinsäure entspricht bei einer Seifen-einwaage von 5 g 0,02% NaOH, 0,5 ccm entsprechen 0,01% NaOH, 0,1 ccm entsprechen 0,002% NaOH usw.

Die Umsetzungsgleichungen sind folgende:



Die durch Neutralisation entstandene Seife wird dann von dem im Überschuß vorhandenen Chlorbarium sogleich ausgefällt:



Tafel 9 zeigt eine Reihe von Versuchsergebnissen, die nach der neuen Methode, auf reine Seife angewandt, gefunden wurden.

Tafel 9.

1 g reine Seife gelöst in 100 ccm 50-proz. neutralem Alkohol.

Zusatz: 5 ccm NaOH = 0,019 93 g NaOH.

Kalt fällen. Titration mit $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäure.

Substanz	Zusatz % NaOH	Gefunden NaOH	
		in %	in % vom Zusatz
1 g Oleat	1,993	1,992	99,9
1 g Oleat	1,993	1,990	99,8
1 g Palmitat	1,993	1,943	97,3
1 g Palmitat	1,993	1,973	98,99
2 g Palmitat	0,997	0,957	96,0
1 g Stearat	1,993	1,933	97,0
2 g Stearat	0,997	0,957	96,0

An Stelle von Phenolphthalein, dessen Farbumschlag in der milchig getrübbten Titrierlösung nicht so gut zu bemerken ist, verwendet man mit Erfolg einen Indicator von auffallenderen Farbtönen und zwar das von Sörensen²⁵⁾ empfohlene, sehr empfindliche α -Naphtholphthalein (zu beziehen von der Firma Theodor Schuchardt, Görlitz).

α -Naphtholphthalein zeigt folgende Farben:

Ausgesprochen saure Flüssigkeiten	beinahe farblos.
schwach „	rötlich,
schwach alkalische „	grünlich,
stark „	blau.

Wie folgender Vergleich zeigt, stimmen die beiden Indicatoren, Phenolphthalein, Naphtholphthalein in ihrer Empfindlichkeit, schwachen Säuren gegenüber, genau überein.

		Phenolphthalein	Naphtholphthalein
20 ccm Stearinsäure $\frac{1}{40}$ -n.	verbrauchen zur Neutralisation ccm alkoh. NaOH $\frac{1}{10}$ -n.	5,0 ccm	5,0 ccm
20 „ „ $\frac{1}{40}$ -n.	NaOH $\frac{1}{10}$ -n.	5,0 ccm	5,0 ccm

Endgültige Fassung der Methode.

a) Hilfsmittel:

1. $\frac{1}{10}$ -n. HCl zur Einstellung der $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischen Natronlauge.

²⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1910, I, 1745.

2. Ungefähr $\frac{1}{10}$ -n. alkoholische NaOH zur Stellung und Kontrolle der $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäurelösung.

3. $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäurelösung.

Herstellung: ca. 7,1 g Stearinsäure in 1 l absolutem Alkohol lösen, filtrieren, Titer feststellen, aufbewahren in gut verschlossenen Flaschen, am besten direkt mit der Burette verbunden.

4. 10 prozentige Chlorbariumlösung.

Herstellung: 100 g krystallisiertes Chlorbarium in 1 l H_2O lösen, filtrieren. Auf Neutralität prüfen!

5. α -Naphtholphthalein; Indicator nach Sørensen.

Herstellung der Lösung:

0,1 g α -Naphtholphthalein in 150 ccm Alkohol und 100 ccm H_2O lösen, zu je 10 ccm Flüssigkeit mindestens 12 Tropfen Indikatorlösung zugeben.

6. Phenolphthaleinlösung, 1 : 100 (Alkohol 96%) für die Carbonatbestimmung.

7. Lösungsmittel: etwa 50 prozentiger Alkohol, neutralisiert.

Ausführung.

Beispiel:

1. Kontrolle der alkohol. NaOH mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl:

10 ccm NaOH alkohol. = 9,95 ccm HCl $\frac{1}{10}$ -n. } 9,96 ccm
10 ccm „ „ = 9,97 ccm „ }

die alkoholische $\frac{1}{10}$ -n. NaOH besitzt also den Titer 0,996.

2. Kontrolle der $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäure mit obiger Lauge:

40 ccm Stearinsäure (alkohol.) }
= 10,18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH } 10,2 ccm
40 ccm Stearinsäure (alkohol.) }
= 10,22 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH }

$10,2 \times (F) 0,996 = 10,16$ ccm.

Titer der Stearinsäure = 1,016.

3. 5 g Seife, genau abgewogen, werden in 100 ccm 50 prozentigem, neutralisiertem Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und zwar in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, dem ein Glasrohr als Kühler aufgesetzt ist.

Ist alles gelöst, was in wenigen Minuten der Fall sein wird, so wird

4. die Lösung im Strahl der Wasserleitung rasch und vollständig abgekühlt.

5. Die Seife mit 15–20 ccm Chlorbariumlösung gefällt und

6. nach Zusatz von 2–5 ccm Naphtholphthaleinlösung mit $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäure titriert.

Es empfiehlt sich, bis das Auge sich an die Farbnancen gewöhnt hat, beim Titrieren eine Vergleichslösung, ein Vergleichsobjekt zu benutzen, d. h. eine auf demselben Weg hergestellte Barytseifenaufschlammung in 50 prozentigem Alkohol, die mit einem Überschuß von Stearinsäure versetzt ist, also mit Naphtholphthalein rötlichen Farbton zeigt. Der Umschlag vom grünlichen in den rötlichen Ton läßt sich dann genau beobachten und feststellen.

Diese 5 g Seife (gewöhnliche Kernseife) verbrauchten 20 ccm Stearinsäure.

Berechnung: Die Stearinsäure besitzt den Faktor = 1,016. Es entsprechen diese 20 ccm ($20 \times 1,016$) = 20,32 ccm genau $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäure,

1 ccm $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäure = bei 5 g Seifeneinwage 0,02 % NaOH
20,32 ccm $\frac{1}{40}$ -n. Stearinsäure = bei 5 g „ 20,32 \times 0,02
0,4064 % NaOH

Diese Seife enthält also 0,4064 % NaOH.

Es folgen hier noch einige, mit der neuen Methode an der getrockneten, gelüfteten, praktisch neutralen Olivenölseife erzielte Resultate.

Substanz	NaOH zugesetzt %	Gefunden	
		NaOH %	vom Zusatz %
5 g Seife	0,398	0,358	90
5 g „	0,398	0,358	90
5 g „	0,398	0,360	90,5
5 g „	0,0796	0,070	88
5 g „	0,199	0,177	89

Wenn auch diese Werte, wo eine etwas größere Einwage gemacht wird, und technische Seifen angewandt werden, nicht mehr so günstig sind, wie bei der Anwendung geringerer Mengen reiner Seifen, so stehen sie doch noch weit über denjenigen, die mit den bisher besprochenen Methoden erzielt wurden. Man wird zu den wirklichen Werten gelangen, wenn man 10% vom gefundenen Alkali zuschlägt, vorausgesetzt, daß genau nach Vorschrift gearbeitet wird.

Will man vorhandenes Carbonat noch mitbestimmen, so verfährt man folgendermaßen:

Man löst eine zweite Probe von 5 g Seife in 100 ccm 50 prozentigem Alkohol und titriert, ohne vorher mit Chlorbarium zu fällen, in der Kälte mit eben dieser Stearinsäure, unter Anwendung von Phenolphthalein oder α -Naphtholphthalein als Indicator.

Ist die mit Phenolphthalein oder Naphtholphthalein versetzte Seifenlösung, selbst nach längerem Kochen, farblos, so ist dies ein Beweis, daß freie Fettsäuren vorhanden sind. Diese können dann leicht und rasch mit der alkoholischen $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titriert und so bestimmt werden.

Ist auch diese neue, modifizierte Methode nicht eine ideale zu nennen, und fallen auch die mit ihr erzielten Resultate nicht theoretisch genau aus, so bietet sie doch in verschiedenen Beziehungen wesentliche Vorteile und Vorzüge gegenüber den schon besprochenen bekannten Methoden.

Die Methode ist leicht und rasch ausführbar, was ihr besonders praktischen Wert verleiht.

Die Methode ist auch nicht mit Zufälligkeiten verbunden und besitzt keine grundsätzlichen Fehler.

Es werden immer nur 5 g Seife eingewogen, diese immer nur in 100 ccm 50 prozentigem, neutralem Alkohol gelöst; es wird immer nur in der Kälte mit 10 prozentiger Chlorbariumlösung gefällt und, ohne zu filtrieren, immer mit $\frac{1}{50}$ -n. alkoholischer Stearinsäurelösung titriert, unter Anwendung von α -Naphtholphthalein als Indicator.

Das Verfahren ist genau festgelegt. Es gibt keine Abänderungen, und deshalb müssen die Ergebnisse übereinstimmen.

Wird genau nach Vorschrift gearbeitet, so erreichen die Mengen des verlorenen, nicht wieder gefundenen Ätzalkalis nachfolgende Größenanordnung:

Bei einem Prozentgehalt der Seife von unter 0,1% NaOH, KOH höchstens 0,01% vom wirklich vorhandenen NaOH, KOH.

Bei einem Prozentgehalt von weniger als 0,2% höchstens 0,025% vom wirklich vorhandenen NaOH, KOH.

Bei einem Prozentgehalt der Seife von über 0,2–0,4%, ca. 0,04% NaOH, KOH.

Diese Werte entsprechen den Anforderungen, die die Praxis an die Genauigkeit der Methoden stellt, vollkommen.

Eine empfindliche Probe zum Nachweis von Albumin im Harn.

Von Prof. Dr. ADOLF JOLLES, Wien.

(Eingeg. 23./11. 1913.)

In Angew. Chem. 26, I, 639 (1913) hat Dr. Otto Mayer eine Abhandlung unter obigem Titel veröffentlicht und als Zweck seiner Ausführungen angegeben, daß er die Erinnerung