

gewebe lassen schon bei gewöhnlicher Betrachtung Farbenunterschiede im Hinblick auf die den gleichen Bedingungen unterworfenen Baumwoll- und Ramiefasern erkennen. Noch deutlicher gestalten sich die Unterschiede, sobald man der Behandlung mit Kupfersalzen eine solche mit Ferrocyankalium folgen läßt.

Der Stickstoffgehalt der ägyptischen Baumwolle wurde von Schindler<sup>68)</sup> bestimmt. In der rohen Baumwolle konnten nach der Kjeldahlschen Methode 0,253% Stickstoff nachgewiesen werden. Nach achtstündigem Kochen mit Natronlauge von 1,01 spez. Gew. waren es nur 0,065% und nach achtstündigem Kochen mit einer Natronlauge von 1,05 spez. Gew. nur noch 0,028%. Die letztere Probe enthielt nach vorausgegangenem Bleichen mit einer Chlorkalklösung von 1,075 spez. Gew. noch 0,002—0,003% Stickstoff. Von Knecht konnten folgende Zahlen für Stickstoff festgestellt werden: Rohe amerikanische Baumwolle 0,138% N, rohe Texasbaumwolle 0,150% N, rohe Perubaumwolle 0,280% N.

A. Schweizer<sup>69)</sup> weist darauf hin, daß man das Trocknen der Baumwolle im Konditionierapparat in üblicher Weise mit feuchter Luft der Atmosphäre bei 105—110° nur als eine relative Feuchtigkeitsbestimmung bezeichnen kann. Eine bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknete Baumwolle verliert noch bei 150° Wasser, welches sie bei weiterem Erhitzen auf nur 110° wieder aufnimmt. Konditioniert man eine Baumwollprobe einmal an feuchtem, zum andern Male an trockenem Tage, so ergeben sich Differenzen, die bisher noch nicht genügende Berücksichtigung gefunden haben.

In neuerer Zeit ist man in der mechanischen Weberei dazu übergegangen, die Luft in den Websälen durch geeignete Vorrichtungen zu befeuchten<sup>70)</sup>. Die Vorteile, welche man dadurch erzielt, bestehen nicht nur darin, die Luft reiner zu erhalten, sondern man erzielt auch einen ganz erheblichen Einfluß auf die Haltbarkeit der Garne, d. h. auf ihr Dehnungsvermögen und ihre Zerreißfestigkeit. Dabei kommen naturgemäß die Kettgarne besonders in Frage. Daß neben der guten Qualität der letzteren ein entsprechender Feuchtigkeitsgehalt in der Weberei eine große Rolle spielt, hat der Verf. der angezogenen Abhandlung durch Anstellung einer großen Anzahl von Zerreißversuchen an verschiedenen Arten von Geweben zu beweisen gesucht.

Nach den Auslassungen von H. Tamin<sup>71)</sup> erweist es sich bei der Herstellung von hydrophiler Baumwolle (Verbandwatte) nicht nötig, unter Druck abzukochen, wenn der zum Kochen ver-

wendeten Lauge nur ein Lösungsmittel für Baumwollwachs, wie z. B. Harzseife, zugesetzt wird.

Zur Prüfung von Halbwollgeweben auf ihren Baumwollgehalt wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: 5 g des Materials mit 100 ccm Natronlauge von 3° Bé. 1/4 Stunde kochen, filtrieren durch appreturfreies Kattun, waschen mit heißem Wasser, dann mit schwach salzsäurehaltigem, heißem Wasser und wieder mit heißem Wasser. Nach dem Trocknen 4% addieren. Gewicht = Baumwolle<sup>72)</sup>.

Eine Erscheinung, die sich auch anderwärts nicht selten zu zeigen pflegt, wurde in der Färberei des Cotonificio Hüsey in Creva in Italien seit längerer Zeit beobachtet. Es handelte sich um Baumwollsattins, die mit Oxydationsschwarz gefärbt und mit Seidenfinish versehen waren. Die Ware hatte nach dem Sengen auf der Plattensenge in der Kette an Stärke bedeutend verloren, während der Schuß unverändert blieb<sup>73)</sup>. Nach dem Färben des Oxydationsschwarz war die Ware bereits so morsch geworden, daß man sie kaum noch so viel Wärme und Druck aussetzen konnte, als zur Erzeugung des Finish erforderlich ist. Wie die nähere Untersuchung ergab, war auch hier, wie in den meisten ähnlichen Fällen, die anderweitig vorkamen, der Zusatz von Magnesiumsalzen, namentlich von Chlormagnesium beim Schlichten der Kette die Veranlassung dieser bedauerlichen Erscheinung. (Schluß folgt.)

## Über die Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen.

(Mitteilung aus dem Untersuchungsamt der Stadt Berlin.)

Von G. FENDLER und L. FRANK.

(Eingeg. d. 21. 12. 1908.)

Für die Beurteilung des Wertes von Seifen ist die Bestimmung ihres Gehaltes an Fettsäuren oder richtiger an „Gesamtfett“ unerlässlich. Unter Gesamtfett versteht man die Summe der in der Seife enthaltenen „fettartigen“ Bestandteile, also der Fettsäuren, des Neutralfettes, des Unverseifbaren, der Harzsäuren u. a. m. In der Regel besteht das „Gesamtfett“ aus den Fettsäuren und den geringen Mengen an „Unverseifbarem“, welche in dem für die Fabrikation der Seife verwendeten Fette enthalten waren. Die Bestimmung des Gesamtfettes ist daher in den meisten Fällen identisch mit einer Bestimmung der Fettsäuren.

Es fehlt nicht an Methoden, welche zu diesem Zweck ausgearbeitet worden sind. Die ursprünglich fast ausschließlich angewandte „Wachskuchenmethode“ genügt schließlich nicht mehr allen Anforderungen an Genauigkeit. Es wurden andere Methoden empfohlen, von denen diejenigen sich

<sup>68)</sup> A. Schindler, Der Stickstoffgehalt der ägyptischen Baumwolle, J. Dyers and Colourists **24**, 106 (1908).

<sup>69)</sup> A. Schweizer, Die mikroskopischen Eigenschaften der Baumwolle, Monatsschrift f. Textilind. **23**, 139 (1908). Siehe auch: Verbesserte Konditioniermaschine von Knowles & Co., Globe Works in Bradford, Österr. Woll- u. Lein.-Ind. **28**, 705 (1908).

<sup>70)</sup> Einfluß der Feuchtigkeit auf die Haltbarkeit der Garne, Österr. Woll- u. Lein.-Ind. **28**, 25.

<sup>71)</sup> H. Tamin, Herstellung hydrophiler Baumwolle, Rev. mat. col. **12**, 313 (1908).

<sup>72)</sup> Heinisch, Über die Prüfung der Halbwollgewebe auf ihren Baumwollgehalt, Brüner Monatsschrift f. Textilind. **15**, 330 (1908).

<sup>73)</sup> J. Donninelli, Faserschwächung bei Baumwollstückware infolge der Anwesenheit von Magnesiumsalzen im Appret. Monatsschrift f. Textilind. **23**, 282 (1908); nach Rev. mat. col.

am meisten eingeführt haben, welche auf einer Wägung der isolierten und bei etwa 100° getrockneten Fettsäuren beruhen. Diese Methoden wurden in erster Linie für solche Seifen ausgearbeitet, welche keine leicht flüchtigen oder leicht oxydierbaren Fettsäuren enthalten. Seit Cocosfett und Palmkernfett eine ausgedehntere Verwendung in der Seifenindustrie finden, hat man die Notwendigkeit erkannt, bei der Seifenuntersuchung auf die Flüchtigkeit der Cocos- und Palmkernfettsäuren Rücksicht zu nehmen. Ebenso verlangen die leicht oxydierbaren Leinölfettsäuren eine individuelle Behandlung. Daß über den in den einzelnen Fällen einzuschlagenden Weg der Fettsäurebestimmung noch nicht allgemeine Klarheit herrscht, erkannten wir, als unser Amt mit der Untersuchung einer größeren Anzahl von Cocosseifen betraut wurde. Wir machten es uns daher zur Aufgabe, die bekannten Methoden der Fettsäurebestimmung in ihrer Anwendung auf Cocosfett nachzuprüfen. Im Laufe der Arbeit entschlossen wir uns, unsere Versuche auch auf andere Fette auszudehnen.

Die bekannten Methoden der Fettsäurebestimmung lassen sich in folgendes Schema einreihen.

#### A. Gravimetrische Methoden.

##### a) Methoden, bei welchen die Fettsäuren als solche zur Wägung gelangen.

1. Wachskuchenmethode.
2. Hehnersche Methode.
3. Ausschüttlungsmethoden.

##### b) Methoden, bei welchen die Fettsäuren als Salze zur Wägung gelangen.

1. als Kalium- oder Natriumsalze.
2. als Kalksalze.

#### B. Volumetrische Methoden,

bei welchen das Volumen der abgeschiedenen Fettsäuren gemessen wird.

#### I. Versuche mit Cocosfett.

Als Grundlage für unsere Versuche verwendeten wir ein Cocosfett, dessen Gehalt an Fettsäuren (+ Unverseifbarem) wir aus der Verseifungszahl und Säurezahl in bekannter Weise berechneten. Es betrug

die Säurezahl = 1,7,

die Verseifungszahl = 259, demnach der

Gehalt an Fettsäuren = 94,21%.

Bei der Untersuchung von Seifen wird man zweckmäßig eine den in dieser Arbeit angegebenen Fettmengen entsprechende Seifenmenge verwenden.

**Wachskuchenmethode.** Die „Wachskuchenmethode“ wird im Prinzip folgendermaßen ausgeführt: Eine abgewogene Seifenmenge wird in Wasser gelöst und durch Übersättigen mit einer Säure zersetzt. Man erwärmt alsdann bis zur klaren Abscheidung der Fettsäuren. Erstarren diese beim Erkalten schwer oder überhaupt nicht, so setzt man eine abgewogene Menge Wachs oder Paraffin zu. Der nach dem Erkalten erhaltene, von der sauren,

wässrigen Flüssigkeit getrennte, aus Fettsäuren oder Fettsäuren + Wachs (Paraffin) bestehende Kuchen wird getrocknet und gewogen.

Die Ausführung dieser Methode geschieht in den verschiedensten Modifikationen, welche sich auf die Art der verwendeten Gefäße (Schalen, Bechergläser usw.), der zur Zersetzung verwendeten Säure (Schwefel-, Salz-, Essigsäure) und, was das Wichtigste ist, auf die Art des Trocknens des Fettsäurekuchens beziehen.

Während die einen den Fettsäurekuchen nur mit Fließpapier abtupfen und dann zur Wägung bringen, lassen die andern ihn zunächst längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure, womöglich im Vakuumexsiccator trocknen. Noch andere trocknen die Fettsäuren bei höherer Temperatur, sei es im Trockenschrank, sei es unter Umrühren in einer Porzellanschale über freier Flamme.

Pitsch und Lotterhos<sup>1)</sup> haben einen Apparat konstruiert, in welchem die geschmolzenen Fettsäuren durch Zentrifugieren von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und dann zur Wägung gebracht werden. Der Apparat ist jedoch nicht mehr im Handel erhältlich, da er sich nach Angabe der herstellenden Firma nicht bewährt hat.

Was nun die Anwendung der Wachskuchenmethode auf Cocosfett betrifft, so erscheint sie von vornherein nicht einwandfrei, weil das Cocosfett wasserlösliche und bei höherer Temperatur flüchtige Fettsäuren enthält, von welchen ein Teil bei der Abscheidung verloren gehen muß. Die Löslichkeit der Cocosfettsäuren in Wasser ist nur gering und wird kaum einen nennenswerten Fehler zur Folge haben. Dagegen ist die Flüchtigkeit ein Faktor, mit dem, wie wir weiter unten sehen werden, ernstlich gerechnet werden muß. Je länger und je stärker man die Flüssigkeit zwecks klarer Abscheidung der Fettsäureschicht erhitzt, um so größer werden die Verluste sein. Ohne weiteres zu verwerfen sind diejenigen Methoden, nach welchen der Fettsäurekuchen bei höherer Temperatur getrocknet wird.

Als geeignetste und bequemste Ausführungsform der Wachskuchenmethode erschien uns die von Stiepel angegebene Modifikation, auf welche wir unsere Versuche beschränkten.

C. Stiepel<sup>2)</sup> benutzt den in Figur 1 abgebildeten Apparat. In D findet die Lösung der Seife und Abscheidung der Fettsäuren, nötigenfalls unter Zusatz von Paraffin statt. Haben sich die Fettsäuren geklärt, so werden sie, indem man heißes Wasser durch G zufließen läßt, nach E hinaufgedrückt. Nach dem Erstarren läßt der Kuchen sich leicht verlustlos herausnehmen.

Wir verfahren derart, daß wir je 15 g Cocosfett in einem Kolben mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseifen, den Alkohol verjagen, die Seife mit Wasser aufnehmen und die so erhaltene Lösung quantitativ in den Stiepelschen Apparat überführen. Nach Zusatz von 10 g festem Paraffin wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und, wie oben angegeben, verfahren. Das Erwärmen des Apparates geschah nicht über freier Flamme, sondern in einem siedenden Wasserbade.

<sup>1)</sup> Seifensiederztg. 1907, 388.

<sup>2)</sup> Seifensiederztg. 1904, 299, 314, 334; 1908, 194.

Hierdurch wurde zu starkes Erhitzen und Stoßen vermieden.

Trotzdem die Abscheidung der Fettsäuren stets nach Möglichkeit unter Einhaltung gleicher Bedingungen vorgenommen und in allen Fällen darauf geachtet wurde, daß das Paraffin-Fettsäuregemisch vor dem Erstarren völlig klar war, konnten übereinstimmende Resultate doch nicht erhalten werden. Die nach Stiepel's Angabe mit Fließpapier sorgfältig abgetupften Fettsäurekuchen besaßen bei den einzelnen Bestimmungen folgende Gewichte: 25,2565 g, 24,5561 g, 24,2697 g, 24,9621 g, 24,2308 g, 24,4473 g, 24,3173 g; diese Zahlen entsprechen nach Abzug des zugesetzten Paraffins einem Gehalt an Fettsäuren von: 101,81%, 97,01%, 95,10%, 99,70%, 94,91%, 96,31%, 95,41%.

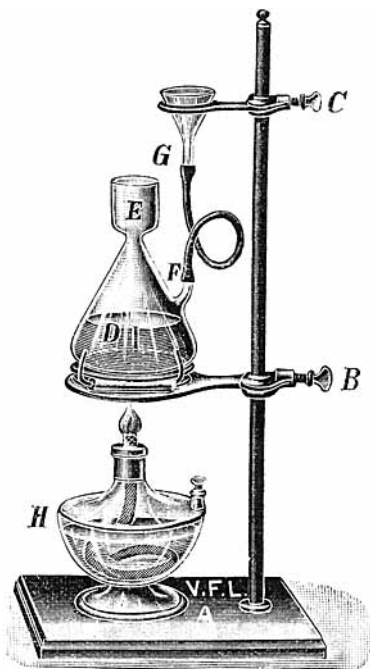


Fig. 1.

Es wurden mithin in allen Fällen zuviel Fettsäuren gefunden, und zwar war der theoretische Wert um 0,7 bis 7,6% überschritten. Die Erklärung hierfür liegt in erster Linie darin, daß das Fettsäure-Paraffingemisch beim Erstarren wechselnde Mengen Wasser einschließt, selbst wenn es in flüssigem Zustande völlig klar war. Hierzu kommt, daß die geschmolzenen Fettsäuren etwas Wasser zu lösen vermögen. Experimentell konnten wir den nicht unbeträchtlichen Wassergehalt der Paraffin-Fettsäurekuchen dadurch nachweisen, daß wir dieselben nach Marcusson<sup>3)</sup> mit Toluol destillierten. Das Destillat schied Wasser ab.

Versuche, die Fettsäure-Paraffinkuchen durch Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure vom Wasser zu befreien, hatten kein befriedigendes Ergebnis.

Die Wachskuchenmethode ist demnach für die Untersuchung von Cocosseifen nicht geeignet.

<sup>3)</sup> Holde, Unters. d. Mineralöle S. 9.

**Hehnersche Methode.** Die Hehnersche Methode wurde in ihrer Anwendung auf Cocosfett nicht geprüft, da sie von vornherein aussichtslos erschien. Nicht nur bei dem lange andauernden Auswaschen der Fettsäuren mit heißem Wasser, sondern vor allem bei dem nachfolgenden Trocknen der Fettsäuren müssen infolge ihrer Flüchtigkeit unvermeidbare Verluste entstehen.

**Ausschüttlungsmethoden.** Die Ausschüttlungsmethoden beruhen darauf, daß man die Seifenlösung mit einer Säure zersetzt, die abgeschiedenen Fettsäuren mit Äther oder Petroläther ausschüttelt, die ätherische Lösung eindampft, den Rückstand trocknet und wägt<sup>4)</sup>.

Auch dieses Verfahren wird in verschiedenen Modifikationen angewendet. Mehrere Autoren dampfen nicht die gesamte Ätherlösung ein, sondern bringen dieselbe auf ein zu messendes Volumen, von dem ein aliquoter Teil verwendet wird. Am bekanntesten von letzteren Methoden sind diejenigen von Huggenberg (l. c.) und von Spaeth (l. c.). Huggenberg verwendet die nach ihm benannte „Seifenbürette“, Spaeth einen Kolben von besonderer Form und Einteilung.

Die Verwendung von Petroläther zum Ausschütteln der Fettsäuren ist nicht zweckmäßig, da Oxysäuren von Petroläther nicht gelöst werden, wodurch Fehler entstehen können.

Den wichtigsten Punkt bildet das Trocknen der Fettsäuren. Die Flüchtigkeit der Cocosfettsäuren in der Wärme wurde im vorhergehenden schon mehrfach erwähnt.

Daß ein Trocknen der Cocosfettsäuren bei 100° nicht angängig ist, wurde bereits von Hefelmann und Steiner<sup>5)</sup> nachgewiesen.

Diese Autoren beobachteten bei einer Cocosseife folgende Abnahme:

Fettsäuren,	1 Stunde auf dem Trocken-	Fettsäuren
	schrank getrocknet . . . . .	a % b
Fettsäuren, noch $\frac{3}{4}$ Stunden im	65,29	65,33
Trockenschr. (bei 98—100°) ge-		
trocknet . . . . .	59,77	60,27
Desgleichen noch 1 Stunde . . . .	54,69	53,22
Desgleichen „ „ . . . .	50,21	50,80
Desgleichen „ „ . . . .	43,48	43,48

Sa u p e (l. c.) wendet eine niedrigere Temperatur an, indem er die Fettsäuren a u f dem auf 100° geheizten Trockenschränke (bei ca. 55°) trocknet.

H e f e l m a n n und S t e i n e r (l. c.) schließen aus eigenen Versuchen, daß durch Trocknen der Cocosfettsäuren nach der Saupeschen Vorschrift richtige Resultate erhalten werden.

Wir haben diese Angabe nachgeprüft und berichten im folgenden über die Ergebnisse unserer Untersuchungen.

Zur Abscheidung der Fettsäuren verwendeten wir in einzelnen Fällen die Huggenberg-

<sup>4)</sup> Bolley, Dinglers Polyt. Journ. 125, 385; Hope, Chem. News 43, 218; Pinchon, Z. anal. Chem. 23, 100; Schulze, Z. anal. Chem. 26, 27; Huggenberg, Z. öff. Chem. 1898, IV, 163; Saupé, Pharm. Zentralh. 31, 314; 1890, Pinette, Chem.-Ztg. 14, 1442, 1890; Spaeth, diese Z. 8, 5 (1896); Waltke, Chem.-Ztg. 20, 240 (1896).

<sup>5)</sup> Z. öff. Chem. 1898, IV, 393.

sche Seifenbürette, im allgemeinen wurde nach folgender Vorschrift gearbeitet.

„5 g Cocosfett werden in einem Kolben mit 10 ccm alkohol. Kalilauge (20 g Kaliumhydroxyd in 70 Vol.-%igem Alkohol zu 100 ccm gelöst) verseift. Nach Verjagung des Alkohols wird die Seife mit insgesamt 50 ccm Wasser in einen Schütteltrichter übergeführt und in diesem mit 40 ccm 10%iger Schwefelsäure zersetzt. Man schüttelt zweimal mit je 50 ccm Äther aus und wäscht die ätherische Fettsäurelösung dreimal mit je 10 ccm Wasser.“

Die so erhaltene Fettsäurelösung wurde alsdann in einem gewogenen Gefäß zunächst auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingengt, dann auf einem Soxhlet'schen Weintrockenschranke völlig eingedunstet und getrocknet.

Eine Anzahl von Vorversuchen ergab, daß Schalen und Bechergläser nicht recht zum Eindampfen der Fettsäurelösung geeignet sind, da sich ein Übersteigen der Lösung über den Rand nicht immer vermeiden läßt. Wir verwendeten daher in der Folge sog. „Philippsbecher“, das sind Gefäße in der Form von Erlenmeyerkolben, jedoch mit weiter Öffnung. Wir wählten die Größen zu 150 und 300 ccm Inhalt; in erstere wurden selbstverständlich die 100 ccm Fettsäurelösung nicht auf einmal gegeben. Um ein Stoßen beim Verdampfen des Äthers zu vermeiden, gaben wir in die Becher einige Stücke Bimsstein, welche mitgewogen wurden.

Bei dieser Arbeitsweise wurden folgende Ergebnisse erzielt:

a) Im Philippsbecher von 300 ccm Inhalt:

Trockendauer Std.	I		II		III	
	Gewicht der Fettsäuren	Fettsäuren in Prozenten des angew. Fettes	Gewicht der Fettsäuren	Fettsäuren in Prozenten des angew. Fettes	Gewicht der Fettsäuren	Fettsäuren in Prozenten des angew. Fettes
$\frac{1}{2}$	4,9734	99,47	5,0084	100,17	5,0028	100,06
1	4,7732	95,46	4,9080	98,16	4,8674	97,35
$1\frac{1}{2}$	4,6850	93,70	4,8164	96,33	4,7524	95,05
2	4,6284	92,57	4,7596	95,19	4,6870	93,74
3	4,3024	86,05	4,6442	92,88	4,5184	90,37

b) in Philippsbechern von 150 ccm Inhalt:

Trockendauer	I		II	
	Gewicht der Fettsäuren	Fettsäuren in Proz. des angew. Fettes	Gewicht der Fettsäuren	Fettsäuren in Proz. des angew. Fettes
$\frac{1}{2}$ Std.	4,6536	93,07	4,6986	93,97
1 „	4,6110	92,22	4,6129	92,26
$1\frac{1}{2}$ „	4,5840	91,68	4,5843	91,67
2 „	4,5410	90,82	4,5391	90,78
6 „	4,4660	89,34	4,4660	89,32

Die Fettsäuren verlieren mithin auch beim Trocknen auf dem Trockenschrank andauernd an Gewicht; Konstanz tritt nicht ein. Noch deutlicher kommt dies zum Ausdruck, wenn man kleinere Fettsäuremengen verwendet. Bei Benutzung der Huggenbergschen Seifenbürette wurde der Rückstand eines Volumens der ätherischen Fettsäurelösung zur Wägung gebracht, welches einer angewandten Fettmenge von 0,8389 g entsprach.

Es wurden gewogen (im 150 ccm-Philippsbecher):

Trockendauer	Fettsäuren g	%
$\frac{1}{2}$ Std. . . . .	= 0,7686	= 91,62
1 „ . . . . .	= 0,7266	= 86,61
$1\frac{1}{2}$ „ . . . . .	= 0,7080	= 84,39
2 „ . . . . .	= 0,6831	= 81,43
$2\frac{1}{2}$ „ . . . . .	= 0,6566	= 78,27

Bei einem weiteren Versuche wurde das Trocknen sehr lange fortgesetzt, und der Versuch erst abgebrochen, als das Gewicht der Fettsäuren bereits weit weniger als die Hälfte des theoretischen Wertes betrug. Es gelangte unter Benutzung der Huggenbergschen Bürette der Rückstand eines Volumens ätherischer Fettsäurelösung zur Wägung, welches einer angewandten Fettmenge von 0,9450 g entsprach. Wir geben hier nur einige Wägungen an:

Trockendauer	Fettsäuren g	%
$\frac{1}{2}$ Std. . . . .	= 0,8520	= 90,15
1 „ . . . . .	= 0,8350	= 88,36
4 „ . . . . .	= 0,7700	= 81,48
24 „ . . . . .	= 0,5750	= 60,74
44 „ . . . . .	= 0,4590	= 48,57
56 „ . . . . .	= 0,3960	= 41,90
68 „ . . . . .	= 0,3430	= 36,08

Hiermit ist der voligültige Beweis erbracht, daß eine Bestimmung der Cocosfettsäuren durch Trocknen derselben auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nicht möglich ist.

**Wägung der Fettsäuren als Kaliumsalze.** Da die Flüchtigkeit der Cocosfettsäuren eine Wägung der freien Fettsäuren verbietet, so folgten wir einem Vorschlag von Hefelmann und Steiner (l. c. S. 393), die Fettsäuren an Alkali zu binden und als Alkalisalze zur Wägung zu bringen.

Hefelmann und Steiner benutzten dieses Verfahren, um die nach anderen Methoden erhaltenen Werte zu kontrollieren. Sie verfahren derart, daß sie die ätherische Fettsäurelösung nach Zusatz von Alkohol mit  $\frac{1}{2}$ -n. alkohol. Kalilauge neutralisierten, die so erhaltene Seifenlösung in einer mit 20 g ausgeglühtem Sand sowie einem Rührstab beschickten Porzellanschale verdampften und bei etwa 100° trockneten. Aus der gefundenen Menge fettsauren Alkalis läßt sich die Fettsäuremenge berechnen, da die Menge des zur Neutralisation verbrauchten Kaliumhydroxyds bekannt ist.

In einer Reihe von Versuchen stellten wir zunächst folgende Einzelheiten fest:

1. Als Gefäße für das Eindampfen sind gleichfalls Schalen oder Bechergläser wenig geeignet. Wir verwendeten auch in diesem Falle Philippsbecher, und zwar solche von 300 ccm Inhalt.

2. Es ist unzweckmäßig, als Aufsaugungsmittel Sand zu verwenden, da dieser beim Eindampfen der Lösung ein starkes Stoßen und Spritzen veranlaßt. Wir benutzten Bimsstein. Man muß sich davon überzeugen, daß der Bimsstein neutral reagiert und keine Carbonate enthält. Anderenfalls ist er entsprechend zu reinigen.

3. Es ist nicht angebracht, zu kleine Fett- oder Seifenmengen in Arbeit zu nehmen, da sich

anderenfalls die unvermeidlichen Analysenfehler zu stark multiplizieren. Eine geeignete Ausgangsmenge sind 5 g Fett oder 7—8 g Seife.

Unsere Arbeitsweise war die folgende:

„5 g Fett werden in einem Kolben mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge (s. oben) verseift. Nach Verjagung des Alkohols wird die Seife mit insgesamt 50 ccm Wasser in einen Schütteltrichter übergeführt und in diesem mit 40 ccm 10%iger Schwefelsäure zersetzt. Man schüttelt zweimal mit je 50 ccm Äther aus und wäscht die ätherische Fettsäurelösung dreimal mit je 10 ccm Wasser. Die gewaschene ätherische Lösung wird in einen 300 ccm fassenden, mit 20 g Bimsstein (von 2 mm Korngröße) und einem Glasstab beschickten, getrockneten und nach dem Trocknen gewogenen Philippsbecher übergeführt. Man verjagt auf dem Wasserbade etwa die Hälfte des Äthers, gibt alsdann 50 ccm neutralen Alkohol (99%), sowie einen Tropfen

1%ige Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit carbonatfreier  $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Kalilauge bis zur Rötung. Die so erhaltene Seifenlösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Verdampfungsrückstand im Wassertrockenschrank bei ca. 99° oder im Glycerintrockenschrank bei 103—105° bis zur Konstanz getrocknet, wobei von Zeit zu Zeit der Becherinhalt mittels des Glasstabes aufgelockert wird.

Aus der so gefundenen Menge fettsauren Kaliums berechnet man die Fettsäuren nach der Formel:

$x = s - 0,03814 \cdot v$ , in welcher bedeutet:

s = die gewogene Menge fettsauren Alkalis,

v = die zur Neutralisation verbrauchten

Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

Nach diesem Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

a) Im Wassertrockenschrank (ca. 98°) getrocknet.

Trockendauer	I.		II.		III.	
	Gewicht des fettsauren Kaliums g	entsprechend Fettsäuren in Proz. des angew. Fettes	Gewicht des fettsauren Kaliums g	entsprechend Fettsäuren in Proz. des angew. Fettes	Gewicht des fettsauren Kaliums g	entsprechend Fettsäuren in Proz. des angew. Fettes
3 Std.	5,7990	98,60	6,1680	105,98	6,0861	104,35
6 „	5,6574	95,77	5,7518	97,66	5,7456	97,53
9 „	5,6230	95,08	5,6598	95,82	5,6580	95,79
12 „	5,6096	94,81	6,6380	93,38	5,6330	95,28
15 „	5,5986	94,59	5,6192	95,01	5,6132	94,88
18 „	5,5816	94,25	5,6010	94,64	5,5962	94,55
21 „	5,5760	94,14			5,5876	94,39
24 „	5,5719	94,06			5,5864	94,35

b) Im Glycerintrockenschrank (ca. 103°) getrocknet.

Trocken- dauer	I.		II.		III.		IV.		V.	
	Gewicht des fettsauren Kaliums g	ent- sprechend Fettsäuren in Proz. des ang. Fettes	Gewicht des fettsauren Kaliums g	ent- sprechend Fettsäuren in Proz. des ang. Fettes	Gewicht des fettsauren Kaliums g	ent- sprechend Fettsäuren in Proz. des ang. Fettes	Gewicht des fettsauren Kaliums g	ent- sprechend Fettsäuren in Proz. des ang. Fettes	Gewicht des fettsauren Kaliums g	ent- sprechend Fettsäuren in Proz. des ang. Fettes
8 Std.	5,8122	98,86	5,8717	100,05	5,6181	94,99	6,1426	105,47	5,6492	95,61
12 „	5,6975	96,59	5,7092	96,82	5,5958	94,53	5,5946	94,51	5,6194	95,01
16 „	5,6431	95,48	5,6407	95,43	5,5898	94,42	5,5863	94,35	5,6024	94,67
20 „	5,5919	94,46	5,5985	94,59	5,5838	94,29	5,5735	94,09	5,5939	94,50
24 „	5,5790	94,20	5,5835	94,29	5,5806	94,23	5,5690	94,00	5,5939	94,49
28 „	5,5766	94,15	5,5786	94,19	5,5790	94,20	5,5678	93,98	—	—

Diese Methode liefert somit richtige Ergebnisse. Unbequem ist die lange Trockendauer. Wir versuchten sie durch Erhöhung der Temperatur des Trockenschrankes auf 120° abzukürzen; hierbei wurde jedoch keine Konstanz erhalten, da die Seife sich bei dieser Temperatur bereits zu zersetzen beginnt.

Bei 120° getrocknet:

Trockendauer	Gefundene Fettsäure- menge in % des Fettes	
	I.	II.
$\frac{1}{2}$ Std.	97,19	—
1 „	94,43	92,86
$1\frac{1}{2}$ „	93,73	92,41
$2\frac{1}{2}$ „	92,27	91,67
3 „	92,15	91,51
$3\frac{1}{2}$ „	91,79	91,36
4 „	91,31	90,95

Wir hofften, eine Beschleunigung des Trocknens dadurch zu erreichen, daß wir für intensive Luftzirkulation innerhalb des die Seife enthaltenden Philippsbeckers sorgten. Zu diesem Zwecke führten wir durch eine Öffnung des Trockenschrankes mittels eines Stopfens ein Glasrohr ein, welches innerhalb des Trockenschrankes bis nahezu auf den Boden des Philippsbeckers reichte, während es außerhalb desselben mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stand. Mittels der letzteren wurde während des Trocknens ein schwacher Luftstrom durch den Philippsbecher gesaugt. Der Erfolg entsprach nicht den Erwartungen, denn erst nach 20stündigem Trocknen der Seife war der theoretische Wert erreicht.

Bessere Erfahrungen machten wir mit dem modifizierten Soxhlet'schen Glycerintrocken-

schränk, dessen größerer Trockenraum im Gegensatz zu dem des alten Soxhlet'schen Trockenschranks auch größere Gefäße aufzunehmen vermag<sup>6)</sup>. Gewichtskonstanz war nach 5 Std. erreicht.

Im Soxhlet'schen Glycerintrockenschrank bei 105° getrocknet:

Trockendauer	Gefundene Fettsäuremenge in % des Fettes	
	I.	II.
1/2 Std. . . . .	96,96	96,42
2 „ . . . . .	94,91	95,30
3 „ . . . . .	94,30	94,70
4 „ . . . . .	93,54	93,91
5 „ . . . . .	93,51	93,89

Versuche ergaben ferner, daß die Wägung der Fettsäuren als Natriumsalze gegenüber der Wägung als Kaliumsalze keinen Vorteil bietet.

**Wägung der Fettsäuren als Kalksalze.** K. Braun<sup>7)</sup> empfiehlt speziell für Cocosfett, Palmöl und Palmkernfett eine Methode der Fettsäurebestimmung, nach welcher die fettsauren Alkalien durch Umsetzung mit Chlorcalcium in die Kalksalze übergeführt und als solche zur Wägung gebracht werden. Verf. verfährt in der Weise, daß er 0,5 bis 1 g Fett mit methylalkoholischer Kalilauge verseift, den Alkohol verjagt, die Seife in etwa 50 ccm Wasser löst, unter Zusatz von Phenolphthalein mit Salzsäure neutralisiert und mit Calciumchloridlösung bei einer Temperatur von ca. 50° fällt. Die ausgeschiedene Kalkseife wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. Nach dem Wägen wird verascht. Aus dem Gewichte des fettsauren Kalkes, sowie der aus Calciumoxyd bestehenden Asche, oder ihrem Neutralisationswerte berechnet man den Fettsäuregehalt.

Wir hatten gegen diese Methode von vornherein unsere Bedenken, da es bekannt ist, daß die Calciumsalze der niederen Fettsäuren in Wasser nicht unlöslich sind. Die von uns erhaltenen Resultate bestätigten dies. Wir fanden bei vier Bestimmungen für unser Cocosfett folgenden Fettsäuregehalt:

88,38%, 87,97%, 88,63%, 87,97%.

Dies sind ganz beträchtliche Differenzen gegenüber dem theoretischen Werte von 94,2%.

Um einwandfrei nachzuweisen, daß dieser Fehler in der Tat auf die teilweise Wasserlöslichkeit der Cocos-Kalkseife zurückzuführen ist, behandelten wir 10 g Cocosfett in der von Braun angegebenen Weise. Die 500 ccm betragende neutralisierte Seifenlösung wurde mit Calciumchloridlösung gefällt, und der Niederschlag auf einen Filter mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Filtrat + Waschwässer (ca. 2 l) wurden mit etwas Kalilauge versetzt, auf ca. 100 ccm eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene ätherische Ausschüttung wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol gemischt und mit 1/1-n. Kalilauge titriert. Der Verbrauch betrug 5,6 ccm = 314,5 mg KOH.

<sup>6)</sup> Die verwendeten Philippsbecher von 300 ccm Inhalt müssen in demselben allerdings liegend getrocknet werden.

<sup>7)</sup> Seifenfabrikant 1906, Nr. 6; VI. Congresso intern. di Chimica applicata, Roma 1906.

Die so erhaltene Seifenlösung wurde eingedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Das Gewicht der getrockneten Kaliseife betrug 0,9750 g, woraus sich unter Zugrundelegung des durch die Titration bekannten KOH-Gehaltes eine Fettsäuremenge von 0,7613 g berechnet. Es war mithin durch die Löslichkeit der fettsauren Kalksalze ein Verlust von 7,61% Fettsäuren eingetreten.

Die Braun'sche Methode ist daher für Cocosseifen nicht geeignet.

**Volumetrische Methoden.** Unter dem Begriffe: „Volumetrische Methoden“, verstehen wir solche, bei denen das Volumen der abgeschiedenen Fettsäuren zur Messung gelangt. Übergehen wollen wir diejenigen, in der Literatur gleichfalls als „volumetrische“ oder „maßanalytische“ bezeichneten

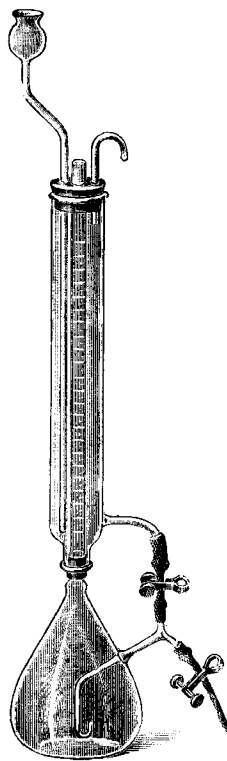


Fig. 2.

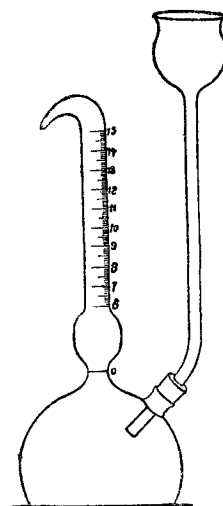


Fig. 3.

Methoden, welche auf einer Titration der Seifenlösung mit Kalk- oder Bariumsalzen beruhen<sup>8)</sup>; sie können, selbst die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes der betreffenden Fettsäuren vorausgesetzt, einen Anspruch auf Exaktheit nicht machen.

Die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“<sup>9)</sup> beschreiben ein der Butyrometrie nachgebildetes Zentrifugierverfahren, von welchem sie jedoch selbst sagen, daß es als eine Universalmethode nicht bezeichnet werden könne, da es nur die Betriebskontrolle von genau bekannten Seifen ermöglicht. Dieses Verfahren hat mithin für uns kein Interesse. Dagegen erschienen uns diejenigen Methoden der Nachprüfung wert, welche unter Zu-

<sup>8)</sup> Benedikt-Ulzer, 5. Aufl., S. 348—349.

<sup>9)</sup> Seifensiederztg. 1907, 487.

grundelegung des von Buchner<sup>10)</sup> angegebenen primitiven Verfahrens ausgearbeitet sind. Buchner zersetzt die Lösung der abgewogenen Seife in einem Kolben, dessen langer Hals graduirt ist. Die klar geschmolzenen Fettsäuren werden durch Zugabe von heißem Wasser in den Hals des Kolbens gedrängt, wo ihr Volumen abgelesen wird. Zur Umrechnung des Volumens auf das Gewicht dient ein Faktor, der dem mittleren spez. Gew. der gewöhnlichen Fettsäuren entsprechen soll.

Als Vervollkommnung des Buchnerschen Kolbens kann ein von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“ (Fig. 2)<sup>11)</sup> und ein von Lüring<sup>12)</sup> (Fig. 3) beschriebener Apparat gelten.

Der Apparat der Vereinigten Fabriken wird in der Weise gehandhabt, daß man die Seifenlösung in den Kolben mit Säure zersetzt und die klar geschmolzenen Fettsäuren durch Zuließenlassen von heißem Wasser (durch den glockenförmigen Trichter unter entsprechender Handhabung der Quetschhähne) in das graduirte Rohr drückt. Der Mantel dient zur Aufnahme von heißem Wasser, um die Fettsäuren auf gleichmäßiger Temperatur erhalten zu können. Nachdem ihr Volumen abgelesen ist, ermittelt man das spez. Gew. der Fettsäuren, indem man sie in dem graduirten Rohr mittels eines kleinen Aräometers spindelt.

Dieser Apparat ist zwar recht sinnreich erdacht, doch zeichnet sich seine Konstruktion nicht gerade durch Einfachheit aus; er scheint sich auch nicht eingebürgert zu haben, denn wir konnten im Handel wohl den Apparat selbst, trotz vieler Bemühungen aber nicht das dazu gehörige Aräometer erhalten.

Bei weitem einfacher und handlicher ist der Lüringsche Apparat. Er besteht aus dem Zersetzungskolben mit graduirtem Hals und seitlichem Stutzen nebst Trichterrohr. Die Handhabung ist ohne weiteres verständlich. Da dieser Apparat keinen Heizmantel besitzt, muß das Meßrohr durch Einstellen in heißes Wasser erwärmt werden. Er ist in erster Linie für die Betriebskontrolle bestimmt. Zu diesem Zwecke ist ihm eine Tabelle beigegeben, welche die hauptsächlich für die Seifenfabrikation in Betracht kommenden Fette oder Fettgemische berücksichtigt, und mittels deren das bei 99° abgelesene Volumen auf Gewicht umgerechnet wird. Das spez. Gew. von Fettsäuren unbekannter Zusammensetzung wird bei 100° in einem Pyknometer bestimmt, zu dessen bequemer Füllung der Schnabel des Kolbenhalses dient. Diese Bestimmung des spez. Gew. stellt natürlich eine wesentliche Komplikation dar, sie kann zudem bei der Kleinheit der zu verwendenden Pyknometer (5 bis 10 ccm) bei einer Versuchstemperatur von 100°

nicht allzu genau sein. Es lag uns jedoch zunächst daran, festzustellen, ob diese Methode im Prinzip einwandfreie Resultate liefert. Wenn dies der Fall wäre, würde sich bei einer geringen Abänderung des Apparates die Verwendung des Pyknometers voraussichtlich durch Benutzung eines Aräometers umgehen lassen.

Wir erhielten nach dem Lüringschen Verfahren folgende Resultate:

Angewandte Fettmenge g	Bei 99—100° abgelesenes Fettsäure-Volumen ccm	Das abgelesene Volumen entspricht unter Zugrundelegung des spez. Gew. 0,840 (nach Lüring)		Das abgelesene Volumen entspricht unter Zugrundelegung des spez. Gew. 0,8864 (nach Benedikt-Ulzer)	
		Fettsäuren g	Fettsäuren Gew.-Proz.	Fettsäuren g	Fettsäuren Gew.-Proz.
10	11,2	9,41	94,1	9,36	93,6
5	5,7	4,79	95,8	4,76	95,2
10	11,3	9,49	94,9	9,44	94,4
10	11,3	9,49	94,9	9,44	94,4
10	11,25	9,45	94,5	9,40	94,0
10	11,20	9,41	94,1	9,36	93,6
10	11,30	9,49	94,9	9,44	94,4

Wie diese Tabelle zeigt, sind die mit 10 g Fett erhaltenen Resultate recht befriedigende. Man kann auf Grund derselben die Lüringsche Methode ohne weiteres als für die Betriebskontrolle von reinen Cocosseifen brauchbar erklären.

Für exakte Bestimmungen möchten wir sie jedoch nicht gelten lassen, da die richtigen Resultate auf Grund von Kompensationsfehlern zustande kommen. Die Fettsäuren enthalten einerseits bei 100° Wasser gelöst, andererseits löst sich ein, wenn auch kleiner Teil der Fettsäuren in der wässrigen Flüssigkeit. Aus 100 g in ganz analoger Weise wie bei dem Lüringschen Verfahren abgeschiedener, bei 100° klarer Fettsäuren wurden durch Destillation mit Toluol 1,1 ccm Wasser erhalten. Das spez. Gew. der (wasserhaltigen) Fettsäuren fanden wir zu 0,8423—0,8431.

## II. Versuche mit Leinöl.

Von den zur Seifenfabrikation Verwendung findenden Fetten enthält außer dem Cocosfett und dem ihm nahe verwandten Palmkernfett keines nennenswerte Mengen bei 100° flüchtiger Fettsäuren. Wohl aber muß bei Fetten, welche reichlich ungesättigte Fettsäuren enthalten, mit der Möglichkeit einer Oxydation der letzteren und daraus sich ergebender Gewichtszunahme während des Trocknens gerechnet werden. Derartige Fette sind das Leinöl mit sehr hohem Gehalt an stark ungesättigten Säuren und die an Ölsäure reichen Fette. Wir wollen uns hier zunächst mit dem Leinöl befassen.

Das verwendete Leinöl besaß die Verseifungszahl 194,4, Säurezahl 2,8, woraus sich ein Fettsäuregehalt von 95,68% berechnet.

**Wachskuchenmethode.** Zur Anwendung gelangten je 15 g Öl und 10 g Paraffin:

<sup>10)</sup> Dinglers Polyt. Journ. **159**, 183; Benedikt-Ulzer, 5. Aufl., S. 347.

<sup>11)</sup> Seifensiederztg. 1907. 489.

<sup>12)</sup> Seifenfabrikant 1907, 53.

	a		b	
	Gewicht des Kuchens	Fettsäuren in Proz. des Fettes	Gewicht des Kuchens	Fettsäuren in Proz. des Fettes
Kuchen nur mit Eließpapier abgetrocknet . . . . .	24,4790	96,53	24,5780	97,19
24 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet	24,4750	96,50	24,5700	97,13
4 Stunden im Glycerintrockenschrank (105°) getrocknet	24,4150	96,10	24,4450	96,30
Noch 2 Stunden bei 105° getrocknet . . . . .	24,4190	96,13	24,4480	96,32

Wie man aus den Zahlen der Tabelle sieht, gibt die Wachskuchenmethode für Leinöl befriedigende Resultate, wenn der Kuchen durch Erhitzen im Trockenschrank von den letzten Resten eingeschlossenen oder gelösten Wassers befreit wird. Trotzdem können wir die Wachskuchenmethode nicht unbedingt als allgemein anwendbar empfehlen, da ein richtiges Ergebnis häufig von Zufälligkeiten abhängt. Trotz sorgfältigen Arbeitens kann es vorkommen, daß die Resultate um einige Prozente zu niedrig ausfallen. Zweckmäßig benutzt man die Wachskuchenmethode nur für Betriebskontrollen.

**Hehner'sche Methode.** Die aus 5 g Leinöl hergestellte Seife wurde in Wasser gelöst und mit Säure zersetzt; die Fettsäuren wurden in bekannter Weise nach H e h n e r bestimmt.

#### Ergebnisse:

	Gefund. Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes		
	a	b	c
Nach zweistünd. Trocknen	95,66	95,59	95,20
Nach dreistünd. Trocknen	—	95,58	95,33

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die H e h n e r'sche Methode für Leinöl brauchbar ist. Selbst bei dreistündigem Trocknen tritt keine nennenswerte Gewichtszunahme der Fettsäuren infolge von Oxydation ein. Voraussetzung ist hierbei, daß das Trocknen in kleinen zylindrischen Wägegläsern geschieht, in welchen die Fettsäuren der Luft nur eine geringe Angriffsfläche bieten.

**Ausschüttlungsmethode.** Die Arbeitsweise war die gleiche wie beim Cocosfett. Als Gefäße zur Aufnahme und zum Trocknen der Fettsäuren verwendeten wir nur Philippsbecher von 300 ccm Inhalt.

#### Fettsäuren bei 105° getrocknet:

Trockendauer	Gefundener Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	
	a	b
1/2 Std. . . . .	98,44	97,12
1 „ . . . . .	96,40	95,42
1 1/2 „ . . . . .	96,60	95,20
2 „ . . . . .	97,02	95,57
3 „ . . . . .	97,20	95,94
4 „ . . . . .	97,65	96,32

Es läßt sich mithin bei 105° keine Gewichtskonstanz erzielen, vielmehr findet nach dem völligen Entweichen des Äthers eine regelmäßige Gewichtszunahme statt. Die Oxydation der Fettsäuren ist demnach im Philippsbecher bei weitem beträchtlicher als im Wägegläschen (siehe oben unter „H e h n e r'sche Methode“), was sich aus der größeren Angriffsfläche, welche der Luft dargeboten wird, erklärt. Die Verwendung von Wägegläsern oder ähnlichen kleinen Gefäßen zum Eindampfen der Äther-Fettsäurelösung verbietet sich aus praktischen Gründen.

S p a e t h<sup>13)</sup> und andere haben empfohlen, die Leinölfettsäuren im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrom zu trocknen, um eine Oxydation hintanzuhalten. Wir haben Versuche angestellt, bei denen wir die Fettsäuren im Kohlensäurestrom trockneten. Kohlensäure bietet den Vorzug, daß sie

nicht zu Explosionen Veranlassung geben kann und daher eine einfachere Apparatur beansprucht.

Durch eine geeignete Öffnung des Trockenschrankes wird mittels eines Stopfens ein Glasrohr eingeführt, welches mit einem Kohlensäureentwickler in Verbindung steht. Das Rohr reicht in den die Fettsäuren enthaltenden Philippsbecher hinein und endet etwa 1 cm oberhalb des Bodens des letzteren. Zweckmäßig verwendet man ein innerhalb des Trockenschrankes gegabeltes Rohr, um mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen zu können. Die Kohlensäure wird mit Schwefelsäure gewaschen, der Wasser- (oder Glycerin-) Trockenschrank hat eine Temperatur von 99—105°.

Die so erhaltenen Resultate genügen, wie die nachstehenden Zahlen zeigen, den praktischen Anforderungen.

#### Fettsäuren bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet:

Trockendauer	Gefundener Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	
	a	b
1/2 Std. . . . .	98,53	95,93
1 „ . . . . .	96,57	—
2 „ . . . . .	95,21	95,87
3 „ . . . . .	95,21	95,79
4 „ . . . . .	95,21	95,79

H e f e l m a n n und S t e i n e r (l. c.) halten den Umweg, die Fettsäuren in einem indifferenten Gasstrom zu trocknen, für entbehrlich, wenn man nach S a u p e s Vorschrift auf dem Wassertrockenschrank bei 55° trocknet. Nach unseren Beobachtungen trifft dies jedoch nicht zu, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

#### Fettsäuren auf dem Trockenschrank bei ca. 55° getrocknet:

Trockendauer	Gefundener Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	
	a	b
1/2 Std. . . . .	98,01	—
1 „ . . . . .	96,40	—
1 1/2 „ . . . . .	95,80	—
2 „ . . . . .	96,40	95,44
3 „ . . . . .	96,96	—
4 „ . . . . .	97,37	95,77
8 „ . . . . .	—	96,90
10 „ . . . . .	—	97,38

**Wägung der Fettsäuren als Kaliumsalze.** (Arbeitsweise, wie beim Cocosfett beschrieben.) Die Kaliumsalze wurden bei 105° im Glycerintrockenschrank getrocknet.

Trockendauer	Gefundener Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	
	a	b
1 Std. . . . .	98,81	98,22
2 „ . . . . .	—	—
4 „ . . . . .	—	97,56
6 „ . . . . .	97,05	97,56
8 „ . . . . .	97,19	—
10 „ . . . . .	97,19	—
12 „ . . . . .	97,21	98,01

Diese Methode gibt demnach für Leinöl keine zutreffenden Resultate.

<sup>13)</sup> Siehe H e f e l m a n n und S t e i n e r (l. c.)



**Wägung der Fettsäuren als Kalksalze.**

	a	b
Angewandte Ölmenge. . . . .	1,0000	1,0000
Gefund. fett. Kalk . . . . .	1,0552	1,0648
Nach dem Veraschen Calciumoxyd	0,1002	0,1044
Entsprechend Fettsäuregehalt . .	98,61%	99,40%

Es werden mithin zu hohe Werte gefunden.

**Volumetrische Methode.** Bei Verwendung von 10 g wurden im Lüring'schen Apparat abgelesen:

a	b	c	d
11,4 ccm	11,0 ccm	11,2 ccm	10,9 ccm

Hieraus berechnet sich unter Zugrundelegung des spez. Gew. 0,8612 (siehe Benedikt-Ulzer und die Lüring'sche Tabelle) ein Prozentgehalt an Fettsäuren von

a	b	c	d
98,18%	94,74%	96,45%	93,87%

Auch diese Methode gibt mithin für Leinöl keine zuverlässigen Resultate.

**III. Versuche mit Olivenöl und Talg.**

Als Vertreter ölsäurereicher Fette wählten wir Olivenöl, als Vertreter derjenigen Fette, welche neben ziemlich viel Ölsäure auch reichlich hochmolekulare, gesättigte Fettsäuren enthalten, Rindertalg.

**Olivenöl:**

Verseifungszahl . . . . .	190,2
Säurezahl . . . . .	3,2
Berechneter Fettsäuregehalt . . . . .	95,78%

**Talg:**

Verseifungszahl . . . . .	194,4
Säurezahl . . . . .	0,9
Berechneter Fettsäuregehalt . . . . .	95,63%

**Wachskuchenmethode.** Verwendet wurden je 15 g Fett. Dem Olivenöl wurden je 10 g Paraffin zugesetzt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

**Olivenöl.**

	a		b		c		d		e	
	Gewicht des Kuchens	Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	Gewicht des Kuchens	Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	Gewicht des Kuchens	Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	Gewicht des Kuchens	Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes	Gewicht des Kuchens	Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes
	g		g		g		g		g	
Kuchen nur mit Fließpapier abgetrocknet . . . .	24,4090	96,06	24,4895	96,66	—	—	—	—	—	—
24 Stunden im Exsiccator über H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> getrocknet . . . .	24,4050	96,03	24,4825	96,55	24,6240	97,49	24,5980	97,32	24,5860	97,24
4 Stunden im Glycerintrockenschrank bei 105° getrockn.	24,3405	95,60	24,2850	95,23	—	—	—	—	—	—
				Talg						
Kuchen nur mit Fließpapier abgetrocknet . . . .	14,5100	96,74	14,6160	97,43	—	—	—	—	—	—
24 Stunden im Exsiccator über H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> getrocknet . . . .	14,5050	96,70	14,6100	97,40	14,5928	97,26	14,5606	97,11	14,5580	97,05
4 Stunden im Glycerintrockenschrank bei 105° getrockn.	14,2650	95,10	14,3050	95,33	—	—	—	—	—	—

Für die Beurteilung der Wachskuchenmethode in ihrer Anwendung auf Olivenöl, Talg usw. gilt das beim Leinöl Gesagte.

**Hehnersche Methode.** Unter Verwendung von je 5 g Fett wurden gefunden für

Olivenöl	95,14% Fettsäuren
Talg	95,32% Fettsäuren.

Gewogen wurde nach 2 und nach 3 Stdn., es war alsdann Gewichtskonstanz erreicht. Die erhaltenen Werte genügen den praktischen Anforderungen.

**Ausschüttlungsmethode.** Es wurde unter Verwendung von je 5 g Fett wie beim Cocosfett verfahren. Als Gefäße zur Aufnahme und zum Trocknen der Fettsäuren dienten auch hier Philippsbecher von 300 ccm Inhalt. Das Trocknen wurde im Glycerintrockenschrank bei 105° vorgenommen:

Trockendauer	Gefundener Fettsäuregehalt in Proz. des Fettes			
	Olivenöl		Talg	
	a	b	a	b
1 Std. . . . .	96,20	97,56	96,26	96,27
2 „ . . . . .	96,16	96,00	95,34	95,43
3 „ . . . . .	96,16	96,00	95,34	95,43

Die Methode liefert mithin gute Resultate.

**Wägung der Fettsäuren als Salze.** Da die Wägung der freien Fettsäuren befriedigende Ergebnisse lieferte, sahen wir von einer Bestimmung derselben als Kaliumsalze ab. Dagegen erschien es uns aus theoretischen Gründen interessant, festzustellen, ob die Wägung als Kalksalze bei diesen Fetten zum Ziele führt.

Wie die folgenden Zahlen zeigen, wurden beim Olivenöl annähernd richtige Werte gefunden;

dagegen waren beim Talg die Resultate bei weitem zu hoch:

Angewandte	Olivenöl		Talg	
	a	b	a	b
Fettmenge .	1,0000 g	1,0000 g	1,0000 g	1,0000 g
Gef. fettsaurer Kalk . . .	1,0334 g	1,0408 g	1,1084 g	1,1037 g
Calciumoxyd .	0,1028 g	0,1068 g	0,1150 g	0,1178 g
Gef. Fettsäuregehalt . . .	96,18%	96,64%	102,83%	102,17%

**Volumetrische Methoden.** Talg kann wegen des hohen Erstarrungspunktes seiner Fettsäuren nicht im Lüringschen Apparat untersucht werden.

Olivenöl lieferte Werte, die sich nicht allzu weit von der Wahrheit entfernten, immerhin ergaben sich Abweichungen bis zu 1,5%.

Es wurden bei Verwendung von 10 g Öl abgelesen:

a	b	c
11,2 ccm	11,25 ccm	11,4 ccm

Hieraus berechnet sich unter Zugrundelegung des spez. Gew. 0,8430 ein Prozentgehalt an Fettsäuren von

a	b	c
94,3%	94,7%	96,1%.

Als Betriebskontrolle mag diese Methode mithin bei Olivenöl- u. a. Seifen ihren Zweck vielleicht erfüllen.

#### Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Cocos- und Palmkernfettseifen kann in exakter Weise nur durch Wägung der Fettsäuren als Alkalisalze geschehen.

Für Betriebskontrollen ist der Lüringsche Apparat verwendbar. Alle übrigen bekannten Methoden liefern falsche Ergebnisse.

2. Leinölfettsäuren können nach dem Hehnerschen Verfahren bestimmt werden. Gleichfalls gute Ergebnisse liefert das Ausschüttlungsverfahren, wenn man die Fettsäuren im Kohlensäurestrom trocknet. Die Wachskuchenmethode ist brauchbar, wird jedoch zweckmäßig nur für Betriebskontrollen usw. verwendet.

Die Alkalisalze der Fettsäuren erleiden gleich den freien Fettsäuren beim Trocknen unter Luftzutritt eine Gewichtszunahme.

Die Bestimmung in Form der Kalksalze liefert ebenso wie die Lüringsche Methode unzutreffende Resultate.

3. Olivenöl-, Talgfettsäuren und verwandte Fettsäuregemische lassen sich sowohl nach dem Hehnerschen Verfahren als auch nach der Ausschüttlungsmethode bestimmen. Die Fettsäuren können bei Luftzutritt getrocknet werden.

Die Wachskuchenmethode ist brauchbar, wird jedoch zweckmäßig nur zur Betriebskontrolle usw. verwendet.

Die Bestimmung als Kalksalze liefert für Talg unzutreffende, für Olivenöl annähernde Werte.

Das volumetrische Verfahren (Lüringscher Apparat) ist für Fette mit

hohem Erstarrungspunkt (Talg) nicht verwendbar, für Olivenöl liefert es annähernde Werte und ist daher für Betriebskontrollen usw. verwendbar.

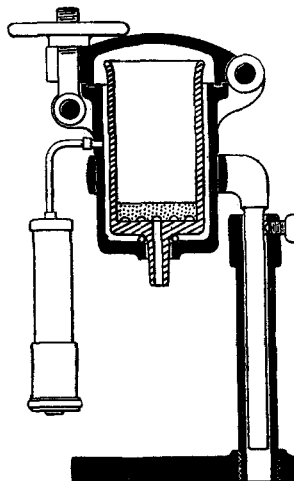
## Laboratoriums-Druckfilter.

Von S. BORNETT-Köln.

(Eingeg. d. 14./1. 1909.)

Der Mangel an einem für präparatives Arbeiten geeigneten Laboratoriumsdruckfilter macht sich besonders bemerkbar bei schwer zu filtrierenden Lösungen, sowie bei der Filtration heißer gesättigter Laugen und von alkohol- oder ätherhaltigen Lösungen, deren Filtration mittels Nutschen nicht ohne teilweise Verdampfung des Lösungsmittels ausführbar ist.

Für solche Zwecke eignen sich die der Firma S. Bornett & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh., gesetzlich geschützten Laboratoriumsdruckfilter, die bei



sehr bequemer Handhabung den Vorteil bieten, daß sie die Verwendung eines im Laboratorium noch viel zu wenig benutzten Filtermaterials, nämlich der säure- und alkalienbeständigen, porösen Filtersteinplatten ermöglichen. Diese finden im Großbetriebe bereits allgemeine Verwendung, da sie jahrelang benutzt werden können, ohne einer Reinigung zu bedürfen.

Ein solches Laboratoriumsfilter ist in der obestehenden Figur gezeigt. Es besteht aus einem Außengehäuse aus Bronze mit einem Steinzeugeinsatz, auf dessen Boden eine poröse Filtersteinplatte lagert. Dieser Steinzeugeinsatz wird mit dem Filtergute gefüllt, das Filter geschlossen und komprimierte Luft einer kleinen Handpumpe eingeführt. Der Steinzeugeinsatz ist ganz von komprimierter Luft umgeben, so daßer keinem einseitigen Drucke ausgesetzt ist. Am Ablaufröhrchen ist ein Kautschukring aufgezogen, auf dem der Steinzeugeinsatz aufsitzt. Auf diese Weise wird die Abdichtung um den Auslauf selbsttätig bewirkt, so daß der Steinzeugeinsatz ohne weiteres herausgenommen und wieder eingesetzt werden kann. Der