

Es hätten damals, ohne den Vorwurf der Klageänderung zu rechtfertigen, auch andere druckschriftliche Veröffentlichungen herangezogen werden können. Nachdem aber der Vorprozeß rechtskräftig entschieden war, handelte es sich nunmehr bei dem Vorbringen jener druckschriftlichen Veröffentlichungen um eine Identität des Klagegrundes, dem der Einwand der rechtskräftig entschiedenen Sache gegenübersteht. Daran wird auch nichts geändert durch den vom Kammergericht angeführten Umstand, daß eine Löschungsklage von jedem beliebigen anderen auf jene neuerlich vorgebrachten druckschriftlichen Veröffentlichungen gestützt werden kann. (S. 247 f.)

23. Entscheidung des I. Zivilsenats vom 17.3. 1913, betreffend die Berechnung des Wertes des Streitgegenstandes bei der Verletzungs- und Löschungsklage. (Siehe Näheres im Original, S. 310 f.)

(Fortsetzung folgt.)

## Über die Verbindungen des Calciums und Magnesiums mit höheren Fettsäuren.

Von JULIUS ZINK und RICHARD LIERE.

Aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Bremen.  
Leitung: Obermedizinalrat Prof. Dr. Tjaden.

(Eingeg. 12.2. 1915.)

Vor einiger Zeit hat W. Haupt in der Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 535 [1914] eine Arbeit: „Untersuchungen über Verbindungen des Calciums und Magnesiums mit höheren Fettsäuren“, veröffentlicht.

Haupt kommt zu dem Ergebnis, „daß Calciumchlorid auf die Entstehung unlöslicher Fettseifen erheblich stärker einwirkt als Magnesiumchlorid. Besonders wichtig sei hierbei die Tatsache, daß bereits geringe Mengen Natriumchlorid genügen, um die Magnesiumseife zu lösen. Wenn daher die Chlorkaliumfabriken mit dem Magnesiumchlorid eine geringe Menge Natriumchlorid in die Flüsse ableiten, so könnte von einer Schädigung der Seifenindustrie beim Gebrauch eines solchen Wassers kaum die Rede sein.“

Bei Durchsicht der Hauptischen Befunde fiel es uns sogleich auf, daß die angewandten Calcium- und Magnesiumsalze sich hinsichtlich ihres Bindungsvermögens gegenüber den höheren Fettsäuren so außerordentlich verschieden verhalten.

Nach den Hauptischen Untersuchungen machten 100,0 g Seifentrockensubstanz (Sapo medicatus) unlöslich:

6,08 g Mg in Form von Magnesiumchlorid angewendet, 1,25 g Ca in Form von Calciumchlorid angewendet, 8,58 g Ca in Form von Calciumbicarbonat angewendet.

Sapo medicatus D. A.-B. V ist eine alkalifreie, aus gleichen Teilen Schweineschmalz und Olivenöl bereitete Natriumseife. Das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren des Olivenöls und des Schweineschmalzes liegt sehr nahe der Zahl 280. Die Bildung der Calcium- und Magnesiumseifen erfolgt nach folgender Gleichung: 2 Mol. fettsaures Natron +  $MgCl_2$  [oder  $MgSO_4$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ ] oder  $CaCl_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $Ca(HCO_3)_2$ ] = fettsaures Mg bzw. Ca + 2 NaCl (bzw. das der angewandten Verbindung entsprechende Natriumsalz).

Es folgt daraus, daß gleiche Mengen Magnesium oder Calcium durch eine bestimmte Menge Seife unlöslich gemacht werden, daß es also auf die Anionen, mit denen Calcium oder Magnesium verbunden sind, eigentlich nicht ankommen sollte.

Dieses geht auch aus der Bestimmung der Härte des Wassers mittels Seifenlösung hervor. Zink und Hollandt<sup>1)</sup> erhielten nämlich bei der Titerstellung mit der Blacherischen Palmitinseifenlösung mit den verschiedenen Calcium- und Magnesiumsalzen stets übereinstimmende Werte.

Berechnet man unter Annahme eines Fettsäurenmolekulargewichts von 280 die Anzahl Gramme Magnesium und Calcium, die theoretisch als Seifen ausgeschieden werden können, so ergibt sich, daß 100 g Natriumseife (Molekulargewicht 302) 4,026 g Magnesium oder 6,634 g Calcium unlöslich machen können oder 100 g Magnesium kön-

nen 2484,0 g dieser Natriumseife und 100 g Calcium 1507 g dieser Natriumseife in die Calcium- bzw. Magnesiumseife überführen. Die Hauptischen Untersuchungen ergaben dagegen ein wesentlich anderes Resultat.

Wir nahmen daher Veranlassung, die vorliegenden Fragen einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Bei Ausführung unserer Versuche hielten wir uns im allgemeinen an die Hauptische Arbeitsweise, haben uns jedoch hinsichtlich der Mengenverhältnisse im Interesse der größeren Genauigkeit kleine Änderungen erlaubt. Da ferner die Lösungen der fettsauren Alkaliseifen bei Zimmertemperatur mitunter stark trübe waren, so nahmen wir die Fällung zeitweilig auch in der Wärme vor. Beim Arbeiten mit den Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums haben wir selbstverständlich die Lösungen nicht aufgekocht, sondern die Umsetzungen möglichst bei Zimmertemperatur vorgenommen, um einer Zersetzung der Bicarbonate vorzubeugen. Unsere Befunde mit Sapo medicatus ergaben folgendes:

Tabelle 1.

100 g Seifentrockensubstanz machen unlöslich:

Gramm Mg bzw. Ca		Angewandt in Form von
Kalt gefällt	Kalt gefällt und aufgekocht	
5,98	—	$Ca(HCO_3)_2$
5,88	6,05	$CaCl_2$
6,26	6,11	$CaSO_4$
3,71	—	$Mg(HCO_3)_2$
3,45	3,61	$MgCl_2$
3,68	3,78	$MgSO_4$
6,00 <sup>2)</sup>	—	$CaCl_2 + MgSO_4$

Die erhaltenen Werte stimmen annähernd mit den aus der chemischen Umsetzung berechneten überein. Sie weichen jedoch erheblich von den Hauptischen Befunden ab, die theoretisch ganz unmöglich erscheinen.

Für die Prüfung der fettsauren Salze im besonderen verwendeten wir durchweg die Kahlbaumschen Präparate von verschiedener Reinheit. Die Ausführung geschah folgendermaßen:

0,5 g Seife wurden in 100 ccm Wasser gelöst und nach eventueller Zugabe von Natriumchlorid in die siedend heiße Flüssigkeit eine Magnesiumchlorid- oder Calciumchloridlösung hineingegeben, die Fällung 10 Minuten im Sieden erhalten und entweder heiß bei etwa 70° oder nach dem Erkalten filtriert. Durch Nachwaschen mit Wasser von Zimmertemperatur wurde das Volumen der Lösung auf 250 ccm gebracht, und das Calcium als Oxyd, das Magnesium als Pyrophosphat gewogen. Über die erhaltenen Werte geben die Tabellen 2, 3 und 4 Aufschluß. Wir haben die Analysenbefunde mit angegeben, um die Nachrechnung zu ermöglichen.

Auch diese Befunde decken sich mit den eingangs erwähnten mit Sapo medicatus erhaltenen Ergebnissen vollkommen. Gegenüber den Hauptischen Angaben zeigen sich jedoch wiederum erhebliche Unterschiede, wie aus der Gegenüberstellung der beiden Werte ersichtlich ist.

Zunächst sei darauf hingewiesen, daß die in den Tabellen 1—6 angegebenen Prozentzahlen nur relative und keine absoluten sind, da wir weder eine Reinheits- noch eine Gehaltsbestimmung der Sapo medicatus und der Kahlbaumschen Präparate ausgeführt haben. Die auf Fettsäuren umgerechneten Werte werden wir in einer zweiten Arbeit bringen.

Der Zusatz von Natriumchlorid in geringer Menge beeinflußte bei den in den Tabellen 2, 3 und 4 angegebenen Versuchen die Resultate nicht wesentlich. Dagegen war bei den von uns gesondert ausgeführten Löslichkeitsversuchen mit den Calcium- und Magnesiumseifen der Palmitin-Olein- und Stearinäure (deren Zusammensetzung aus Tabelle 7 ersichtlich ist) die lösende Wirkung des Natriumchlorids deutlich zu erkennen, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

<sup>2)</sup> Magnesiumseife wurde nicht abgeschieden, da  $CaCl_2$  im Überschuss vorhanden war.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 27, I, 437 [1914].

Tabelle 2. Stearinsäureverbindungen.

Bezeichnung der Natriumseife	NaCl-Zusatz in g	Fällungsmittel ccm	Gefunden im Filtrat mg	100 g der Natriumseife machen unlöslich g	Mg oder Ca der Theorie %	Bemerkungen
1. Stearinsaures Natrium, kfl.	—	20 MgCl <sub>2</sub>	27,8 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,65 Mg	92,04	heiß filtriert
2. do.	—	20 MgCl <sub>2</sub>	26,3 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,72 Mg	93,7	nach dem Erkalten filtriert
3. do.	0,025	20 MgCl <sub>2</sub>	28,9 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,60 Mg	90,83	heiß filtriert
4. do.	0,025	20 MgCl <sub>2</sub>	28,1 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,64 Mg	91,68	nach dem Erkalten filtriert
5. do.	—	20 CaCl <sub>2</sub>	10,7 CaO	5,87 Ca	89,80	heiß filtriert
6. do.	—	20 CaCl <sub>2</sub>	12,2 CaO	5,66 Ca	86,53	nach dem Erkalten filtriert
7. do.	0,025	20 CaCl <sub>2</sub>	a = 12,6 CaO b = 11,8 CaO	5,60 Ca 5,71 Ca	85,64 } 86,53 87,41 }	heiß filtriert
8. do.	0,025	20 CaCl <sub>2</sub>	10,7 CaO	5,87 Ca	89,80	nach dem Erkalten filtriert
9. Stearinsaures Natrium	—	20 MgCl <sub>2</sub>	22,6 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,88 Mg	97,73	nach dem Erkalten filtriert
10. do.	0,05	20 MgCl <sub>2</sub>	22,8 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,87 Mg	97,53	heiß filtriert
11. do.	—	20 CaCl <sub>2</sub>	7,4 CaO	6,34 Ca	97,01	nach dem Erkalten filtriert
12. do.	0,05	20 CaCl <sub>2</sub>	7,6 CaO	6,31 Ca	96,59	heiß filtriert
13. do.	—	30 Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	41,7 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,84 Mg	96,82	bei etwa 70° mit Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> gefällt, nach dem Erkalten filtriert
14. do.	0,1	30 Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	42,5 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,81 Mg	95,96	bei etwa 70° mit Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> gefällt, heiß filtriert
15. do.		100 Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19,6 CaO	6,73 Ca	102,9	0,3 g stearinsaures Natrium in 50 ccm warmem Wasser gelöst, 100 ccm Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung zugegeben, nach dem Erkalten filtriert

## Fällungsmittel:

1. Eine Lösung von ca. 1% MgCl<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O, 20 ccm dieser Lösung = 0,1114 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 24,34 mg Mg  
 2. Eine Lösung von ca. 1% CaCl<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O, 20 ccm dieser Lösung = 0,0518 g CaO = 37,02 mg Ca } Mittelwerte aus  
 3. Eine Lösung von Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 20 ccm dieser Lösung = 0,0864 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 18,88 mg Mg } je zwei Bestimmungen  
 4. Eine Lösung von Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100 ccm dieser Lösung = 0,0478 g CaO = 34,20 mg Ca

Bei Verwendung von reinem stearinsaurem Natrium (Versuche 9—15) beträgt die prozentuale Höchstdifferenz zwischen Calcium- und Magnesiumseifen 1,77, einerlei ob diese Verbindungen als Chloride oder Bicarbonate, ob mit oder ohne Kochsalzzusatz, ob kalt oder warm filtriert in Anwendung gebracht sind. Der Versuch 15 mit Calciumbicarbonat liefert einen etwa 6% höheren Wert, der zweifellos auf die Zersetzung des Bicarbonats durch die Wärme zurückzuführen ist. Eine Einwirkung der vorhandenen freien Kohlensäure auf die Seife hat allem Anschein nach nicht stattgefunden.

Tabelle 3. Palmitinsäureverbindungen.

Bezeichnung der Natriumseife	NaCl-Zusatz in g	Fällungsmittel ccm	Gefunden im Filtrat mg	100 g der Natriumseife machen unlöslich g	Mg oder Ca der Theorie %	Bemerkungen
1. Palmitinsaures Natrium, gerein.	—	20 MgCl <sub>2</sub>	20,7 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,96 Mg	90,71	nach dem Erkalten filtriert
2. do.	0,1	20 MgCl <sub>2</sub>	22,0 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,90 Mg	89,38	heiß filtriert
3. do.	—	20 CaCl <sub>2</sub>	6,5 CaO	6,47 Ca	89,91	nach dem Erkalten filtriert
4. do.	0,1	20 CaCl <sub>2</sub>	6,6 CaO	6,46 Ca	89,72	heiß filtriert
5. Palmitinsaures Natrium	—	20 MgCl <sub>2</sub>	17,8 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4,09 Mg	93,59	nach dem Erkalten filtriert
6. do.	0,05	20 MgCl <sub>2</sub>	17,9 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4,08 Mg	93,50	heiß filtriert
7. do.	—	20 CaCl <sub>2</sub>	4,5 CaO	6,76 Ca	93,89	nach dem Erkalten filtriert
8. do.	0,05	20 CaCl <sub>2</sub>	4,6 CaO	6,74 Ca	93,69	heiß filtriert
9. do.	—	30 Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	33,1 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4,22 Mg	96,57	bei etwa 60° gefällt und nach dem Erkalten filtriert
10. do.	0,1	30 Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	33,5 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4,20 Mg	96,16	do.
11. do.	—	100 Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,5 CaO	6,99 Ca	97,10	0,3 g palmitinsaures Natrium in 50 ccm warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten filtriert

Siehe die Bemerkungen unter Tabelle 2.

Die prozentualen Höchstdifferenzen zwischen Calcium- und Magnesiumseifen betragen bei den gleichen unter Tabelle 2 angeführten Bedingungen bei dem „gereinigten“ Natriumsalz 1,33, bei dem reinen Natriumsalz 3,60 [unter Ausschaltung der Versuche mit Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nur 0,39].

Tabelle 4. Oleinsäureverbindungen.

Bezeichnung der Natriumseife	NaCl-Zusatz in g	Fällungsmittel ccm	Gefunden im Filtrat mg	100 g der Natriumseife machen unlöslich g	Mg oder Ca der Theorie %	Bemerkungen
1. Oleinsaures Natrium, techn.	—	20 MgCl <sub>2</sub>	32,9 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,43 Mg	85,82	nach dem Erkalten filtriert
2. do.	0,1	20 MgCl <sub>2</sub>	36,3 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,31 Mg	83,02	filtriert heiß sehr schlecht und stark trübe, nach mehrmaligem Zurückgießen fast klar
3. do.	—	20 CaCl <sub>2</sub>	10,4 CaO	5,91 Ca	89,87	nach dem Erkalten filtriert
4. do.	0,1	20 CaCl <sub>2</sub>	11,1 CaO	5,81 Ca	88,35	heiß filtriert
5. Oleinsaures Natrium	—	20 MgCl <sub>2</sub>	36,4 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,27 Mg	82,02	nach dem Erkalten filtriert
6. do.	0,05	20 MgCl <sub>2</sub>	36,8 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,26 Mg	81,57	do.
7. do.	—	20 CaCl <sub>2</sub>	12,0 CaO	5,68 Ca	86,38	do.
8. do.	0,05	20 CaCl <sub>2</sub>	12,4 CaO	5,63 Ca	85,53	heiß filtriert
9. do.	—	30 Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	49,7 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,49 Mg	87,48	bei Zimmertemperatur gefällt u. nach einigem Stehen filtriert
10. do.	0,1	30 Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50,5 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,46 Mg	86,57	do.
11. do.	—	100 Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22,5 CaO	6,03 Ca	91,71	0,3 g oleinsaures Natrium in 50 ccm warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten filtriert

Siehe die Bemerkungen unter Tabelle 2.

Ein ähnliches Verhalten wie die Stearate und Palmitate zeigen auch die Oleate, doch sind die prozentualen Unterschiede zwischen Calcium- und Magnesiumseifen (bis 10,14%) schon höhere. Da der Schmelzpunkt des Magnesiumoleates bedeutend unter 100° liegt, haben wir von dem Filtrieren bei etwa 70° Abstand nehmen müssen.

Tabelle 5. Abscheidung von Magnesium durch Natriumseifen.

Bezeichnung der Natronseife	Fällungsmittel	100 g Seife machen theoretisch unlöslich g Mg	100 g Seife machen nach den Versuchen unlöslich g Mg		% der Theorie		Bemerkungen zu den Versuchen von Zink und Liere
			nach Haupt	nach Zink u. Liere	nach Haupt	nach Zink u. Liere	
1. Stearinsaures Natrium, kfl.	MgCl <sub>2</sub>	3,97	—	3,65	—	92,06	Mittel aus 4 Bestimmungen
2. Stearinsaures Natrium	MgCl <sub>2</sub>	3,97	6,15	3,87	154,9	97,63	Mittel aus 4 Bestimmungen
3. do.	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,97	—	3,82	—	96,39	Mittel aus 2 Bestimmungen
4. Palmitinsaures Natrium, gerein.	MgCl <sub>2</sub>	4,37	—	3,93	—	90,04	Mittel aus 2 Bestimmungen
5. Palmitinsaures Natrium	MgCl <sub>2</sub>	4,37	6,15	4,08	140,7	93,55	Mittel aus 2 Bestimmungen
6. do.	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,37	—	4,21	—	96,36	Mittel aus 2 Bestimmungen
7. Oleinsaures Natrium, techn.	MgCl <sub>2</sub>	3,99	—	3,37	—	84,42	Mittel aus 2 Bestimmungen
8. Oleinsaures Natrium	MgCl <sub>2</sub>	3,99	6,15	3,26	153,9	81,79	Mittel aus 2 Bestimmungen
9. do.	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,99	—	3,47	—	87,02	Mittel aus 2 Bestimmungen

Tabelle 6. Abscheidung von Calcium durch Natronseifen.

Bezeichnung der Natronseife	Fällungsmittel	100 g Seife machen theoretisch unlöslich g Ca	100 g Seife machen nach den Versuchen unlöslich g Ca		% der Theorie		Bemerkungen zu den Versuchen von Zink und Liere
			nach Haupt	nach Zink u. Liere	nach Haupt	nach Zink und Liere	
1. Stearinsaures Natrium, kfl.	CaCl <sub>2</sub>	6,54	—	5,74	—	87,84	Mittel aus 5 Bestimmungen
2. Stearinsaures Natrium	CaCl <sub>2</sub>	6,54	1,00	6,33	15,29	96,80	Mittel aus 2 Bestimmungen
3. do.	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,54	22,60	6,73	345,5	102,9	—
4. Palmitinsaures Natrium, gerein.	CaCl <sub>2</sub>	7,20	—	6,46	—	89,82	Mittel aus 2 Bestimmungen
5. Palmitinsaures Natrium	CaCl <sub>2</sub>	7,20	2,50	6,75	34,72	93,79	Mittel aus 2 Bestimmungen
6. do.	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,20	16,80	6,99	233,3	97,10	—
7. Oleinsaures Natrium, techn.	CaCl <sub>2</sub>	6,58	—	5,86	—	89,11	Mittel aus 2 Bestimmungen
8. Oleinsaures Natrium	CaCl <sub>2</sub>	6,58	6,00	5,66	91,12	85,95	Mittel aus 2 Bestimmungen
9. do.	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,58	11,83	6,03	179,6	91,71	—

Tabelle 8.

Die Ausführung der Löslichkeitsversuche geschah in folgender Weise:

Etwa 0,25 g Substanz wurden mit Wasser angieben und in eine 1,5 l fassende Flasche übergespült. Nach dem

Auffüllen zu 1 l blieb die Flasche bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln etwa 36 Stunden stehen. In 750 ccm Filtrat wurde nach dem Einengen Calcium bzw. Magnesium bestimmt.

Tabelle 7. Zusammensetzung der Calcium- und Magnesiumseifen, die zur Löslichkeitsbestimmung (Tabelle 8) verwendet sind.

Bezeichnung	An-gewandte Menge in g	mg CaO bzw. MgO	% Ca bzw. Mg	Wasser-gehalt in %	% Ca bzw. Mg in der Trockensubstanz		Bemerkungen
					gefunden	berechnet	
Kfl. Ca-Stearat <sup>3)</sup>	0,339	33,9 CaO	7,14	—	7,14	6,60	Die Wasserbestimmungen sind durch Erwärmung der Seifen auf 60—70° ausgeführt
Ca-Stearat	0,281	25,4 CaO	6,44	—	6,44	6,60	—
Gerein. Ca-Palmitat <sup>3)</sup>	0,411	39,9 CaO	6,93	—	6,93	7,28	—
Ca-Palmitat	0,301	29,8 CaO	7,05	—	7,05	7,28	—
Techn. Ca-Oleat <sup>3)</sup>	0,360	32,1 CaO	6,37	2,28	6,52	6,65	Beginnt bei 60—70° zu schmelzen.
Ca-Oleat	0,326	28,7 CaO	6,28	2,62	6,45	6,65	do.
Kfl. Mg-Stearat	0,208	13,9 MgO	4,03	6,58	4,31	4,11	—
Mg-Stearat	0,260	16,8 MgO	3,88	7,33	4,19	4,11	—
Gerein. Mg-Palmitat	0,344	23,2 MgO	4,06	7,21	4,37	4,55	—
Mg-Palmitat	0,391	26,7 MgO	4,11	7,77	4,46	4,55	—
Techn. Mg-Oleat	0,430	26,2 MgO	3,67	8,85	4,02	4,14	Beginnt bei 60—70° zu schmelzen.
Mg-Oleat	0,368	22,4 MgO	3,66	8,39	4,00	4,14	do.

Tabelle 8. Löslichkeit der Calcium- und Magnesiumstearate, -palmitate und -oleate.

Bezeichnung der Seife	NaCl-Zusatz pro Liter g	Gefunden in 750 ccm Filtrat CaO mg	Ca im Liter mg	Fettsäures Ca im Liter mg	Bezeichnung der Seife	NaCl-Zusatz pro Liter g	Gefunden in 750 ccm Filtrat Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> mg	Mg im Liter mg	Fettsäures Mg im Liter mg
Ca-Stearat, kfl. <sup>3)</sup> . . .	—	2,7	2,57	38,95	Mg-Stearat, kfl. <sup>3)</sup> . . .	—	10,9	3,17	77,10
do. . . . .	0,5	3,2	3,05	46,20	do. . . . .	0,5	12,7	3,70	89,83
Ca-Stearat . . . . .	—	2,9	2,77	41,87	Mg-Stearat . . . . .	—	11,1	3,23	78,53
do. . . . .	1,0	4,8	4,57	69,24	do. . . . .	1,0	13,2	3,84	93,39
Ca-Palmitat, gerein. <sup>3)</sup> . . .	—	2,2	2,09	28,77	Mg-Palmitat, gerein. <sup>3)</sup> . . .	—	9,7	2,82	62,10
do. . . . .	0,5	3,0	2,86	39,28	do. . . . .	0,5	10,7	3,12	68,53
Ca-Palmitat . . . . .	—	2,1	2,00	27,50	Mg-Palmitat . . . . .	—	8,8	2,56	56,34
do. . . . .	1,0	4,3	4,10	56,27	do. . . . .	1,0	10,4	3,03	66,61
Ca-Oleat, techn. <sup>3)</sup> . . .	—	4,6	4,38	65,88	Mg-Oleat, techn. <sup>3)</sup> . . .	—	18,6	5,42	130,7
do. . . . .	0,5	5,4	5,15	77,38	do. . . . .	0,5	20,1	5,85	141,2
Ca-Oleat . . . . .	—	6,4	6,10	91,67	Mg-Oleat . . . . .	—	14,7	4,28	103,3
do. . . . .	1,0	{ a = 7,2 b = 7,1	{ a = 6,86 b = 6,77	{ a = 103,2 b = 101,8	do. . . . .	1,0	19,8	5,77	139,1

## Zusammenfassung.

Unsere Versuche haben somit ergeben, daß hinsichtlich der Wirkung der Calcium- und Magnesiumsalze auf die Bildung von Calcium- und Magnesiumseifen kein wesentlicher Unterschied besteht. Die Umsetzung der Natriumseifen mit den im Flußwasser vorkommenden Salzen des Calciums und Magnesiums erfolgt im Sinne folgender Gleichung:  
 $2 C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 = 2 NaCl + Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$ .

Beweis Tabelle 1—6.

Die von H a u p t für die Trockensubstanz der Sapo medicatus, sowie für Natriumoleat, -palmitat und -stearat angeführten Werte (g Mg bzw. Ca, die durch 100,0 g Seife unlöslich gemacht werden) halten wir bis auf eine einzige Zahl (Tabelle 6 Nr. 8) für unrichtig. Da die Umsetzung der Natriumseifen mit den Calcium- und Magnesiumsalzen des Wassers unabhängig von ihrer Verbindungsform im Sinne der oben angeführten Gleichung verläuft, müssen auch die mit Calciumchlorid und Calciumbicarbonat erhaltenen Werte praktisch übereinstimmen; sie schwanken dagegen nach den Hauptischen Angaben zwischen 15 und 345% der Theorie (s. Tabelle 6 Nr. 2 und 3).

Bei Verwendung von Flußwasser zur Wäsche, daß durch die Endlaugen der Kalifabriken mit Chlormagnesium an-

<sup>3)</sup> Die Bezeichnungen kfl., gerein., techn. bedeuten, die Seifen sind aus dem käuflichen bzw. gereinigten bzw. technischen Natrium-salz „Kahlbaum“ hergestellt.

gereichert ist, wird selbstverständlich der Verbrauch an Seife ein höherer. Da ferner die Magnesiumsalze entsprechend dem niederen Atomgewicht des Magnesiums eine relativ größere Menge Alkaliseife zur Bindung gebrauchen als die Kalksalze, so bedingen sie auch an und für sich einen größeren Seifenverbrauch als die Kalksalze.

Dieser Verbrauch an Seife ist, wie unsere Versuche und die Härtebestimmung mit Seifenlösung nach Blaicher zeigen, der zugeführten Magnesiummenge direkt proportional.

Aus unseren Löslichkeitsversuchen der Seifen in dest. Wasser geht ferner hervor, daß ein Chlormatriumzusatz nicht nur die Löslichkeit der Magnesium-, sondern auch der Calciumseifen nicht unbeträchtlich erhöht. Ob und in welchem Maße diese Erscheinung durch die Gegenwart anderer Salze beeinflußt wird, bedarf noch der weiteren Feststellung. Die Hauptsche Annahme, daß Natriumchlorid die Löslichkeit der Magnesiumseifen derartig beeinflußt, daß von einer Schädigung der Seifenindustrie (?) keine Rede sein kann, ist durch seine Untersuchungen nicht bewiesen. Unsere Feststellungen haben vielmehr ergeben, daß beim Fällen einer Seifenlösung mit einem Überschuß von Calcium- oder Magnesiumsalzen sich der lösende Einfluß des Natriumchlorids kaum bemerkbar macht.

Die Löslichkeitstabelle von H a u p t ist unvollständig, da sie nur Zahlen für Magnesiumseifen enthält. Wir denken, über die vorliegenden Fragen noch ergänzende Untersuchungen anzustellen.

[A. 18.]