

Neue Methode zur Bestimmung des Gesamt-, des freien und des kohlensauren Alkali in Seifen.

Von Dr. Rob. Henriques und Dr. Otto Mayer.

Wer häufiger in die Lage kommt, Seifenanalysen auszuführen, um die Füllstoffe zu bestimmen, die den reinen fettsauren Alkalien in immer reichlicheren Mengen zugesetzt werden — durchaus nicht immer in betrügerischer Absicht, sondern auch um billigere Seifen zu produciren —, der wird bald zu der Überzeugung kommen, dass unsere bisher angewendeten Methoden häufig sich als ungeeignet erweisen.

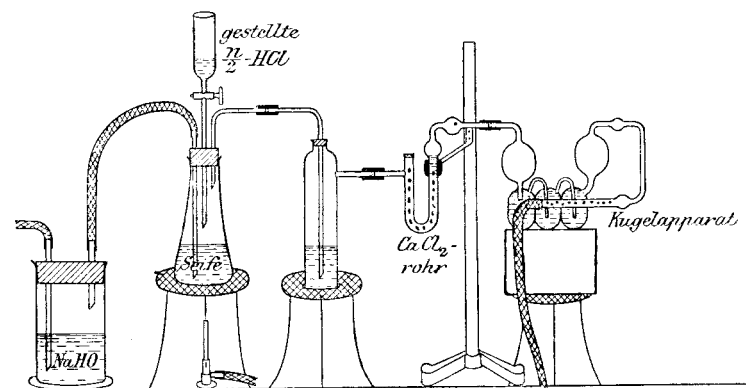


Fig. 1.

Es ist das in erster Linie da der Fall, wo es gilt, andere Alkaliverbindungen neben den Seifen quantitativ zu bestimmen, besonders kohlensaure und freie Alkalien, wie sie sich, meist in einer kleinen Menge (2—5 Proc.), in vielen Haushaltungs- und ähnlichen Seifen vorfinden. Uns steht für diesen Zweck bisher nur ein Weg offen: die Trennung mit absolutem Alkohol, der Alkaliseifen und freies Alkali lösen, kohlensaures Alkali ungelöst lassen soll. Aber auch abgesehen davon, dass kohlensaures Alkali in Alkohol recht reichlich löslich ist, macht der grosse Wassergehalt aller Seifen die Anwendung der Methode direct bei der Seife unanwendbar. Man muss vielmehr vorher durch Trocknen der Seife den Wassergehalt thunlichst entfernen, und hat auch dann noch alle möglichen Schwierigkeiten zu überwinden¹⁾. Der schwächste Punkt der Methode ist aber jedenfalls der, dass sich beim Entwässern das freie Alkali zum Theil carbonisirt und hierdurch falsche Resultate erhalten werden.

Der im Folgenden beschriebene kleine Apparat ermöglicht es, in einfachster Weise

über diese Schwierigkeiten hinwegzukommen, und nicht nur freies und kohlensaures Alkali mit allergrösster Exactheit zu bestimmen, sondern auch nebenbei eine grössere Menge anderer Constanten der Seifenanalyse ohne sonderliche Mühe zu gewinnen, so dass die Gesamtanalyse in kurzer Zeit zu Ende geführt werden kann. Er besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben (Inhalt 400 ccm), der mit einem gut schliessenden, dreifach durchbohrten Stopfen versehen ist. Die eine Bohrung dient zur Aufnahme eines kleinen (ca. 100 ccm) offenen Tropftrichters, die anderen tragen Luftzu- und Ableitungsrohr. Die durch ersteres zugeführte Luft wird

vorher in einer mit starker Natronlauge gefüllten Waschflasche von Kohlensäure befreit, das Ableitungsrohr führt in eine kleine mit conc. Schwefelsäure beschickte Trockenflasche, an die sich die bekannten beiden Apparate der Verbrennungsanalyse reihen, das Chlorcalciumrohr, mehr als Vorsichtsapparat, um alle Feuchtigkeit sicher zu absorbiren, und der gewogene Kaliapparat, um die bei der Seifenzersetzung entweichende Kohlensäure aufzufangen. Ein Luftaspirator (2 l-Flasche mit Heberrohr und Klemmschraube) vollendet die einfache Apparatur (Fig. 1).

Zur Ausführung der Analyse wiegt man eine passende Menge des Seifendurchschnittmusters (5—10 g) ab, bringt sie in den

¹⁾ Vgl. die schöne Arbeit von Ed. Spaeth, Zeitschr. angew. Chem. 1896, 5.

Erlenmeyer-Kolben, löst sie in etwa 100 ccm Wasser in der Wärme völlig auf und lässt erkalten. Nun wird der auf Dreifuss mit Drahtnetz zu placirende Zersetzungskolben mit dem übrigens fertig dastehenden Apparat verbunden und durch kurzes Ingangsetzen des Aspirators der tadellos gasdichte Schluss des Apparats constatirt. Man füllt alsdann verdünnte Salzsäure in den Scheidetrichter, wozu beliebige Überschüsse von der zur Zersetzung nöthigen Menge genommen werden können, falls nur kohlen-saures Alkali zu bestimmen ist, während bei gleichzeitiger Bestimmung von freiem Alkali eine genau abgemessene Menge $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zur Verwendung kommt. Bei der oben angegebenen Substanzmenge genügen meist 50 ccm dieser Säure. Diese Säuremenge lässt man jetzt in den erkalteten Seifenleim laufen, wobei in der Kälte noch kaum eine Kohlensäure-entwicklung wahrnehmbar ist, wäscht den Scheidetrichter in vorläufiger Weise aus, schliesst den Hahn und lässt nunmehr einen langsamen Luftstrom den Apparat passiren. Man stellt nun einen auf ein etwa haselnuss-grosses Flämmchen eingestellten Bunsen-brenner unter den Zersetzungskolben, und hat sich dann um den regulären Gang der Analyse wenig mehr zu kümmern. Die Grösse der Flamme bedingt den regelmässigen Gang der Seifen-zersetzung: nach etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde sollen die Seifenfettsäuren in klarer geschmolzener Schicht auf der Unterlage schwimmen und die ganze Flüssigkeit fast bis zum Sieden gekommen sein. Zeigen sich dann die ersten Tropfen condensirten Wassers im nicht zu kurz zu wählenden Ab-führrohr zum Schwefelsäure-Trockenapparat, so löscht man das Flämmchen und lässt, zum völligen Überführen der Kohlensäure in den Kugelapparat, den Luftstrom noch etwa eben so lange ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) weitergehen. Man sieht an der gleichmässigen Art, in der die Luft zum Schluss alle Apparate ziem-lich gleichzeitig passirt, dass die CO_2 -Ab-sorption beendet ist, wie denn der so ein-fache Apparat nach kurzer Übung stets tadellos und sehr scharf functionirt. Der Gesamtwasserverbrauch des Aspirators be-trägt in der Regel nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ l beim ganzen Analysengang. Nach dem nöthigen Stehen wiegt man dann den Kugelapparat und be-rechnet nach der gefundenen Zunahme den Gehalt an Carbonaten. Hierauf beschrän-ken sich unsere ersten Controlanalysen.

Die hierzu verwendeten Seifen stellten wir uns selbst her, weniger in der Art exacter Seifensieder, als nach den Regeln genauen chemischen Arbeitens. Technische Stearin-säure einerseits, „reine Ölsäure“ andererseits

wurde abgewogen, in alkoholischer Lösung genau mit Natronlauge neutralisirt, dann der Alkohol verdampft, die Seife in Wasser gelöst, die gewogene Menge Soda zugegeben und der Seifenleim concentrirt. Hierbei wurde auf das Verdampfen des überschüssigen Wassers wenig Gewicht gelegt, vielmehr eine stark „geschliffene“ Seife zur Analyse ver-wendet, weil die dickeren Seifenlösungen sich im Kleinen nur schwer zu einer völlig homo-genen Masse verrühren lassen. Nach dem Erkalten wurden die Seifen nochmals gut verrührt und in verschlossenen Flaschen auf-bewahrt.

Die so ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Stearinseifen.

30 g Stearinsäure neutralisirt und mit 1,71 g Soda versetzt. Erhalten 84 g Seife mit (berechnet) 2,04 Proc. Soda.

Gefunden:

1,95 — 2,08 — 2,09 Proc. Soda.

2. Ölsäureseifen.

30 g Ölsäure neutralisirt und mit 1,5 g Soda versetzt. Erhalten 71,3 g Seife mit (berechnet) 2,10 Proc. Soda.

Gefunden:

2,18 — 2,17 — 2,13 Proc. Soda.

Beim dritten Versuch wurde der Seife vor der Zersetzung freies Alkali zugefügt, um gleich die allerdings a priori anzuneh-mende Sicherheit zu gewinnen, dass dessen Gegenwart für den Verlauf der Analyse nicht störend sei.

Will man nun auch freies Alkali ent-haltende Seifen analysiren, so verfährt man folgendermaassen: Nachdem die ebenso durch-geführte Analyse beendet, der Apparat aus-einander genommen und der Kugelapparat entfernt ist, wäscht man vor Allem etwaige dem Tropftrichter noch anhaftende Säuremengen in den Erlenmeyer-Kolben, erwärmt diesen nochmals nahe zum Sieden und verfährt nun weiter, wie bei Bestimmung der Hehner-Zahl, d. h. man filtrirt die unlöslichen Fett-säuren ab und wäscht sie mit heissem Wasser bis zur Säurefreiheit aus. Als-dann titrirt man einmal die gesammte wässrige Lauge mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge und findet so, unter Be-rücksichtigung der zur Seifen-zersetzung ver-wendeten $\frac{n}{2}$ -Salzsäure, wie leicht ersichtlich, den Gesamttalkaligehalt. Drittens end-lich löst man die auf dem Filter befindlichen Fettsäuren unter Verwendung einer Spritz-flasche mit warmem Alkohol, lässt die alkoho-lische Lösung in einen kleinen Kolben laufen und wäscht das Filter mit Alkohol voll-ständig aus, eine rasch verlaufende Opera-tion. Titrirt man nunmehr diese Fettsäure-lösung ebenfalls mit $\frac{n}{2}$ -Alkali — wir ziehen

hier aus unten zu erläuternden Gründen alkoholische $\frac{n}{2}$ -Lauge vor — so erhalten wir das an die Fettsäuren gebundene Alkali.

Bezeichnen wir nun als

- α) den gefundenen Gesamtalkaligehalt,
- β) den der CO_2 entsprechenden Alkaligehalt und
- γ) den den Fettsäuren entsprechenden Alkaligehalt

alles berechnet in Grammen, resp. Procenten der Seife an NaHO resp. KHO , so giebt uns, wie leicht verständlich, der Werth $\alpha - \beta - \gamma$ das freie Alkali, falls nicht noch Alkali an Kieselsäure, Borsäure oder ähnliche Beschwerungsmittel gebunden ist, ein Fall, der hier unberücksichtigt bleiben kann.

Wie scharf stimmend auch hierbei die Resultate sind, ergeben die nachfolgenden Analysen. Auch lassen sich die geschilderten Operationen rasch und bequem ausführen, so dass in 2—3 Stunden die ganze Analyse beendet ist. Aber noch einige andere Constanten lassen sich bestimmen resp. berechnen. Die alkoholische neutralisirte Fettsäurelösung ergibt die für die Seifenanalyse eigentlich wichtigste Zahl, den Gehalt an „Reinseife“ — man braucht sie nur einzudampfen und zur Constanz zu trocknen, was leicht gelingt, da nur Alkohol, ohne Wasserzusatz, zur Herstellung verwendet wurde und zu wiegen, um diese Zahl zu erlangen, und zieht man endlich von derselben den experimentell gefundenen Alkaligehalt ab, so erhält man den Procentgehalt an unlöslichen Fettsäuren, deren Säurezahl und mittleres Moleculargewicht sich noch nebenbei ergeben.

Es mögen zunächst die Resultate folgen, die mit selbst hergestellten Seifen erhalten wurden. Um den Fehlern einer nachträglichen Carbonisation vorzubeugen, wurde das freie Alkali nicht den einzudampfenden Seifenlauge zugesetzt, sondern den abgewogenen sodahaltigen und wie oben gewonnenen Seifen in Form gestellter Alkalilauge zugefügt.

1. Stearin-Seifen.

10 g Stearinsäure neutralisirt und mit 0,5 g Soda versetzt = 29,1 g Seife.

a) Davon 8,313 g + 15 ccm NaHO (= 15,045 ccm $\frac{n}{2}$ -Lauge).

Theorie:	Gefunden:
Soda: 1,66 Proc.	1,70 Proc.
freies NaHO : 3,49 -	3,51 -

b) 5,4648 g derselben Seife mit 15,03 $\frac{n}{2}$ -Lauge.

Theorie:	Gefunden:
Soda: 1,63 Proc.	1,65 Proc.
freies NaHO : 5,22 -	5,40 -
unlösliche Fettsäuren: 32,12 -	32,16 -
„Reinseife“: 34,80 -	34,75 -
Säurezahl, ursprüngl.: 208,8 -	209,4 -
mittl. Mol.-Gewicht: 268,2 -	267,4 -

Ch. 1900.

2. Ölsäure-Seifen.

a) 30 g Ölsäure + 1,5 g Soda = 71,3 g Seife.
Davon 5,4218 g + 15,045 $\frac{n}{2}$ - NaHO .

Theorie:	Gefunden:
Soda: 1,99 Proc.	2,02 Proc.
freies NaHO : 5,24 -	5,32 -

b) 30 g Ölsäure + 15 g Soda = 93 g Seife.
Davon 5,4320 g + 10,03 $\frac{n}{2}$ - NaHO .

Theorie:	Gefunden:
Soda: 15,56 Proc.	15,66 Proc.
freies NaHO : 3,56 -	3,53 -
unlösliche Fettsäuren: 31,11 -	30,97 -
„Reinseife“: 33,47 -	33,34 -
Säurezahl, ursprüngl.: 197,8 -	197,6 -
mittl. Mol.-Gewicht: 283,1 -	283,4 -

Schliesslich lassen wir noch 2 Analysen von Seifen des Handels folgen, die unsere Methode ebenfalls nach einigen Seiten illustriren:

1. Gelbe Kernseife.

Gesammt-Alkali:	10,83 — 10,71 Proc.
unlösliche Fettsäuren:	70,71 — 70,74 -
Säurezahl der unlösl. Fetts.: 206,2	206,1 -
reine Natronseife:	76,44 — 76,47 -
Soda:	0,61 — 0,51 -
freies Alkali:	fehlt

In dieser Seife war freies Alkali nicht zugegen. Wir fanden den Werth $\alpha - \beta - \gamma$ negativ, nämlich zu —4 und —3,4 mg NaHO = —0,07 resp. —0,06 Proc. Diese Zahlen veranschaulichen recht gut die Genauigkeit der Methode.

2. Rothe Eschweger Seife.

Gesammt-Alkali:	12,14 — 12,05 Proc.
unlösliche Fettsäuren:	52,25 — 52,77 — 53,43 -
reine Natronseife:	57,01 — 57,59 — 58,25 -
Soda:	2,28 — 2,30 -
freies u. an Kieselsäure gebundenes Alkali:	1,70 — 1,59 -
Kieselsäure:	2,53 -

Diese Analysen zeigen, im Gegensatz zu den früheren eine Schwäche der Methode, die nicht zu leugnen ist. Die vorliegende Seife ist unter Füllung mit Soda und Wasserglas im Wesentlichen aus Palmkernöl gefertigt. Dieses Öl enthält nun bekanntlich grössere Mengen in heissem Wasser löslicher Säuren. Dadurch dürften sich die nicht unbedeutenden Differenzen erklären, die die verschiedenen Analysen im Gehalt an „unlöslichen Fettsäuren“ und an „Reinseife“ aufweisen, und die 1 Proc. übersteigen. In Fällen wie diesem, genügt eben nicht die Bestimmung der „Hehnerzahl“ sondern es müssen die Gesamtsäuren bestimmt werden; die übrigen Constanten dagegen können ebenso genau gefunden werden, denn während der Gesamtalkaligehalt (α) zu gross ausfällt, verringert sich γ , der den Fettsäuren entsprechende Alkaligehalt, um dieselbe Menge. Dass dagegen auch Fettsäuren mit den Wasserdämpfen während der Versuchs-

ausführung entweichen, ist ausgeschlossen, da das Rohr, durch das die Kohlensäure in den Trockenapparat geht, nicht mehr wesentlich warm wird. Will man aber die Gesamtsäuren und die ganze Seife bestimmen, so geschieht dies entweder in der bequemen Hugenberg'schen Bürette¹⁾ oder auch in einem einfachen Scheidetrichter, in dem eine gewogene Menge der Seife mit Säure und Äther vorsichtig zersetzt wird. Man lässt die saure Lauge dann ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser nach. Alsdann kann man die ätherische Lösung ebenfalls direct durch Neutralisation mit gestellter alkoholischer Lauge in die „Reinseife“ überführen, diese wie oben, zur Wägung bringen und daraus den „Gesamtfettsäuregehalt“ bestimmen.

Chemische Leistungen der Mikroorganismen im Gewerbe.

Von C. Wehmer.

Gewerblich wichtige chemische Leistungen von Mikroorganismen kennt man zur Zeit in grösserer Zahl; am längsten bekannt und wichtigsten ist die Thätigkeit der Hefen im Alkoholgährungsgewerbe, mehr zurück treten die — übrigens ungleich vielseitigeren — Bakterien, noch mehr die eigentlichen Pilze (Mycelpilze). Man kann die hierher gehörigen Prozesse in 3 Hauptgruppen ordnen, von denen die erste den Chemiker besonders angeht: 1. Umbildung von Stärke oder Zucker in Alkohol und organische Säuren, 2. Umwandlung von Stickstoffverbindungen (Harnstoff, Ammoniak u. a.), 3. Stoffzersetzungen verschiedener Art.

Die Alkoholbildung aus Zucker ist vorzugsweise eine Eigenthümlichkeit mancher Hefepilze, sie findet sich aber auch bei Bakterien und Mycelpilzen, Alkohol ist überhaupt ein verbreitetes pflanzliches Stoffwechselproduct. Technisch arbeitet man ausschliesslich mit den Zucker spielend leicht umwandelnden Hefen (Brauerei, Brennerei, Weinbereitung). Offenbar ist dieser Process ziemlich complicirt (Nebenproducte), unähnlich den sogenannten Enzymwirkungen (Hydrolysen), und auch bislang von der plasmatischen Leibessubstanz der Hefezelle nicht abgetrennt; die Entstehung des sauerstoffarmen Äthylalkohols aus dem Zucker liegt hinsichtlich des Chemismus noch keineswegs klar. Seine technische Herstellung auf rein chemischem Wege scheint bislang ausgeschlossen, wäre aber gegebenen Falls,

wenn gleich wohlfeil, von einschneidender Wirkung.

Die Bildung organischer Säuren finden wir bei manchen Bakterien und einigen Pilzen. Erstere cultivirt man in der Technik bei Herstellung von Essig, Milchsäure, Buttersäure; die Essiggährung ist eine ziemlich glatte Oxydation des Alkohols; solche Bakterien vermögen auch andere Substanzen zu oxydiren (Zucker, höhere Alkohole). Ihre Zahl ist neuerdings im Wachsen, auch sucht man die bislang ziemlich rohe Gährung zu verbessern (Reinculturen bestimmter Rassen). Wichtiger ist die Erzeugung von Milchsäure durch Bakterien, die sowohl in der chemischen Technik zur Herstellung der Säure wie als Nebenprocess in manchen Gewerben (Gerberei, Brennerei, Molkerei u. a.) eine Rolle spielt. Fast die ganze Reihe der spontanen Säuerungsverfahren (Einsäuern von Futtermitteln wie Heu, Schnitzel, Treber, Rübenblätter, von Sauerkraut u. a.) gehört hierher; die Zahl der dabei thätigen Bakterien scheint weit grösser zu sein, als man früher vermuthete. Fast regelmässig wird die Milchsäuregährung später durch die Buttersäuregährung abgelöst (technische Darstellung), wobei andere Bakterienarten in Thätigkeit treten. Der Vorgang ist weniger glatt, und gleichfalls wohl nur als Stoffwechselwirkung verständlich, im Übrigen wissenschaftlich dürrig studirt. Umformung von Zucker in Citronensäure und ebenso in Oxalsäure wird durch einige Mycelpilze bewirkt; beide Prozesse sind ausgesprochene Oxydationen unter starkem Verzehr atmosphärischen Sauerstoffs und von sehr glattem Verlauf. Neuerdings will man für derartige Vorgänge bekanntlich gleichfalls Enzyme („Oxydasen“) verantwortlich machen, die Meinungen sind darüber aber noch durchaus getheilt.

Eine notorische Enzymwirkung ist die Zuckerbildung aus Stärke durch Mycelpilze, die von technischer Bedeutung allerdings bislang nur im Auslande (Ostasien) ist, wo Pilze im Gährungsgewerbe die Rolle unseres Malzes übernehmen (Verarbeitung von Reis auf Sake in Japan, auf Arrak, Alkohol in China, Hinterindien, Java). Am bekanntesten geworden sind zwei Arten, *Aspergillus Oryzae* und *Mucor Rouxii* (= *Amylomyces*), die man neuerdings auch bei uns versuchsweise anwendet. Bedauerlich ist, dass auch in dieser Richtung die Anregung erst vom Auslande kommen musste und nicht für das Studium der wichtigen und wissenschaftlich interessanten Pilze gerade so gut staatliche Laboratorien, wie solche für Hefen und Bakterien existiren, vorhanden sind. Das den *Mucor* benützende Amyloverfahren soll in

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 163.