

I
9982

Untersuchungen über die Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen.

□ □

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Frédéric Comte, dipl. techn. Chemiker

aus Payerne (Waadt).

Referent: Herr Prof. Dr. E. BOSSHARD

Korreferent: Herr Prof. Dr. F. P. TREADWELL.

131



BEX

BUCHDRUCKEREI E. OPPLIGER

1913

MEINEN LIEBEN ELTERN

In Dankbarkeit gewidmet

Diese Untersuchungen wurden im technisch-chemischen
Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in den
Jahren 1912/14 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. E. BOSSHARD

möchte ich auch an dieser Stelle für das wahre Interesse, mit
welchem er jederzeit meine Arbeit unterstützt und gefördert hat,
meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Einleitung.

Ein wichtiger Faktor für die Beurteilung einer Seife ist ihr Gesamtfettgehalt. Darunter versteht man die Summe aller fettähnlichen Substanzen, d. h. Fettsäuren, Harzsäuren, unverseiftes Neutralfett, unverseifbare, fettähnliche Bestandteile, u. a. m. In einer guten, richtig präparierten Seife ist die Menge des unverseiften Neutralfettes so gering, dass es vernachlässigt werden kann. Die meisten Oele und Fette, die für die Seifenfabrikation in Betracht kommen, enthalten im natürlichen Zustande geringe Mengen unverseifbarer Substanzen. Dieses Unverseifbare gelangt in die Seifen und kann, wenn ihr Betrag die natürlich vorkommende Menge nicht überschreitet, unberücksichtigt bleiben.

Es stimmt also die Bestimmung des Gesamtfettes einer Seife in den meisten Fällen mit derjenigen der Fettsäuren überein. Ueber die Methoden zur Bestimmung des Gesamtfettgehaltes herrscht noch keine völlige Klarheit, wie die vielen Versuche beweisen, die in den letzten Jahren gemacht wurden, um bereits vorhandene Methoden zu verbessern oder neue zu erfinden. Um die lästigen Differenzen zu beseitigen, die bei der Untersuchung einer Seife dadurch entstehen, dass die Chemiker nach verschiedenen Methoden arbeiten, hat der Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands die bekannten «Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Oelen und Glycerinen» im Jahre 1910 veröffentlicht. Dass damit bei der Seifenuntersuchung, speziell bei der Fettsäurebestimmung in Kokos- und Palmkernseifen nicht viel gewonnen wird, haben Fendler und Frank in einer umfassenden Arbeit nachgewiesen.

Wir kommen auf diese Verhältnisse später zurück und gehen zur Besprechung der vorhandenen Methoden der Fettsäure-

bestimmung über. Die vielen bekannten Methoden zerfallen in 2 grosse Kategorien :

A. Die *volumetrischen* Methoden, bei denen das Volumen der Fettsäuren abgelesen wird.

B. Die *gewichtsanalytischen* Methoden, bei welchen die Fettsäuren als solche, oder in Form von Salzen zur Wägung kommen.

A. Volumetrische Methoden.

Diese Methoden können keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen. Für eine schnelle Betriebskontrolle, wo es nur darauf ankommt, eine annähernde Bestimmung des Gesamt-fettgehaltes auszuführen, können sie von grossem Wert sein. Die schwierige Ablesung infolge der Unschärfe des Meniskus und die Wassermenge, welche in der Fettsäureschicht enthalten ist, verursachen grosse Fehler.

Die Anwendung solcher Methoden setzt die Kenntnis des spez. Gewichtes der Fettsäuren voraus. Nur wenn dieses bekannt ist, führen sie schneller zum Ziel als die gewichtsanalytischen. Bei der Betriebskontrolle kann man, solange der gleiche Fettansatz zur Verarbeitung kommt, auch mit dem gleichen einmal bestimmten spez. Gewichte rechnen.

*Buchner*¹⁾ zersetzt die Seife mit Säure in einem Kolben mit graduiertem Hals. Um das Volumen der abgeschiedenen Fettsäuren ablesen zu können, werden letztere durch Nachgiessen von heissem Wasser in den Hals getrieben. Das Volumen multipliziert mit einem mittleren spez. Gewicht gibt das Gewicht der Fettsäuren.

Um den Meniskus schärfer zu gestalten, hat *Cailletet*²⁾ den Zusatz von 10 ccm Benzol oder Terpentinöl empfohlen.

¹⁾ Wagners Jahresbericht (1860) S. 248.

²⁾ Polyt. Centralblatt (1855) S. 667.

*Lüring*¹⁾ bestimmt das Volumen der Fettsäuren bei einer Temperatur von 99° in einer besonderen Bürette. Diese besteht aus einem Stehkolben, dessen Hals in ccm eingeteilt ist und in einem Schnabel endet. Der Kolben besitzt einen seitlichen Tubus, in welchem ein beweglicher Trichter eingeführt werden kann.

Die Seife wird ausserhalb des Kolbens in einer Porzellan- schale mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Sobald die Fettsäuren klar abgeschieden sind, giesst man den Inhalt in den Kolben und erhitzt bis zum Sieden. Darauf gibt man durch den Trichter so lange siedendes Wasser, bis die Fettsäuren in den eingeteilten Kolbenhals getrieben sind. Das abgelesene Volumen, multipliziert mit dem spez. Gew. bei 99°, gibt das Gewicht der Fettsäuren.

Das spez. Gew. der aus einer beliebigen Seife erhaltenen Fettsäuren bestimmt man mit einem Pyknometer.

*Dominikiewicz*²⁾ hat einen einfachen Apparat konstruiert, welchen dem Butyrometer zur Fettsäurebestimmung der Milch im Prinzip ähnlich ist. Das verjüngte, die Scala tragende Ende des Apparates wird mit einem aufschraubbaren Metallhütchen verschlossen. Der erweiterte Teil besitzt einen Ansatz, welcher mit einem Gummistopfen verschlossen werden kann. Die Scala ist in $\frac{1}{100}$ ccm eingeteilt.

Zur Fettsäurebestimmung werden 40—60 g Seife in Wasser gelöst und auf 1 L aufgefüllt. Man gibt in den Apparat zuerst 10 ccm Salzsäure und vorsichtig 10 ccm Seifenlösung, sodass beide Flüssigkeiten sich im verjüngten Teil nicht vermischen können. Dann schliesst man die Oeffnung mit dem Stopfen, dreht den erweiterten Teil nach unten und mischt den Inhalt des Fettsäureprüfers leicht durch. Darauf wird er in einem Kolben mit kochendem Wasser eingestellt und 5 Minuten lang zentrifugiert. Durch Einschieben des Gummistopfens bewirkt man eine Verschiebung der Fettsäureschicht nach der Scala hin. Das Volumen der Fettsäuren wird bei 99° abgelesen und aus dem mittleren spez. Gew. der Fettsäuren den Prozentgehalt berechnet.

¹⁾ Chem. Ztg. Rep. (1906) 236.

²⁾ Chem. Ztg. 80 (1909) 728.

Hat man keine Zentrifuge zur Verfügung, so dauert die Abscheidung wesentlich länger. Man muss dann im kochenden Wasserbade so lange erhitzen, bis die Fettsäuren sich an der Oberfläche klar abgeschieden haben.

*Schütte*¹⁾ beschreibt eine volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes, speziell bei Schmierseifen. Sein Apparat, welcher demjenigen von Dominikiewicz ähnlich ist, besteht aus einem Rohr mit 3 Erweiterungen. In der unteren, 30 ccm fassenden, wird die abpipettierte Seifenlösung mit Säure zersetzt. Oberhalb und unterhalb der mittleren Aufblasung ist das Rohr stark verjüngt und besitzt eine Teilung in $\frac{1}{100}$ ccm. Das ganze Rohr kommt in ein siedendes Wasserbad und wird in einer Zentrifuge geschleudert. Eine vollständige Trennung von wässriger Schicht und Fettsäure ist auf diese Weise in kurzer Zeit herbeigeführt. Das Volumen wird, ohne den Apparat aus dem Wasserbade herauszunehmen, bei Siedehitze abgelesen.

B. Gewichtsanalytische Methoden.

Bei diesen Methoden kommen die Fettsäuren als solche, oder in Form von Salzen zur Wägung. Bequem in der Anwendung sind die Ausschüttelungsmethoden, bei welchen man die abgeschiedenen Fettsäuren in Aether oder in Petroläther löst, das Lösungsmittel verdunstet und nach dem Trocknen den Rückstand wägt.

Wachskuchenmethode.

Diese ist die älteste Methode der Fettsäurebestimmung. Die Seife wird in einer Porzellanschale mit Säure zersetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Fettsäuren klar geschmolzen sind. Durch Zugabe von Wachs, Stearinsäure, oder festen Kohlenwasserstoffen werden die Fettsäuren, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, zum Erstarren gebracht.

¹⁾ Seifensieder-Ztg. und Rev. 40 (1913) 551.

Die saure Flüssigkeit wird abgegossen und der harte Kuchen so lange mit Wasser umgeschmolzen, bis das letztere neutral reagiert. Der Fettsäurekuchen wird dann im Wassertrockenschrank getrocknet, am besten unter Zugabe von etwas Alkohol, der das Verdampfen des Wassers begünstigt.

Diese Methode ist sehr umständlich und mit groben Fehlerquellen behaftet. Durch die lange Trockendauer müssen Verluste entstehen, da flüchtige Fettsäuren eine Temperatur von 100° nicht vertragen können. Der Fettsäurekuchen ist schwierig zu trocknen und schliesst, besonders bei gefüllten Seifen, fremde Substanzen mit ein, welche das Resultat erheblich erhöhen. Bei Kokos- und Palmkernfettsäuren, welche lösliche Säuren enthalten, ist das lange Waschen bedenklich, indem diese der Bestimmung entgehen und zu niedrige Resultate liefern müssen.

Will man, wie öfters vorgeschlagen wird, den Fettkuchen nur mit Fliesspapier abtrocknen, so sind die Fehler viel grösser, indem bedeutende Wassermengen eingeschlossen und gelöst bleiben können.

*Stiepel*¹⁾ hat eine Modifikation der Wachskuchenmethode angegeben, die bei der Betriebskontrolle gute Dienste leisten kann. Der Stiepel'sche «Seifenanalysator» besteht aus einem Erlenmeyer Kolben mit eingeschmolzenem Rohr, durch welches man von aussen Wasser in den Kolben einführen kann. Am Hals des Kolbens ist ein zylindrisches Röhrchen eingeschliffen. Die klar geschmolzenen, wenn nötig mit Wachs versetzten Fettsäuren werden mit heissem Wasser in das Rohr hineingedrückt. Nach dem Erstarren werden sie mit dem Zylinder gewogen.

Eine Trocknung der Fettsäuren findet bei dieser Methode nicht statt. Ihr Wassergehalt, wenn sie klar geschmolzen sind, beträgt im Durchschnitt 0,5 ‰. Der dadurch bewirkte Fehler kann bei der Betriebskontrolle vernachlässigt werden.

Hehner'sche Methode.

Diese Methode bestimmt nur die in Wasser unlöslichen Fettsäuren, einschliesslich des Unverseifbaren. Die als klares Oel auf der Oberfläche der sauren Flüssigkeit schwimmenden

¹⁾ Die Grundzüge d. allg. Ch. u. d. Technik... Augsburg, Verlag f. chem. Ind. (1907) 190.

Fettsäuren werden durch ein gewogenes, mit Wasser angefeuchtetes Filter filtriert. Man wäscht auf dem Filter so lange mit heissem Wasser, bis das Waschwasser, mit einigen Tropfen Methylorange versetzt, keine Rötung mehr gibt.

Um das Arbeiten mit gewogenem Filter zu umgehen, kann man auch die Fettsäuren in Aether oder Petroläther lösen, um sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zu trocknen und zu wägen.

Diese Methode ist keine sehr praktische. Zum Entfernen der etwa vorhandenen Laurinsäure ist ein langes Waschen notwendig. Trotz aller Vorsicht kann es auch vorkommen, dass Fettsäuren durchs Filter gehen. Ihre Verteilung auf dem ganzen Filter bewirkt eine verhältnismässig leichte Oxydation und falls sie weiter untersucht werden sollen, sind sie in einer sehr umhandlichen Form vorhanden.

*Max Saupe*¹⁾ hat die Aetherausschüttelungsmethode, wie sie in der Milchuntersuchung seit langer Zeit Anwendung findet, in etwas abgeänderter Form auf Seifen ausgedehnt. Seine Arbeitsweise wird nicht mehr verwendet; heute verfährt man folgendermassen:

Die Seife wird in einer Porzellanschale mit heissem Wasser gelöst und die lauwarme Lösung in einem Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren werden in Petroläther gelöst. Lässt man über Nacht stehen, so trennen sich die Schichten vollständig. Die saure Flüssigkeit wird nun in ein Becherglas, die ätherische Schicht in einen gewogenen Erlenmeyerkolben abgelassen. Darauf wird die wässrige Schicht noch einmal im Scheidetrichter mit Petroläther ausgeschüttelt. Sind Oxyfettsäuren in der Seife enthalten, so empfiehlt es sich Aether als Lösungsmittel zu verwenden. Da aber Aether in Wasser bedeutend löslicher ist als Petroläther, so ist ein dreimaliges Ausschütteln bei genauen Analysen notwendig. Der Aether wird auf dem Wasserbade vertrieben und die Fettsäuren getrocknet und gewogen.

*Pinette*²⁾ schlägt die Anwendung einer Scheidebürette vor, die aus der Milchfettbestimmung stammt. Diese besitzt einen

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 31 (1890) 314.

²⁾ Chem. Ztg. 14 (1890) 1442.

seitlichen Hahn, einen eingeschliffenen Hahn und ist in halbe ccm eingeteilt. Die in wässrigem Alkohol gelöste Seife wird mit normaler Schwefelsäure in die Bürette selbst zersetzt. Als Lösungsmittel verwendet Pinette eine Mischung von Aether und Petroläther (1 : 1). Für die Fettsäurebestimmung wird nach dem Ablesen ein bestimmtes Volumen abpipettiert.

*Ed. Spaeth*¹⁾ zersetzt die in 50 prozentigem Alkohol gelöste Seife mit normaler Schwefelsäure im Scheidetrichter. Die Fettsäuren löst er in Petroläther und pipettiert, wenn die beiden Schichten sich nach einigem Stehen getrennt haben, ein bestimmtes Volumen der ätherischen Lösung in ein gewogenes Kölbchen. Der Petroläther wird im Wasserbade unter Darüberleiten eines Stromes gewaschenen und getrockneten Wasserstoffgases vollständig verjagt. Wenn das Lösungsmittel entfernt ist, leitet man noch 10 Minuten lang Wasserstoff durch, lässt den Kolben eine Stunde über Schwefelsäure stehen und wägt.

Diese Methode gibt bei ungesättigten Fettsäuren, die sich sehr leicht oxydieren, richtige Resultate und ist daher bei Schiedsanalysen, oder Arbeiten, welche höchste Genauigkeit erfordern, sehr empfehlenswert. Die Anwendung des Wasserstoffgases kompliziert aber die Methode bedeutend.

Spaeth findet, dass der leicht siedende Petroläther das zweckmässigste Lösungsmittel sei, da er kein Wasser aufnimmt. Blinde Versuche mit abgewogenen Fettsäuren im Scheidetrichter mit Petroläther gelöst, haben ihm wieder genau die theoretischen Mengen gegeben, ein Beweis, sagt er, dass sämtliche Fettsäuren leicht und vollständig vom Petroläther gelöst werden.

Das mag bei seinen Versuchen zutreffen, allein Hefelmann²⁾ kann die Anwendung des Petroläthers nicht empfehlen, weil er bei Kokosfettsäuren keine vollkommene Lösung erhielt. Eine geringe Menge einer in weissen Blättchen kristallisierenden Säure — vermutlich eine Oxysäure — blieb ungelöst. Ulzer³⁾ findet, dass dem Verfahren von Spaeth eine Fehlerquelle anhaftet, die durch die geringe Löslichkeit des Petroläthers in der alkoholi-

1) Z. f. ang. Ch. 1 (1906) 5.

2) Z. f. öff. Ch. 4 (1898) 393.

3) Benedigt Ulzer's Handbuch S. 265.

schen wässrigen Flüssigkeit bedingt wird. Hefelmann¹⁾ hat aber nachgewiesen, dass leicht siedender Petroläther mit 50 prozentigem Alkohol absolut nicht mischbar ist. Fahrion²⁾ untersucht ebenfalls die Löslichkeit des Petroläthers im wässrigen Alkohol und bestätigt die Angabe Hefelmann's. Nur wenn Seife im wässrigen Alkohol enthalten ist, wird Petroläther etwas gelöst. Besson³⁾ schliesst aus eigenen Versuchen, dass die grössere Wasserlöslichkeit des Aethers, bei Fettsäurebestimmungen, nicht in Betracht kommt, und dass mit Petroläther beträchtlich niedrigere Werte erhalten werden, als mit Aether. Die höheren Werte des letztgenannten Lösungsmittels scheinen auch nach diesem Forscher, die richtigeren zu sein.

*Huggenberg*⁴⁾ hat eine Bürette konstruieren lassen, welche eine sehr bequeme Arbeitsweise gestattet. Durch eine sinnreiche Einteilung des Apparates kommt ein aliquoter Teil der Fettsäurelösung zur Wägung, was die Analyse bedeutend abkürzt. Das Instrument fasst ca. 160 ccm und hat, um nicht zu umfangreich zu werden, 3 birnenförmige Erweiterungen. Die Einteilungen, die sich nur an den verengten Partien der Bürette befinden, erlauben ein sehr genaues Ablesen.

Zur Ausführung der Fettsäurebestimmung wird die Seife ausserhalb des Apparates in heissem Wasser gelöst und die Lösung in den, vorher mit einer abgemessenen Menge normaler Schwefelsäure beschickten Apparat gegossen. Durch leichtes Umschwenken wird eine schnelle Zersetzung der Seife bewirkt. Die Fettsäuren werden mit wasserhaltigem Aether gelöst. Der eingeschliffene Glasstöpsel besitzt seitlich eine Oeffnung, die mit einer solchen des Hahnes korrespondiert, sodass der Gasdruck im Innern des Apparates leicht und ohne Verluste ausgeglichen werden kann. Nun wird die saure wässrige Flüssigkeit in ein Becherglas abgelassen, den Apparat mit Aether bis zur obersten Einteilung aufgefüllt und von dieser ätherischen Lösung einen aliquoten Teil auf dem Wassertrockenschrank verdunstet und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1) Pharm. Zentralhalle 37 683 (1896).

2) Z. f. ang. Ch. (1898) 269.

3) Chem. Ztg. 61 (1914) 645.

4) Z. f. öf. Ch. 4 (1898) 164.

Bei gefüllten Seifen sammeln sich unlösliche Substanzen an der Berührungstelle von Wasser und Aether, sodass die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten nicht sehr scharf begrenzt ist. In solchen Fällen empfiehlt Huggenberg nachträglich einige ccm Wasser zuzugeben.

Die Raumverhältnisse dieser Bürette zwingen mit sehr kleinen Mengen Seife zu arbeiten. Die gemeinsame Ausflussöffnung der wässrigen und ätherischen Schicht bedingt bei gefüllten Seifen und bei solchen die stark verunreinigt sind, ein längeres Auswaschen des ätherischen Flüssigkeit, sehr oft ein Verstopfen des Ausflussspitze.

Diese Uebelstände sind beim neuen Sapometer von Huggenberg-Stadlinger¹⁾ durch den seitlichen Hahn vollkommen beseitigt. Die Teilung erstreckt sich bis auf 200 ccm und erlaubt die Untersuchung von bedeutend grösseren Einwagen. Sehr zweckmässig ist auch das Anbringen eines Einfülltrichters mit Stopfenventil und rillenförmigen Lüftungsschlitz. Durch diese Verbesserungen ist das Arbeiten mit dem neuen Instrument recht praktisch und angenehm geworden.

A. Hildebrand²⁾ hat auch die ursprüngliche Huggenberg'sche Bürette abgeändert; für Näheres darüber sei auf die Litteratur verwiesen. Die Raumverhältnisse sind meiner Ansicht nach etwas übertrieben, diejenigen des neuen Sapometers genügen ja vollkommen.

A. Goske³⁾ beschreibt einen von ihm gebrauchten Apparat zur Bestimmung der Fettsäuren in Seifen und Waschpulvern. Er besteht aus einem Kolben mit einer eingeschliffenen, unten durch einen Hahn abgeschlossenen Bürette. Diese ist in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt. Der Kolben besitzt einen seitlichen Tubus, durch welchen ein Rohr bis an den Boden geht. Das Rohr steht in Verbindung mit einer Druckflasche.

Die Zersetzung der Seife oder des Seifenpulvers erfolgt hier im Kolben selbst mit verdünnter Säure. Die ätherische Fettsäurelösung wird mittels der Druckflasche in die Bürette hineingepresst und nach dem Ablesen in einem tarierten Kolben abgelassen. Dieser Apparat ist unpraktisch.

¹⁾ Chem. Ztg. 99 (1912) 938.

²⁾ Chem. Ztg. 73 (1912) 687.

³⁾ Ztschr. f. Unters. Nahr. und Genussm. 13 (1907) 490.

Apparat von Röhrig.

Bei der ursprünglichen Huggenberg'schen Bürette wird die ätherische Fettsäurelösung durch den gleichen Hahn abgelassen, durch welchen vorher die saure Flüssigkeit floss. Dadurch ist ein Uebergang von Wassertropfen in die ätherische Fettsäurelösung fast unvermeidlich. Beim darauffolgenden Trocknen muss eine höhere Temperatur verwendet werden, wodurch leicht Verluste entstehen können. Um diesem Uebelstand vorzubeugen, hat nun Röhrig¹⁾ den gleichen Apparat, den er schon früher²⁾ in die Milchfettbestimmung einführte, auf die Seifenanalyse in etwas abgeänderter Form übertragen.

Der Apparat besteht aus einem Rundkolben, oder neuerdings aus einem Erlenmeyerkolben, dessen Hals eine eingeteilte Bürette bildet. Das Ablassen eines bestimmten Quantums der Fettsäurelösung erfolgt mit Hilfe eines seitlichen Hahnes. Die Bürette wird mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Röhrig verwendet als Lösungsmittel ein Gemisch von gleichen Teilen Aether mit Petroläther. Wasser ist darin praktisch unlöslich, sodass ein vollständiges rasches Entfernen des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur ermöglicht wird.

Um die Schwierigkeiten zu umgehen, die durch die Flüchtigkeit der Kokos- und Palmkernölfettsäuren entstehen, verkürzt er die Trockendauer bei einer Temperatur von 50° auf 10 Minuten und bringt durch wiederholtes Aliquotisieren nur kleine Mengen Fettsäuren zur Wägung.

Fettsäurebestimmungen in diesem Apparat ausgeführt, fielen nicht so günstig aus, wie diejenigen welche mittelst des Sapo-meters erzielt wurden. Der Grund ist darin zu suchen, dass die rohe Einteilung der Bürette ein genaues Ablesen der ätherischen Schicht nicht gestattet. Auch halten wir das Fassungsvermögen der Bürette im Vergleich zum wässrigen Teil für etwas zu klein.

Methoden zur Bestimmung der Fettsäuren in Kokos- und Palmkernölseifen.

Um ein genaues Resultat bei der Fettsäurebestimmung zu erzielen, ist es notwendig, dass die abgeschiedenen Fettsäuren

¹⁾ Z. f. ang. Ch. (1910) 2162.

²⁾ Z. f. Unters. der Nahr. u. Genussm. 9 (1905) 531.

während des Trocknens, oder des Vertreibens des Lösungsmittels keine Veränderung erleiden. Nun wird ein Trocknen bei höherer Temperatur nie eine Gewichtskonstanz ergeben, weil zwei Fehlerquellen vorhanden sind. Die eine bewirkt eine Gewichtszunahme durch Oxydation der anwesenden ungesättigten Fettsäuren, die andere eine Gewichtsabnahme durch die Flüchtigkeit niederer Fettsäuren. Es muss zwar nicht vergessen werden, dass bei vielen Fettsäuregemischen diese Fehler sich gegenseitig kompensieren können und oft geringer sind, als die Differenzen zweier auch so sorgfältig ausgeführten Parallelbestimmungen der gleichen Durchschnittsprobe.

Ganz anders verhalten sich die Kokos- und Palmkernölfettsäuren. Es ist das Verdienst von Hefelmann und Steiner¹⁾ diese Verhältnisse klar erkannt zu haben. Sie fanden, dass der Verlust dieser Fettsäuren beim Trocknen im Trockenschrank schon nach 5 Stunden $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes betrug. Daher neutralisieren sie die Aetherfettsäurelösung mit absolut alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator. Die entstandenen Alkalisalze werden über Sand verdunstet und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was je nach der Art der Fettsäuren und des zur Neutralisation verwendeten Alkalis 2 – 6 Stunden dauerte.

*Saupe*²⁾ trocknet die Fettsäuren bei etwa 55° auf dem auf 100° geheizten Trockenschrank. Hefelmann und Steiner schliessen aus ihren Versuchen, dass beim Trocknen der Fettsäuren des Kokosöles nach der Saupe'schen Vorschrift richtige Resultate erhalten werden.

Fendler und *Frank*³⁾ beweisen aber, dass auch bei niedriger Temperatur eine Gewichtskonstanz bei Kokos- und Palmkernfettsäuren nicht möglich ist. Wegen dieser Flüchtigkeit folgen sie dem Vorschlag von Hefelmann und Steiner, die Fettsäuren als Alkalisalze zur Wägung zu bringen. Nach diesen Forschern sind Bechergläser und Schalen für das Eindampfen sehr ungeeignet; sie arbeiten daher mit Philippsbechern von 300 ccm

1) Z. f. öff. Ch. 4 (1898) 393.

2) Pharm. Zentralhalle 31 (1890) 314.

3) Z. f. ang. Ch. 22 (1909) 255.

Inhalt. Als Aufsaugungsmittel empfehlen sie neutralen, carbonatfreien Bimstein, da Sand starkes Stossen und Spritzen veranlasst.

Ihre Arbeitsweise ist folgende :

Die wässrige Seifenlösung wird in einem Scheidetrichter mittelst Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren mit Aether gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser ausgewaschen. Diese wird in einem Philippsbecher auf dem Wasserbade bis zur Hälfte des Volumens eingedampft, mit Alkohol versetzt und mit alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert. Die so erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Glycerintrockenschrank bei 103° getrocknet.

Sehr lästig bei dieser Methode ist die lange Trockendauer, denn erst nach 24 stündigem Trocknen wurde Gewichtskonstanz erreicht. Sie liefert bei Kokos- und Palmkernfettsäuren richtige Resultate. Dagegen erleiden die Alkalisalze der stark ungesättigten Fettsäuren des Leinöls bei Luftzutritt auch eine Gewichtszunahme. Sie dürfen daher nur im indifferenten Gasstrom getrocknet werden.

*P. Simmich*¹⁾ bestimmt die Fettsäuren in einem Apparat, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem von Röhrig zeigt. Die Neutralisation der Fettsäuren und das Abdestillieren des Lösungsmittels besorgt er in einem besonderen Kolben, mit konisch eingeschliffenem Gaszuleitungsrohr, unter gleichzeitigem Durchleiten eines trockenen Kohlensäure- oder Wasserstoffstromes. Ist die Destillation beendet, so wird der Kolben bis auf etwa 100 mm evakuiert und noch eine $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade gelassen. Um eine schnellere und vollständigere Trennung der beiden Schichten zu erzielen, ist die Anwesenheit von Alkohol notwendig. Der Alkoholgehalt der wässrigen Flüssigkeit darf jedoch nach Simmich 10% nicht überschreiten, weil sonst niedere Fettsäuren sich in der wässrigen Schicht lösen würden.

Sehr unangenehm ist die Anwendung eines indifferenten Gases, welche eine kompliziertere Apparatur verlangt. Die Nachteile der langen Trockendauer bestehen auch bei dieser

¹⁾ Z. f. Unters. der Nahr. u. Genussm. 21 (1911) 38.
Ref.: Chem. Ztg. Rep. (1911) 190.

Methode, obwohl in viel geringerem Masse, als bei der Arbeitsweise von Fendler und Frank. Die Alkaliseifen halten Alkohol und Wasser sehr hartnäckig zurück und lassen sich sehr schwer trocknen.

*Goldschmidt*¹⁾ ermittelt den Fettsäuregehalt einer Seife auf titrimetrischem Wege. Zuerst bestimmt er das Molekulargewicht der Fettsäuren der zu untersuchenden Seife. Die aus einem grösseren Stück mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Fettsäuren werden in Aether gelöst und die ätherische Lösung bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen. Sind wasserlösliche Fettsäuren vorhanden, so wäscht man zweckmässig mit Kochsalzlösung aus. Nach dem Trocknen mittelst geschmolzenen Chlorcalciums oder Natriumsulfats wird der Aether bei niedriger Temperatur unter Durchleiten eines Luftstromes verjagt. Darauf ermittelt man durch Titration die Anzahl ccm Lauge, die von 1 g dieser Fettsäuren verbraucht werden.

Zur eigentlichen Seifenanalyse wird eine kleinere Probe Seife im Scheidetrichter mit Säure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren in Aether gelöst. Die mit Wasser ausgewaschene Fettsäurelösung wird bei Gegenwart von Alkohol mit Lauge titriert. Es ist nicht notwendig eine eingestellte Lauge zu verwenden. Aus den verbrauchten ccm lässt sich ohne weiteres der Fettsäuregehalt berechnen.

Diese Methode ist sehr kompliziert; zur Betriebskontrolle kann allerdings, bei bekannten Seifensorten, ein mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren angenommen werden. Die Methode wird dadurch wesentlich vereinfacht, ohne dass der bedingte Fehler einen allzugrossen Einfluss auf das Resultat hätte. Streng genau sind sie dann natürlich nicht.

*K. Braun*²⁾ fällt die fettsauren Alkalien mit Chlorcalciumlösung, wäscht die Kalksalze auf dem gewogenen Filter mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und trocknet sie bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Bei Kokos- und Palmkernfettsäuren gibt diese Methode, wie Fendler und

1) Seifenfabrikant (1904) 201.

2) Seifenfabrikant (1906) 6.

Frank¹⁾ nachgewiesen haben, zu kleine Resultate, da die Calciumsalze der niederen Fettsäuren in Wasser beträchtlich löslich sind.

*Th. Budde*²⁾ fällt die Fettsäuren mit Kupfersulfatlösung, filtriert die ausgeschiedenen Kupfersalze durch ein gewogenes Filter und trocknet sie bei 105°. Um das Gewicht der Fettsäuren zu ermitteln, nimmt er an, dass der Niederschlag 10% Cu enthält. Die Verluste, die bei den Kokos- und Palmkernfettsäuren entstehen, werden dadurch ausgeglichen, dass der Prozentgehalt ihrer Kupfersalze an Kupfer etwas grösser als 10% ist. Dieser schwankt bei den übrigen Fetten, die für die Seifenfabrikation in Betracht kommen, zwischen 9,17—10,3%, sodass bei allen Fettsäuren brauchbare Resultate erhalten werden sollen.

Man kann auch, anstatt die fettsauren Kupfersalze zu wägen, das nicht verbrauchte Kupfer im Filtrat massanalytisch bestimmen.

Gegen die Fällung der Seifenlösung mittelst wässriger Metallsalzlösungen, wie dies bei den zwei letzten Methoden vorkommt, sind unsere Bedenken sehr beträchtlich. Abgesehen von den Verlusten die durch die Löslichkeit dieser Metallseifen entstehen, ist die quantitative Ueberführung dieser klebrigen Masse auf's Filter gewiss keine angenehme analytische Arbeit. Niederschläge dieser Beschaffenheit okkludieren leicht Metallsalze und lassen sich demnach sehr schwer auswaschen. Methoden, bei denen die Resultate von solchen Zufälligkeitsfehlern abhängen, müssen mit einiger Vorsicht verwendet werden.

H. Dubovitz³⁾ ermittelt mit der Wijs'schen Lösung — einer Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig — die Jodzahl der Seife und diejenige der daraus abgeschiedenen Fettsäuren. Aus diesen zwei Daten berechnet er den Gesamtfettgehalt der Seife.

Die Jodzahl der Seife J_s ist proportional der in ihr enthaltenen Fettsäure M und der Jodzahl der Fettsäure J_f .

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 22 (1909) 256.

²⁾ Veröffentl. Geb. Mil. Sanitätswesen 45 (1911) 86.

³⁾ Seifensieder Ztg. u. Rev. 36 (1909) 657.

Ref.: Z. f. Unters. Nahr. u. Genussm. (1910) 608.

$$J_s = \frac{1}{100} \cdot M \cdot J_f$$

woraus der Prozentgehalt der Fettsäure :

$$M = 100 \cdot \frac{J_s}{J_f}$$

lautet. — Diese Methode zeichnet sich nicht durch Einfachheit aus und wir bezweifeln, dass sie richtige Resultate liefern kann.

Richtlinien zur Aufstellung einer neuen Methode.

Wie diese kurze Zusammenstellung zeigt, steht eine schöne Auswahl Methoden der Fettsäurebestimmung zur Verfügung. Jeder aber, der sich mit einer grösseren Anzahl von Seifenuntersuchungen beschäftigen muss, hat bereits den Nachteil empfunden, dass zur Zeit noch keine schnell ausführbare einwandfreie Methode besteht. Bei den verschiedenen Fettsäuregemischen sind Flüchtigkeit, Oxydierbarkeit, Löslichkeit und Verhalten beim Trocknen Faktoren mit denen streng gerechnet werden muss und welche bald die eine, bald die andere Methode unbrauchbar machen. Die Fette sind so gründlich untersucht, dass es einem nicht schwer sein wird, die zweckmässigste Methode ihrer Analyse herauszufinden. Bei Seifen hingegen wird man über die Natur der darin enthaltenen Fettsäuren selten unterrichtet sein und die Resultate mit einer gewissen Unsicherheit ansehen müssen.

Es handelt sich also darum, eine Methode aufzustellen, die unbekümmert der Art der Fettsäuren, richtige Resultate liefert. Eine solche Methode kann aber, aus schon erörterten Gründen, keine volumetrische sein. Die Wachskuchen- und die Hehner'sche Methode sind mit so vielen Fehlerquellen verbunden, dass eine Verbesserung derselben, von unserem Standpunkte aus, unmöglich erscheint. Bei der Ausschüttelungsmethode sind die Aussichten besser und wir besitzen im neuen Sapometer nach Huggenberg-Stadlinger einen so vortrefflichen Apparat, dass wir diesem den Vorzug geben mussten. Versuche mit chemisch reinen Seifen werden zeigen, dass dieser Apparat einwandfreie Resultate liefert.

Die Art des Trocknens ist bei den gewichtsanalytischen Methoden von der grössten Bedeutung. Nachdem festgestellt

war, dass die Bestimmung der Fettsäuren durch Wägen als freie Säuren nicht überall zum Ziel führt, entschlossen wir uns, sie auch als Seifen zur Wägung zu bringen. Die Ueberführung in Alkalisalze hat den grossen Nachteil, dass das Verdunsten des Lösungsmittels (Alkoholäther) und das darauf folgende Trocknen sehr viel Zeit in Anspruch nehmen.

Angeregt durch diese Beobachtungen untersuchten wir das Verhalten von verschiedenen Metalloxyden auf die ätherische Fettsäurelösung. Liessen sich die freien Fettsäuren auf diese Art als Salze binden, so wäre eine bequeme Arbeitsweise erfunden, um diese verlustlos zur Wägung zu bringen. Versuche mit Bleioxyd haben diese Vermutung vollkommen bestätigt und zu einer neuen Methode geführt.

Bleioxydmethode.

Es wird im Folgenden das Verhalten ätherischer Lösungen von verschiedenen chemisch reinen Fettsäuren zu chemisch reinem Bleioxyd untersucht. Es werden in erster Linie diejenigen Fettsäuren berücksichtigt, welche natürliche Bestandteile der Seifen bilden. Wir verwenden bei unseren Untersuchungen Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Glashahn, die von Firma Dr. Bender & Dr. Hobein in Zürich in zufriedenstellender Weise hergestellt wurden. Um ein rasches Eindunsten des Lösungsmittels zu ermöglichen, werden die Kolben mit der Wasserstrahlpumpe bis auf einen Druck von 12 mm evakuiert. Ein Stossen des Kolbeninhaltes erfolgt nicht bei allen Fettsäuren und wird sicher vermieden, wenn man am Anfang nicht bei allzugrossem Unterdrucke arbeitet. Um noch sicherer vorzugehen, empfiehlt es sich einige bei 100° getrocknete Bimsteinstücke hinzuzufügen, die ein ruhiges Sieden des Aethers bedingen. Ist alles Lösungsmittel entfernt, so wird der Kolbeninhalt unter gleichzeitigem Evakuieren bei höherer Temperatur getrocknet. Um die Innehaltung konstanter Temperaturen zu ermöglichen, liessen wir einen Viktor Meyer'schen «Tiegelrockner» von grösserer Dimension konstruieren. Versuche wurden bei 60° mit Chloroformfüllung und bei 107° mit Toluolfüllung angestellt. Die Anwendung des Vakuums ver-

kürzt die Trockendauer wesentlich, schon nach 20 Minuten wurde meistens praktische Gewichtskonstanz erreicht, einerlei ob bei 107° oder bei 60° gearbeitet wird. Die Ergebnisse mit den verschiedenen Fettsäuren seien im Folgenden angeführt.

A. Versuche mit chemisch reinen Fettsäuren.

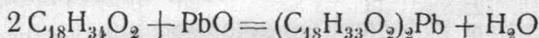
Alle in vorliegender Arbeit verwendeten Fettsäuren, — von den Firmen Kahlbaum und Schuchardt (in Görlitz) geliefert, — werden als 100⁰/₀ig angesehen. Nur wenige, wie die Erucasäure, die Essigsäure, die Buttersäure, welche grössere Abweichungen von den theoretischen Werten ergaben, wurden auf titrimetrischem Wege analysiert. Die neue Methode wurde folgendermassen ausgeführt: In den mit ca. 5 g Bleioxyd und Bimsteinstücken beschickten Erlenmeyerkolben wurden ca. 1,0 g Fettsäure und 30 ccm Aether oder Petroläther gegeben. Nach einigem tüchtigem Umschütteln wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet, und der Kolbeninhalt bei 107° unter gleichzeitigem Evakuieren bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Oleinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,5781	1,5786	100,03	20'	107°	Lösungsmittel: Aether-Petroläther. Druck 12 mm.
	76	99,97	30'	107°	
	73	99,95	1 St. 10'	107°	
	74	99,95	1 St. 35'	107°	
Versuch 2 a = 1,2710	1,2722	100,09	20'	107°	Aether-Petroläther gleiche Teile.
	22	100,09	40'	107°	
	20	100,08	1 St. 10'	107°	

Diese erhaltenen Werte zeigen untereinander und mit dem theoretischen Gehalte von 100⁰/₀ eine sehr gute Uebereinstimmung. Die Versuche zeigen ebenfalls, dass das Bleioleat im Vakuum bei dieser Trockendauer keine Oxydation erleidet.

Es findet beim Schütteln einer ätherischen Oleinsäurelösung mit Bleioxyd folgende Reaktion statt:



Nach dieser Gleichung ist leicht ersichtlich, dass die Gewichtszunahme des Kolbeninhaltes uns gerade den Gehalt an Oleinsäureanhydrid angibt. Daraus lässt sich der Säuregehalt berechnen:

$$\text{Oleinsäureanhydrid (Gewichtszunahme)} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Oleinsäure}$$

$$546,528 \qquad \qquad \qquad 18,016$$

$$\text{Die Gewichtszunahme also um } \frac{18,016 \cdot 100}{546,528} = 3,30\%$$

vermehrt, gibt den Oleinsäuregehalt des betreffenden Versuches an. Bei jeder Fettsäure und bei jedem beliebigem Fettsäuregemisch lässt sich dieser Faktor aus dem Molekulargewicht, bzw. aus dem mittleren Molekulargewicht berechnen.

Erucasäure.

Als zweiter Vertreter der Oleinsäurereihe wurde die Erucasäure gewählt, eine ungesättigte, einbasische Säure der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$. Die petrolätherische Lösung, mit Bleioxyd einige Minuten geschüttelt, reagiert rasch und scheidet bei einigem Stehen das im Lösungsmittel schwer lösliche Bleisalz aus. Eine Titration der Säure in alkohol-ätherischer Lösung mit $\frac{1}{20}$ n. alkoholischer Natronlauge, ergab ein Gehalt von 99,87% an Erucasäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,3103	1,3021	99,37	20'	107°	Aether-Petroläther. Geschüttelt. Ohne Stehen.
	16	34	30'	107°	
	11	30	50'	107°	
	09	28	1 St. 15'	107°	
	08	27	1 St. 30'	107°	
Versuch 2 a = 0,8476	0,8457	99,78	20'	107°	30 ccm Aether 10 ccm Alkohol über Nacht gestanden.
	56	76	40'	107°	
	56	76	1 St. —	107°	
Versuch 3 a = 0,6577	0,6571	99,91	10'	107°	30 ccm Aether über Nacht gestanden.
	59	73	20'	107°	
	42	47	40'	107°	
	41	45	1 St. —	107°	
Versuch 4 a = 0,4837	0,4819	100,25	—	15°	Aether-Petroläther über Nacht gestanden.
	28	99,81	20'	61°	
	26	77	40'	60°	
	25	75	1 St. —	61°	
	25	75	1 St. 20'	60°	

Beim ersten Versuch wurde die ätherische Fettsäurelösung einige Minuten lang mit Bleioxyd geschüttelt und ohne Stehenlassen das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Beim Versuch 2 wurden noch 10 ccm Alkohol zur ätherischen Lösung gegeben, von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die Resultate stimmen sehr gut mit dem theoretischen Wert von 99,87 % überein.

Die Anwendung von Alkohol erschwert aber bedeutend das Verdunsten des Lösungsmittels. Man muss den Kolbeninhalt anwärmen, was im Vakuum leicht ein Stossen verursacht. Der Versuch 3 zeigt, dass auch ohne Alkohol, wenn man über Nacht stehen lässt, brauchbare Resultate erzielt werden können. Der Versuch 4 wurde bei 60° angestellt. Ein Prozentgehalt von 100,25 beim Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur beweist, dass zwischen Bleioxyd und Erucasäure eine Reaktion eingetreten ist. Wäre das richtige Ergebnis bei höherer Temperatur auf die Flüchtigkeit dieser Säure zurückzuführen, so müsste sich vor dem Erhitzen eine viel grössere Prozentzahl ergeben.

Linolsäure.

Diese Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ ist ein Hauptbestandteil aller trocknenden und halbtrocknenden Oelen und kommt hauptsächlich im Leinöl und im Baumwollsamensöl vor. Die ätherische Lösung reagiert mit dem Bleioxyd sehr rasch unter Bildung einer dicken Masse. Wichtig ist es bei allen denjenigen Fettsäuren, welche in ätherischer Lösung mit dem Bleioxyd eine dickflüssige Mischung bilden, dass von Anfang an tüchtig geschüttelt wird. Nur auf diese Weise ist eine quantitative Reaktion möglich. Wird dieses Schütteln unterlassen, so setzt sich alsbald das Bleioxyd zu einem dicken, harten Klumpen zu Boden des Erlenmeyerkolbens, was die weitere Einwirkung der Fettsäure unmöglich macht.

Linolsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,3007	1,2987	99,85	10'	107°	Aether-Petroläther. Geschüttelt. Ohne Stehen.
	76	76	25'	107°	
	75	75	50'	107°	
	77	77	1 St. 10'	107°	
	82	81	1 St. 20'	107°	
	86	84	1 St. 40'	107°	
Versuch 2 a = 0,7509	0,7494	99,80	20'	60°	Aether-Petroläther. Geschüttelt Ohne Stehen.
	0,7498	85	40'	60°	
	0,7505	93	1 St. —	60°	
	08	99	1 St. 20'	60°	
	01	89	30'	107°	
	06	96	50'	107°	
	11	100,03	1 St. 10'	107°	

Bei näherer Betrachtung dieser Tabelle ist ersichtlich, dass das Bleisalz der Linolsäure eine, wenn auch sehr geringe Gewichtszunahme durch Oxydation erleidet. Trotzdem sind die Resultate recht erfreulich; man muss auch nicht vergessen, dass in einem Gemische dieser Einfluss noch viel geringer ist, als bei der reinen Säure. Es empfiehlt sich aber, das Trocknen nicht über Gebühr zu verlängern. Das kann um so besser getan werden, als nach 20 Minuten Trockendauer das Lösungsmittel vollständig verjagt ist.

Ricinolsäure.

Die hydroxylierte Säure von der Formel $C_{18}H_{31}O_3$ findet sich im Ricinusöl in grösserer Menge vor.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,1601	1,1554	99,59	20'	107°	Aether geschüttelt. Ohne Stehen.
	49	55	40'	107°	
	50	56	1 St. —	107°	
	52	58	1 St. 20'	107°	
Versuch 2 a = 1,4816	1,4751	99,56	10'	107°	Aether-Petroläther. Ueber Nacht gestanden.
	43	51	20'	107°	
	40	49	30'	107°	
	42	50	50'	107°	
	49	55	1 St. 10'	107°	

Hier findet auch eine geringe Gewichtszunahme durch Sauerstoffaufnahme statt.

Nachdem so gefunden wurde, dass ungesättigte und sich stark oxydierende Fettsäuren sich mit wissenschaftlicher Genauigkeit mit der Bleioxydmethode bestimmen lassen, wurde das Verhalten von flüchtigen Fettsäuren der Essigsäurereihe in ätherischer Lösung auf Bleioxyd untersucht. Die Reaktion ist bei diesen Fettsäuren eine sehr heftige. Sie sind durch Aether-Petroläther stark zu verdünnen, sonst kommt das Lösungsmittel beim Hinzugeben des Bleioxydes in starkes Sieden, wodurch Verluste zu befürchten wären.

Essigsäure.

Die Titration der zu den Versuchen verwendeten Säure mit $\frac{1}{20}$ Barytlauge und Phenolphthalein ergab ein Gehalt von 99,49%₀ im Mittel von zwei Versuchen. Hier wurde eine grössere Menge Essigsäure verwendet, daher dauert das Trocknen etwas länger. Nach etwa einer halben Stunde ist der theoretische Wert erreicht.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	in % ₀ der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 2,5128	2,5655	102,10	20'	107°	Aether-Petroläther. Ueber Nacht gestanden.
	2,5239	100,44	45'	107°	
	2,4985	99,43	1 St. 10'	107°	
	64	35	1 St. 30'	107°	
	46	27	1 St. 50'	107°	
	44	27	2 St. 10'	107°	
	44	27	2 St. 40'	107°	

Buttersäure.

Die Titration ergab 98,97%₀ an Buttersäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % ₀ der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,5114	0,6495	126,30	10'	107°	8 ccm. Alkohol. 30 ccm Aeth.-Petroläth. Ueber Nacht gestand.
	0,5074	99,22	25'	107°	
	0,5075	99,22	40'	107°	
Versuch 2 a = 0,7237	0,7180	99,21	10'	107°	30 ccm Aether- Petroläther. $\frac{1}{2}$ Stunde gestanden.
	73	12	20'	107°	
	70	07	30'	107°	
	69	06	40'	107°	

Capronsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,9029	0,9008	99,77	20'	107°	Aether-Petroläther. Ueber Nacht gestanden.
	01	99,69	35'	107°	
	02	99,70	45'	107°	
Versuch 2 a = 0,9174	0,9140	99,63	20'	107°	Aether. Ueber Nacht gestanden.
	38	61	35'	107°	
	37	60	50'	107°	
Versuch 3 a = 0,7819	0,7794	99,68	15'	107°	Petroläther. Ueber Nacht gestanden.
	89	62	35'	107°	
	88	60	50'	107°	

Bei den höheren Fettsäuren der Essigsäurereihe brauchen wir uns nicht zu lange aufzuhalten. Die Resultate beweisen die allgemeine Verwendbarkeit der neuen Methode.

Caprylsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0,5913	0,5942	99,98	20'	60°	Aether-Petroläth., ge- schüttelt bis zum Dick- werden. Ohne Stehen.
	0,5942	99,98	40'	60°	
	0,5943	100,00	1 St. —	60°	

Laurinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0,9390	0,9101	100,12	10'	107°	Aether. Einige Minu- ten geschüttelt. Ohne Stehen.
	0,9391	100,01	30'	107°	
	83	99,94	50'	107°	
	83	99,93	1 St. 10'	107°	

Myristinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,2295	1,2294	100,00	20'	107°	Aether-Petroläther. Ohne Stehen.
	94	100,00	40'	107°	
	95	100,00	1 St. 05'	107°	
Versuch 2 a = 1,0957	1,0963	100,05	25'	107°	Aether. Ohne Stehen.
	63	100,05	45'	107°	
	63	100,05	1 St. 10'	107°	

Palmitinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0,9666	0,9671	100,05	20'	107°	Aether-Petroläther. Ohne Stehen.
	0,9658	99,92	45'	107°	
	54	99,88	1 St. 20'	107°	
	54	99,88	1 St. 50'	107°	

Stearinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,0240	1,0242	100,02	20'	107°	30 ccm Aether-Petrol- äther. 10 ccm Alk. Einige Min. geschütt.
	40	100,00	40'	107°	
	39	100,00	1 St. -	107°	
Versuch 2 a = 0,7487	0,7484	99,96	20'	107°	30 ccm Aether-Petrol- äther. Schütteln.
	84	99,96	40'	107°	
	85	99,96	1 St. —	107°	

Arachinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0,6423	0,6418	99,92	45'	107°	30 ccm Aether-Petrol- äther. Einige Minu- ten geschüttelt.
	12	99,83	40'	107°	
	13	99,84	1 St. 05'	107°	

Nachdem nun festgestellt war, dass die einzelnen chemisch reinen Fettsäuren richtige Resultate liefern, schien es uns interessant, das Verhalten eines künstlichen Gemisches dieser Säuren zu untersuchen. Die Ermittlung des Prozentgehaltes an Fettsäuren mit der neuen Methode setzt die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes des Gemisches voraus. Bei einem künstlichen Gemisch aus bekannten Mengen chemisch reiner Säuren kann dieses leicht aus der Zusammensetzung und aus dem Molekulargewichte der einzelnen Bestandteile berechnet werden. Bei einem natürlichen Gemenge wird es aus der Neutralisationszahl berechnet.

Diese Zahl bedeutet in der Litteratur die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd, die nötig sind, um 1 gr. der Fettsäuren zu neutralisieren.

Der Bequemlichkeit halber titrieren wir die alkoholische Fettsäurelösung mit n_{20}^{20} Barytlauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Löst sich die Fettsäure schwer, so verwenden wir ein Gemisch von Alkohol und Aether. Um den Einfluss der Kohlensäure auszuschliessen, wird die Bürette direkt mit der Vorratsflasche verbunden, eine Einrichtung die, beim Titrieren mit Kohlensäure-empfindlichen Flüssigkeiten, unentbehrlich ist. Der Titer der Barytlauge, öfters im Laufe der Untersuchung kontrolliert, zeigte keine Veränderung. Um sicher vorzugehen, wurde auch eine n_{20}^{20} alkoholische Natronlauge hergestellt. Die mit beiden Lösungen ermittelten Molekulargewichte zeigten unter sich, bei allen Fettsäuregemischen, eine sehr schöne Uebereinstimmung, ein Beweis, dass auf diesem Gebiete alkoholische und wässrige Titrierflüssigkeiten gleichwertig sind.

Wir empfehlen aber das Arbeiten mit Barytlauge ; der Endpunkt ist leicht erkennbar und ihr Gehalt, wenn die nötigen Vorsichtsmassregeln zur Fernhaltung der Kohlensäure getroffen sind, bleibt monatelang konstant. Bekanntlich ist dies bei alkoholischen Laugen nicht der Fall. Die rasche Veränderung erfordert eine häufige lästige Titerkontrolle.

Das künstliche Gemisch, welches annähernd die Zusammensetzung der natürlichen Fettsäuren des Kokosöles besitzt, bestand aus:

Laurinsäure	2,8921 gr.	38,27 %
Myristinsäure	1,3541 »	17,92 %
Stearinsäure	0,8987 »	11,89 %
Palmitinsäure	1,0100 »	13,37 %
Oleinsäure	0,9387 »	12,42 %
Caprylsäure	0,0879 »	1,16 %
Capronsäure	0,3750 »	4,96 %

(Laut Litteraturangaben besteht das Kokosöl aus den Glyceriden der Laurin- und Myristinsäure, daneben in kleinen Mengen aus solchen der Palmitin-, Stearin, Olein-, Kapron-, Kapryl- und Caprylsäure. Durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes und fraktionierte Lösung in Aceton hat Böhmer¹⁾ in neuerer Zeit folgende gemischte Glyceride isoliert :

¹⁾ Chem. Ztg. 79 (1914) 844.

Caprylolauromyristin ($\frac{3}{4}$ des Kokosfettes)
 Myristodilaurin
 Laurodimyristin (geringe Mengen)
 Oelsäurehaltige Glyceride
 Palmitodimyristin
 Stearodipalmitin.

Capron- und Caprinsäure enthaltende Glyceride wurden von ihm nicht aufgefunden.)

Um eine gleichmässige Probe zu erhalten, wurden die Fettsäuren geschmolzen und gut durchgemischt. Die Titration in alkoholischer Lösung mittelst wässriger $\frac{n}{20}$ Barytlösung ergab ein mittleres Molekulargewicht von 219,52, mit alkoholischer Natronlauge ein solches von 219,94, während sich 228,08 theoretisch berechnen lässt. Die Differenz, die unbedeutend ist und das Resultat keinen grossen Einfluss hat, rührt daher, dass nicht alle Fettsäuren streng 100%ig sind.

Die Berechnung des mittleren Molekulargewichtes sei an folgendem Beispiel erörtert :

Im Messkolben gewogen, werden a gr. des Fettsäuregemisches mit neutralisiertem Alkohol und etwas Petroläther auf 200 ccm verdünnt ; 10 ccm dieser alkoholätherischen Lösung verbrauchen b ccm $\frac{n}{20}$ Lauge zur Neutralisation. Bezeichnen wir noch mit n die Anzahl Gramme Kaliumhydroxyd, die 1 gr. freie Fettsäuren neutralisieren, mit M das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren. Aus der Proportion :

$$M : \text{KOH} = 1 : n$$

ergibt sich :

$$M = \frac{\text{KOH}}{n}$$

1 ccm $\frac{n}{20}$ Lauge entspricht $\frac{\text{KOH}}{20000}$ gr. Kaliumhydroxyd

a gr. Fettsäure entsprechen $\frac{20 \cdot b \cdot \text{KOH}}{20000}$

1 gr. Fettsäure entspricht $\frac{20 \cdot b \cdot \text{KOH}}{20000 \cdot a} = n$

$$M = \frac{1000 \cdot a}{b}$$

Die ätherische Lösung dieses Fettsäuregemisches reagiert mit Bleioxyd bei einigem Schütteln zu einer dicken Masse. Die Ergebnisse seien in folgender Tabelle ausgeführt :

Künstliches Fettsäuregemisch.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge M = 219,52	In $\frac{0}{100}$ der ang. Menge M = 219,52 M = 228,08		Trocken- dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,0036	1,0043	100,07	99,91	20'	60°	Petroläther. Einige Min. geschüttelt. Ohne Stehen.
	1,0043	100,07	99,91	40'	60°	
	1,0045	100,07	99,93	1 St. 10'	60°	
Versuch 2 a = 1,0403	1,0415	100,12	99,96	35'	60°	Petroläther. Einige Min. geschüttelt. Ohne Stehen.
	1,0411	100,08	99,92	55'	60°	
	1,0412	100,09	99,93	1 St. 20'	60°	

B. Versuche mit Fettsäuren aus natürlichen Oelen.

Um unsere Methode weiter auszubilden, wurde auch das Verhalten natürlicher Fettsäuren zu Bleioxyd geprüft. Die Firma Sträuli & C^o Winterthur stellte in freundlichster Weise die technischen Ausgangsmaterialien zu unserer Verfügung. Unsere Versuche erstrecken sich auf die Fettsäuren des Arachis-, des Palm-, des Palmkern- und des Kokosöles. Aus diesen Oelen wurden die Fettsäuren durch Verseifung nach folgender Arbeitsweise gewonnen :

100 gr. Oel wurden auf dem Wasserbade in 150 ccm Alkohol gelöst und in die heisse Flüssigkeit eine möglichst konzentrierte heisse, wässrige Lösung von 40 gr. Kaliumhydroxyd nach und nach eingetragen. Nach wenigen Minuten ist die Verseifung beendet, was durch die vollständige Wasserlöslichkeit der Masse bewiesen wird. Die Fettsäuren wurden nun direkt mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 100 in Freiheit gesetzt. War die Flüssigkeit noch heiss genug, so scheiden sie sich in klarer Schicht ab, sonst wird die Trennung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade begünstigt. Die abgeheberten Fettsäuren wurden im Scheidetrichter so lange mit heisser Kochsalzlösung gewaschen, bis die Schwefelsäurereaktion ausblieb. Nachdem sie mittelst geschmolzenem Chlorkalium ge-

trocknet sind, wurden sie schliesslich durch im Soxhletapparat entfettete Watte, unter Zuhilfenahme des Vakuums filtriert.

Diese gereinigten Fettsäuren, welche annähernd die gleiche Zusammensetzung wie diejenigen des ursprünglichen Fettes aufweisen, bilden die Grundlage der nächsten Untersuchungen. Die Analysen, sowie die Ermittlung des mittleren Molekulargewichtes, erfolgen in gleicher Weise wie ausführlich beim künstlichen Gemisch reiner Fettsäuren dargetan wurde.

Kokosölfettsäuren.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 2,5002	2,5109	100,43	45'	60°	Aether - Petroläther ; tüchtiges Schütteln bis zum Dickwerden.
	2,5070	100,27	1 St. 05'	60°	
	2,5012	100,04	3 St. 20'	60°	
Versuch 2 a = 2,1954	2,2098	100,66	45'	60°	
	2,1963	100,05	3 St. —	60°	
Versuch 3 a = 1,8685	1,8632	99,72	30'	107°	Aether ; schütteln. Ohne Stehen.
	1,8615	99,63	1 St. —	107°	
	1,8615	99,63	1 St. 30'	107°	

Es sind in diesen Tabellen, der Kürze halber, nur einige der angestellten Wägungen angeführt. Bei den letzten Daten jeder Versuchsreihe ist praktisch Gewichtskonstanz eingetreten. Ein absolut konstantes Gewicht ist bei Seifen nicht zu erwarten. Es scheint, dass auch die Bleiseifen einiger Fettsäuregemische bei längerem Trocknen eine geringe Veränderung erleiden. Diese ist aber so klein, dass der Einfluss auf die Resultate bei einer vernünftigen Trockendauer unbedeutend bleibt.

Palmölfettsäuren.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,4408	1,4403	99,97	15'	60°	Aether - Petroläther ; geschüttelt. Ohne Stehen.
	1,4383	99,83	30'	60°	
	1,4381	99,81	45'	60°	
	1,4379	90,80	30'	107°	
	1,4375	99,77	2 St. —	107°	
Versuch 2 a = 2,3225	2,3211	99,94	15'	60°	Aether - Petroläther ; geschüttelt. Ohne Stehen.
	2,3171	99,77	30'	60°	
	2,3169	99,76	45'	60°	

Palmkernölfettsäuren.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,7345	1,7340	99,97	15'	60°	Aether. Ueber Nacht gestanden.
	1,7311	99,80	1 St. —	60°	
Versuch 2 a = 2,4146	2,4139	99,97	20'	60°	Aether. Bis zum Dickwerden geschüttelt.
	2,4055	99,63	1 St. —	60°	

Arachisölfettsäuren.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 2,5819	2,5801	99,93	15'	60°	Aether-Petroläther.
	2,5783	99,86	1 St. —	60°	
	2,5726	99,64	30'	107°	
	2,5704	99,56	2 St. —	107°	
Versuch 2 a = 2,4440	2,4434	99,97	15'	60°	Aether. Ueber Nacht gestanden.
	2,4407	99,86	1 St. —	60°	

Aus diesen 4 Tabellen ist ersichtlich, dass das Trocknen bei 60°, in verhältnismässig kurzer Zeit, Ergebnisse liefert, die für die Praxis hinreichende Genauigkeit besitzen. Auch das Trocknen bei 107° gibt brauchbare, obwohl etwas niedrige Werte.

C. Versuche mit Fettsäuren aus technischen Seifen.

Fettsäuregemische aus verschiedenen technischen Seifen, mittelst verdünnter Schwefelsäure isoliert, wurden ebenfalls untersucht. Um sie in möglichst reiner Form für die Analyse vorzubereiten, wurden sie wie die Fettsäuren aus den natürlichen Oelen, gewaschen, getrocknet und filtriert. Es gelangten folgende Seifen zur Untersuchung :

1. Oleinseife aus Saponifikat-Olein.
2. Harzkernseife aus :
 - Palmkernöl
 - Palmöl, gebleicht
 - Talgöl (gehärteter Tran)
 - Cottonöl
 - Harz

3. Weisse Kernseife aus : Palmkernöl
 Palmöl, gebleicht.
 Talgöl (gehärteter Tran)
 Arachisöl
4. Olivenölseife aus Sulfur-Olivenöl.

Fettsäuren aus Oleinseife.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,8752	1,8744	99,96	30'	60°	Aether-Petroläther. Ueber Nacht gestanden.
	1,8740	99,94	40'	60°	
	1,8722	99,84	30'	107°	
	1,8718	99,82	2 St. —	107°	
Versuch 2 a = 1,7961	1,7946	99,92	20'	60°	Aether Petroläther. Geschüttelt. Ohne Stehen.
	1,7940	99,88	40'	60°	
	1,7931	99,83	30'	107°	
	1,7928	99,82	2 St. —	107°	

Fettsäuren aus Harzkernseife.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 2,9139	2,9161	100,08	20'	107°	Aether-Petroläther. Ueber Nacht gestanden.
	2,9131	99,97	40'	107°	
	2,9127	99,97	2 St. —	107°	
Versuch 2 a = 2,5723	2,5739	100,06	20'	107°	Aether-Petroläther. Geschütt. Ohne Steh.
	2,5710	99,95	2 St. —	107°	

Diese Resultate zeigen, dass auch die Harzsäuren sich mit der Bleioxydmethode bestimmen lassen, was noch spätere Versuche mit Kolophonium bestätigen sollen.

Fettsäuren aus weisser Kernseife.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 4,0090	4,0043	99,88	30'	60°	Aether-Petroläther. Schütteln bis zum Dickwerden. 1 Tag gestanden.
	4,0039	99,87	1 St. —	60°	
	4,0007	99,79	30'	107°	
	4,0003	99,78	2 St. —	107°	
Versuch 2 a = 2,3075	2,3078	100,01	15'	60°	Ohne Stehen. Aether-Petroläther.
	2,3044	99,86	1 St. 05'	60°	

Fettsäuren aus Olivenölseife.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 1,7292	1,7264	99,84	25'	107°	Aether.
	1,7254	99,78	50'	107°	Tüchtiges Schütteln.
	1,7254	99,78	1 St. 15'	107°	Ohne Stehen.

Das mittlere Molekulargewicht dieser Olivenölseifefettsäuren, mit n_{20}^{20} alkoholischer Natronlauge titriert, wurde zu 299,57, mit n_{20}^{20} wässriger Barytlauge zu 300,55 gefunden. Unter Zugrundelegung der ersten Zahl ergibt sich einen Prozentgehalt von 99,84, der zweiten einen von 99,83. Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute.

Erfreulich ist es, dass die Bleioxydmethode auf diese, aus technischen Seifen hergestellten Fettsäuren angewendet, recht günstige Resultate liefert. Das Trocknen auf 20' beschränkt, gibt überall, einerlei ob die Temperatur 60° oder 107° beträgt, brauchbare Ergebnisse.

D. Versuche mit Harzsäuren.

Wie wir schon bei Harzkernseifefettsäuren sahen, ist die Bleioxydmethode auch auf Harzsäuren anwendbar. Versuche mit Kolophonium sollen dies noch weiter bestätigen. Das Ausgangsmaterial, reines gepulvertes Kolophonium, wurde für die Analyse folgendermassen vorbereitet :

In die Lösung von 100 gr. Kolophonium in 150 ccm heissen Alkohols wurde nach und nach eine heisse, konzentrierte, wässrige Lösung von 40 gr. Kaliumhydroxyd eingetragen. Es findet eine lebhafte Reaktion statt; die Verseifung ist bald vollständig, wie die vollkommene Wasserlöslichkeit der Reaktionsprodukte beweist. Die Harzsäuren werden nun direkt im Reaktionskolben mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) in Freiheit gesetzt und solange mit siedendem Wasser gewaschen, als noch Schwefelsäure sich nachweisen lässt. Der Harzsäurekuchen wird schliesslich fein gepulvert und im Vakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analyse wurde nun in gleicher Weise vorgenommen, wie bei den Fettsäuren. Alle Versuche hingegen, mit Petroläther, Aether, oder mit dem Gemisch beider Lösungsmittel, ergaben, selbst nach längerem Stehen, zu hohe Resultate. Eine vollständige Reaktion mit dem Bleioxyd trat also, unter diesen Bedingungen, nicht ein. Günstigere Resultate erhielten wir mit Alkohol, wie nachstehende Tabelle zeigt. Das Verdampfen des Lösungsmittels erfordert aber bedeutend mehr Zeit und kann, selbst unter Anwendung von Bimsteinstücken, auf dem siedenden Wasserbade, wegen dem lästigen Stossen, kaum erfolgen. Wir verjagten den Alkohol im Dampftrockenschranke bei etwa 80°.

Harzsäuren.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,4848	0,4859	100,23	15'	107°	30 cem Alkohol. Im Trockenschranke verdunstet, unter häufigem Schütteln.
	0,4840	99,83	30'	107°	
	0,4838	99,80	45'	107°	
Versuch 2 a = 0,5141	0,5163	100,43	15'	107°	
	0,5133	99,84	30'	107°	
	0,5130	99,79	55'	107°	

Das mittlere Molekulargewicht dieser Harzsäuren wurde genau wie bei den Fettsäuren, mittelst $\frac{1}{20}$ n alkoholischer Natronlauge und $\frac{1}{20}$ n Barytlauge bestimmt. Die Resultate sind wiederum die gleichen, gleichgültig ob mit der ersten oder zweiten Titrierflüssigkeit gearbeitet wurde.

Um die Verhältnisse der Praxis zu berücksichtigen, wurde auch ein künstliches Harzfettsäuregemisch hergestellt, welches aus 44,50 % Kolophonium und aus 55,50 % chemisch reiner Palmitinsäure besteht. Aus dem Molekulargewicht der einzelnen Bestandteile, berechnet sich ein mittleres Molekulargewicht des Gemisches von 297,25. Mit $\frac{1}{20}$ n Barytlauge wurde es zu 296,00 ermittelt. Die Uebereinstimmung ist eine gute, da dieser kleine Unterschied keinen Einfluss auf den Prozentgehalt aufweist.

Kolophonium-Palmitinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge M = 296,00	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,5923	0,5942	100,32 *	15'	107°	30 ccm. Alkohol. Lösungsmittel bei 100° verjagt.
	0,5909	99,76	30'	107°	
	0,5900	99,61	45'	107°	
	0,5888	99,41	1 St. —	107°	
Versuch 2 a = 0,4867	0,4874	100,14	25'	60°	Aether-Petroläther. Geschüttelt und 4 Stunden gestanden.
	0,4859	99,84	50'	60°	
	0,4857	99,79	2 St. —	60°	

Beim ersten Versuche erforderte das vollständige Verjagen des Alkohols ein 5stündiges Stehenlassen im Dampftrockenschranke. Dass dabei Verluste entstehen können, ist aus dem etwas niedrigen Resultat ersichtlich. Die Harzsäuren, mit Fettsäuren gemischt, reagieren weit besser mit Bleioxyd, als die reinen Harzsäuren. Man kann ja, wie Versuch 2 zeigt, sogar Aether-Petroläther verwenden und das Trocknen bei einer Temperatur von 60° vornehmen, ohne ein zu hohes Resultat zu befürchten. Die Bleioxydmethode ist demnach auch auf Harzseifen anwendbar.

Prüfung des Sapometers.

Nachdem nun die erhaltenen Resultate die allgemeine Brauchbarkeit unserer Methode beweisen, bleibt uns nur noch, den bequemsten Weg zu ermitteln, um aus den Seifen die Fettsäuren quantitativ abzuschneiden. Wie schon früher erwähnt, kommt für uns nur das Sapometer nach Huggenberg-Stadlinger in Betracht, welches den grossen Vorteil bietet, dass nur ein kleiner Teil der Fettsäurelösung zur Bestimmung verwendet werden kann. Dass übrigens die mit diesem Apparat erzielten Werte einwandfrei sind, hat Besson¹⁾ in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf die Originalarbeit verwiesen. Wir möchten nur noch mit einigen Versuchen zeigen, dass dieser Apparat für unsere Methode vollkommen geeignet ist. Für diese Prüfung stehen uns zwei Mittel zur Verfügung.

¹⁾ Chem. Ztg. 65 686 (1914).

Der einfachste Weg ist, den Sapometer mit einem bekannten Gemisch chemisch reiner Fettsäuren zu prüfen. Etwas unsicherer ist die Anwendung von chemisch reinen Seifen, von bekanntem Fettsäuregehalt, welche zuerst hergestellt und analysiert werden müssen.

A. Prüfung mit reinen Fettsäuren.

Es liegt ja nahe, im Sapometer eine bekannte Menge eines Fettsäuregemisches unter den gleichen Bedingungen zu behandeln, wie bei einer Seifenanalyse. Wir verwenden dazu das künstliche Kokosölfettsäuregemisch der Seite 30 und beschicken den Apparat wie folgt:

- 1,4614 gr. Fettsäuregemisch
- 30 ccm $\frac{1}{4}$ n Schwefelsäure
- 35 ccm $\frac{n}{5}$ Natronlauge
- Destilliertes Wasser bis zur Marke 100
- Aether-Petroläther bis zur Marke 200
- 5 Tropfen Methylorange.

Es wird gut gemischt; haben sich die Schichten getrennt, so wird das Aethervolumen abgelesen und ein aliquoter Teil desselben in einen, mit Bleioxyd und Bimsteinstücken beschickten Erlenmeyerkolben abgelassen. Dieser wird bis zum Dickwerden tüchtig geschüttelt, das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur mit der Wasserstrahlpumpe verdampft und der Kolbeninhalt im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Resultate sind in folgender Tabelle aufgezeichnet:

Künstliches Fettsäuregemisch.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In $\%$ der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,4614	1,4682	100,47	30'	60°	Aether-Petroläther 2 Stunden gestanden.
	1,4684	100,48	50'	60°	
Versuch 2 a = 2,1184	2,1268	100,40	30'	60°	Aether-Petroläther. Tüchtig geschüttelt. Ohne Stehen.
	2,1266	100,39	50'	60°	
	2,1263	100,38	1 St. 10'	60°	

Diese Versuche zeigen, dass ohne die ätherische Schicht auszuwaschen, brauchbare Resultate erhalten werden können. Schwefelsäure wird aber von der ätherischen Flüssigkeit in ge-

ringen Mengen aufgenommen. Diese reagiert mit dem Bleioxid und das gebildete Sulfat muss ein zu hohes Resultat ergeben.

Um diese Behauptung zu beweisen, wurde das Saponometer mit 100 ccm Aether-Petroläther und 100 ccm einer Flüssigkeit geschüttelt, welche aus 30 ccm normaler Schwefelsäure, 35 ccm $\frac{1}{5}$ n Natronlauge und 35 ccm destilliertem Wasser bestand. 25,80 ccm der ätherischen Lösung mit Bleioxid behandelt, eingedampft und im Vakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben eine Gewichtszunahme von 6,6 mgr. Die von der ätherischen Flüssigkeit aufgenommene Schwefelsäuremenge ist aber von so vielen Faktoren abhängig, dass das Anbringen einer Korrektur, gestützt auf diesen Versuch, irrtümlich wäre und wir möchten dringend davor warnen. Durch Vermeidung eines unnützen Säureüberschusses lässt sich dieser Fehler stark vermindern. Wir werden mit einigen Versuchen zeigen, dass er sich in der Tat durch Auswaschen der ätherischen Schicht vermeiden lässt.

In ganz gleicher Weise wie oben wurden Versuche mit chemisch reiner Olein- und Palmitinsäure und mit technischer Kokosfettsäure ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Saponometer mit 2—3 gr. Säure, 30 ccm normaler Schwefelsäure, 35 ccm $\frac{1}{5}$ n Natronlauge, mit Wasser und Aether-Petroläther beschickt. Man schüttelt kräftig, lässt die saure Flüssigkeit nach der vollständigen Trennung der Schichten ab und wäscht die ätherische Lösung mit je 100 ccm Wasser aus. Es genügt in der Regel, dies einmal zu tun, da das zweite Waschwasser mit Methylorange keine Rötung mehr gibt. Man muss selbstverständlich das Auswaschen nicht übertreiben, sonst könnten Fettsäuren mit dem Aether in Lösung gehen. Dies wäre besonders bei Gegenwart wasserlöslicher Fettsäuren zu befürchten. Man könnte sich dann mit Kochsalzlösung behelfen.

Palmitinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,3709	1,3784	100,78	30'	60°	Aetherische Flüssigkeit nicht ausgewaschen.
	1,3784	100,78	1 St. —	60°	
Versuch 2 a = 1,1973	1,1953	99,83	20'	60°	Aeth. Flüssigk. 1mal mit 100 ccm H ₂ O ausg.
	1,1949	99,80	40'	60°	

Oleinsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,5510	1,5727	101,40	15'	60°	Aetherische Schicht nicht ausgewaschen.
	1,5612	100,66	45'	60°	
	1,5630	100,77	1 St. 10'	60°	
Versuch 2 a = 1,4370	1,4406	100,25	15'	60°	Aeth. Schicht 2mal mit je 100 ccm H ₂ O ausgew.
	1,4392	100,15	35'	60°	

Technische Kokosölfettsäure.

Angewandte Menge	Wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 2,9823	2,9816	99,98	15'	60°	Aeth. Schicht 1mal mit 100 ccm H ₂ O ausgew.
	2,9816	99,98	30'	60°	

Diese Resultate beweisen, dass durch einmaliges Auswaschen der ätherischen Lösung der schädliche Einfluss der Schwefelsäure sich beseitigen lässt.

B. Prüfung des Sapometers mit chemisch reinen Seifen.

Um möglichst einwandfreie Resultate zu erhalten, haben wir uns die reinen Seifen aus chemisch reiner Oel-, Palmitin- und Stearinsäure selbst hergestellt. Nach vielen Versuchen haben wir alle gewöhnlichen Darstellungsmethoden verlassen und sind einem Vorschlag von Kraft und Stern¹⁾ gefolgt, die Fettsäuren mit Natriumalkoholat (aus reinem Natrium und Alkohol) zu neutralisieren.

Das genaue Abwägen von Natrium bereitet aber grosse Schwierigkeiten. Bis jetzt war es üblich, das frisch geschnittene Metall unter Steinöl zu wägen. Es ist aber unmöglich auf diese Weise genau zu arbeiten, denn selbst unter, mittelst Natriumdraht getrocknetem Petroleum, läuft das Natrium sehr schnell an und die rasche Gewichtszunahme macht die Anwendung der analytischen Wage illusorisch. Weit bequemer ist die Anwendung von trockenem Benzin. Im Laufe unserer Untersuchungen hat sich aber gezeigt, dass absolut trockenes, reines

¹⁾ Berliner Berichte 27 (1894) 1750.

Hexan die zuverlässigsten Resultate liefert. Frisch geschnittenes Natrium bleibt darin vollkommen blank und kann mit grösster Genauigkeit abgewogen werden. Um uns aber von der Flüchtigkeit dieser Flüssigkeit unabhängig zu machen, wird das scheinbare Gewicht des Metallstückes in Hexan ermittelt. Daraus lässt sich mit Hilfe der spezifischen Gewichte von Natrium und Hexan das wirkliche Gewicht leicht berechnen.

Handelt es sich darum, Natrium abzuwägen, so wird das unter Hexan nach allen Flächen blank geschnittene Stückchen an einem dünnen, gewogenen, mit zwei Oesen versehenen Platindrahte befestigt. Dieser wird nun am Hacken der einen Wagschale aufgehängt, so dass das Metall fortwährend im Hexan frei schwimmen kann. Damit aber die Wage ungehindert schwingen kann, wird eine Blechbrücke verwendet, worauf das kleine, mit Hexan gefüllte Gläschen zu stehen kommt. So lässt sich das scheinbare Gewicht des Natriums im Hexan, nach der Schwingungsmethode, direkt und genau ermitteln.

Bezeichnen wir mit P_w das wirkliche, mit P_s das scheinbare Gewicht des Natriums, so haben wir :

$$P_w = P_s + \underbrace{V_{Na} \cdot S_H}_{\text{Gewicht des verdrängten Hexans}}$$

$$V_{Na} = \frac{P_w}{S_{Na}}$$

$$P_w = P_s + \frac{P_w}{S_{Na}} \cdot S_H = \frac{P_s}{1 - \frac{S_H}{S_{Na}}}$$

Nach den Tabellen von Landolt und Börnstein (1912) ist das spezifische Gewicht von Natrium bei 20° $S_{Na} = 0,9712$, dasjenige des verwendeten Hexans S_H , wurde mit Hilfe eines genauen Pyknometers zu $0,6704$ bei $20,4^\circ$ bestimmt. Diese Werte in obige Gleichung eingesetzt, ergeben :

$$P_w = \frac{P_s}{0,30978}$$

Das auf diese Weise abgewogene Natriumstück lässt man mit dem Platindraht in einen, mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben hineinfallen, der mit absolutem Alkohol beschickt ist. Um den Einfluss der Kohlensäure auszuschliessen, arbeiten

wir in einem kohlesäurefreien, trockenen Stickstoffstrom. Sobald alles Natrium gelöst ist, giessen wir durch den Kühler die siedend heisse, absolut alkoholische Lösung der genau berechneten Säuremenge quantitativ hinzu ; nun wird der Kolbeninhalt, unter häufigem starkem Umrühren, während zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade digeriert. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird in einem starken Tuch vom grössten Teil des Alkohols mittelst der hydraulischen Presse befreit und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 100° getrocknet. Die schneeweisse, fein gepulverte Seife wird in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt.

Um uns von der Reinheit der Präparate zu überzeugen, machten wir bei jeder hergestellten Probe eine Sodabestimmung. Zu diesem Zwecke wurde ungefähr 1—1,5 gr. Seife im schrägliegenden Platintiegel sorgfältig verkohlt. Beim ersten Glühen verbrennt die Kohle nie vollständig, wird aber der Tiegelinhalt in möglichst wenig heissem Wasser aufgelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so verglimmt beim darauffolgenden schwachen Glühen die Kohle sehr leicht und der Rückstand sieht schneeweiss aus. Der Tiegel wird, um das gebildete Hydroxyd in Karbonat zu verwandeln, zwei Stunden lang in einer Kohlensäureatmosphäre stehen gelassen und bei 270° getrocknet. Die beiden letzten Operationen wiederholt man bis konstantes Gewicht erreicht ist.

Zur Kontrolle wurde die Soda entweder mit $\frac{1}{10}$ n Salzsäure titriert, oder mittelst Ammonsulfat (und etwas Ammonkarbonat, um das vielleicht vorhandene Pyrosulfat zu zersetzen) in Sulfat verwandelt.

Die Verwendung von chemisch reinen Seifen, um die Brauchbarkeit des Sapometers für unsere Methode zu beweisen, ist lange nicht so zuverlässig, wie das Arbeiten mit chemisch reinen Fettsäuren. Bei den letzteren ist man über die verwendete Fettsäuremenge ganz genau unterrichtet und da wir den Versuch unter den gleichen Bedingungen ausführen, als ob es sich um eine Seifenanalyse handeln würde, so sind die erhaltenen Resultate unanfechtbar. Bei den chemisch reinen Seifen hingegen, gibt die Sodabestimmung keinen strengen Aufschluss über die in ihnen enthaltene Fettsäuremenge. Eine Verbren-

nungsanalyse dieser Seifen würde noch unsicherere Werte liefern, deswegen sahen wir davon ab. Die erhaltenen Resultate sind immerhin interessant und mögen im Folgenden angegeben werden.

Versuche mit reinem Natriumoleat.

Das zur Untersuchung verwendete Natriumoleat enthielt 90,53 % Oleinsäure (aus der bei der Veraschung erhaltenen Sodamenge berechnet), während ein chemisch reines Produkt 92,77 % enthalten sollte. Zur Analyse wurden davon ca. 2–5 gr. direkt im Sapometer mittelst normaler Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zersetzt. Die frei gewordene Oleinsäure wurde mit einem Gemisch von gleichen Teilen Aether-Petroläther gelöst und ca. 25 ccm der ätherischen Flüssigkeit mit Bleioxyd in gewohnter Weise behandelt. Die Trockentemperatur betrug 60°. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Natriumoleat.

Angew. Menge Natriumoleat	Theoretische Menge Oleinsäure ¹⁾	Gefundene Menge Oleinsäure	In % der theoret. Menge
Versuch 1 a = 5,5159	4,9940	4,9834	99,79
Versuch 2 a = 1,9053	1,7252	1,7198	99,69

Versuche mit reinem Natriumstearat.

Aus der bei der Veraschung erhaltenen Sodamenge berechnet sich ein Gehalt des Natriumstearates an Stearinsäure von 93,93 %, während ein reines Produkt 92,82 % Stearinsäure enthält. Die Analyse findet in gleicher Weise statt, wie beim Natriumoleat angegeben wurde. Die Zersetzung des Stearates, wie auch diejenige des Palmitates, kann man nicht direkt im Sapometer vornehmen, denn es bleiben weisse Teile, welche selbst nach tagelangem Schütteln von der sauren Flüssigkeit nicht angegriffen werden können. Die Abscheidung der Fett-

¹⁾ Berechnet mit der Annahme, dass das Natriumoleat 90,53 % Oleinsäure enthält.

säuren muss ausserhalb des Apparates, am besten in einer Porzellanschale, erfolgen. Man erhitzt so lange über freier Flamme, bis die Fettsäuren klar geschmolzen sind und keine weissen Pünktchen mehr enthalten.

Natriumstearat.

Angew. Menge Natriumstearat	Theoretische Menge Stearinsäure ¹⁾	Gefundene Menge Stearinsäure	In % der theoret. Menge
Versuch 1 a = 2,1262	1,9971	1,9672	98,50
Versuch 2 a = 1,9894	1,8686	1,8338	98,14

Die Trockentemperatur betrug auch hier 60°. Beim zweiten Versuch wurde die ätherische Flüssigkeit einmal mit 100 ccm Wasser ausgewaschen, was im ersten Versuch nicht gemacht wurde.

Diese Werte entsprechen der Wirklichkeit deswegen nicht, weil die Annahme, dass die gesamte, durch die Analyse gefundene Sodamenge aus Stearat stammt, in diesem Falle unzutreffend ist. Eine zuverlässige Methode, um hier den Stearinsäuregehalt von Natriumstearat zu ermitteln, existiert eben nicht.

Versuche mit reinem Natriumpalmitat.

Aus der bei der Veraschung erhaltenen Sodamenge berechnet sich ein Gehalt des Natriumpalmitates an Palmitinsäure von 91,93 %, das chemische reine Produkt würde 92,10 % aufweisen. Die Analyse im Sapometer findet in gleicher Weise statt, wie beim Natriumstearat erörtert wurde.

Natriumpalmitat.

Angew. Menge Natriumpalmitat	Theoretische Menge Palmitinsäure ²⁾	Gefundene Menge Palmitinsäure	In % der theoret. Menge
Versuch 1 a = 1,7204	1,5826	1,5835	100,02
Versuch 2 a = 1,6095	1,4796	1,4759	99,75

Beim zweiten Versuch wurde die ätherische Schicht mit 100 ccm Wasser zur Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen, beim ersten aber nicht.

1) Berechnet mit der Annahme, dass das Natriumstearat 93,93 % Stearinsäure enthält.

2) Berechnet mit der Annahme, dass das Natriumpalmitat 91,93 % Palmitinsäure enthält.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich die

Endgiltige Fassung der Bleioxydmethode.

Zur Fettsäurebestimmung werden 4–6 gr. Seife (bei Schmierseifen bis 10 gr.) in heissem Wasser gelöst, die Lösung in das Sapometer gespült, welches einige Tropfen Methylorange und 25–30 ccm normaler Schwefelsäure enthält. (Die Säure muss in geringem Ueberschuss vorhanden sein). Man giesst Wasser zu bis zur Marke 100 und, nach genügendem Erhalten, ca. 50 ccm eines Gemisches gleicher Teile Aether-Petroläther. Man schüttelt kräftig durch. Nun gibt man noch 50 ccm Aether-Petroläther hinzu, mischt gut, lässt, sobald die Schichten sich getrennt haben, die saure Flüssigkeit ab und wäscht das Aethervolumen mit 100 ccm Wasser aus. Nach vollständiger Schichtentrennung liest man die ätherische Schicht ab, füllt die Ausflussspitze auf, indem man schnell den Hahn dreht, und liest abermals den oberen Flüssigkeitsspiegel ab. Man lässt dann ca. 25 ccm in einen tarierten, mit eingeschlif-fenem Glashahn versehenen Erlenmeyerkolben fließen, welcher mit ca. 5 gr. reinem, getrocknetem Bleioxyd¹⁾ und einigen Bimsteinstücken beschickt wurde. Man schüttelt einige Minuten kräftig, vertreibt das Lösungsmittel indem man den Kolben an die Wasserstrahlpumpe ansetzt und evakuiert. Man trocknet nun 20 Minuten lang im Victor Meyer'schen Tiegeltrockner bei 60° (Chloroformfüllung) und vermindertem Drucke, indem man wiederum den Kolben an die Wasserstrahlpumpe ansetzt und evakuiert.

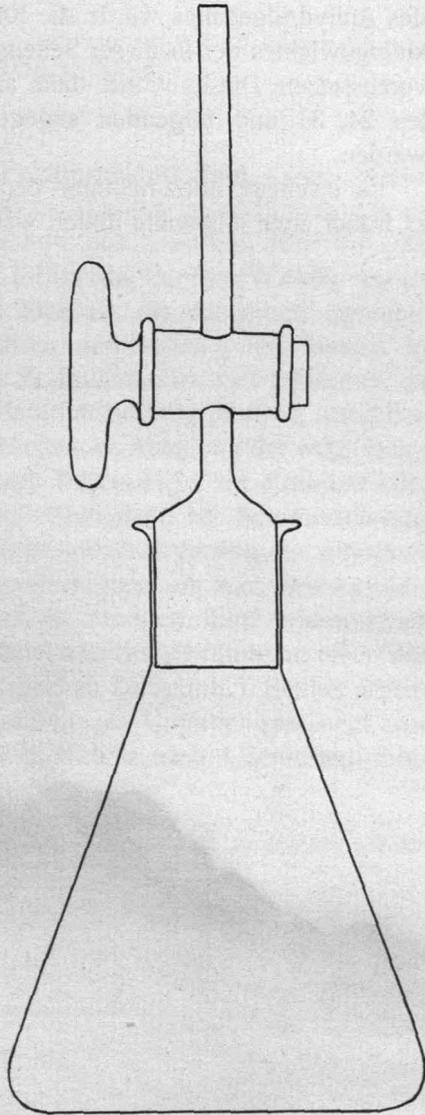
Die Gewichtszunahme, welche der Erlenmeyerkolben erfährt, auf das Gesamtvolumen umgerechnet, gibt uns den Fettsäureanhydridgehalt der gewogenen Seifenmenge an.

Diese Methode ist auf Harzseifen in gleicher Weise anwendbar. Gefüllte Seifen und Waschpulver werden ausserhalb des Sapometers in einer Porzellanschale mit Säure zersetzt und die ganze Flüssigkeit durch entfettete Watte in das Sapometer filtriert. Selbstverständlich müssen dann Trichter und Watte gründlich mit dem Aether-Petroläther nachgespült werden.

¹⁾ Das chemisch reine, amorphe, gelbe Bleioxyd wurde im Erlenmeyerkolben bei vermindertem Drucke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.



Sapometer



Erlenmeyerkolben

Die Berechnung des Fettsäuregehaltes einer Seife an Stelle des Anhydridgehaltes würde die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes der in dieser Seifensorte enthaltenen Fettsäuren voraussetzen. Dieses würde dann am besten nach den auf Seiten 24, 31 und folgenden angegebenen Methoden ermittelt werden.

Es erscheint aber richtiger den Gehalt als Anhydrid, wie es früher auch allgemein üblich war, anzugeben.

Lebenslauf.

Als ältester Sohn des Forstinspektors Ferd. Comte, wurde ich am 26. Dezember 1889 in Yverdon geboren, wo ich die Primar- und die Sekundarschule besuchte. Von 1904 bis 1906 blieb ich im Sprachinstitut J. Bitterlin, Lucens (Waadt), wo ich mich ausschliesslich dem Studium der modernen Sprachen (französisch, deutsch, englisch und italienisch) widmete. Im Frühjahr 1906 kam ich aufs Realgymnasium nach Lausanne, wo ich im Sommer 1908 die Maturitätsprüfung bestand. Anschliessend daran bezog ich die chemische Abteilung der eidg. techn. Hochschule und erhielt nach 7 Semestern im Frühjahr 1912 das Diplom als technischer Chemiker. Im Sommersemester 1912 besuchte ich im elektrochemischen Institut ein physikalisches und elektrochemisches Praktikum, um auch den Anforderungen für Elektrochemiker zu genügen. Eine wissenschaftliche Untersuchung über aktiven Stickstoff führte zu einer Veröffentlichung in der physikalischen Zeitschrift¹⁾. Seither arbeite ich an meiner Promotionsarbeit als Unterrichtsassistent von Herrn Professor Dr. Bosshard, welche nach 4 Semestern ihren Abschluss fand.

¹⁾ Ueber die chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffs. Physikalische Zeitschrift 14 (1913) 74.