III.

Seifen, Toilette- und kosmetische Mittel. Parfümerien.

III. Untersuchung der Seifen, Toilette-, und kosmetischen Mittel. Parfümerien.

I. Seifen.

Chemische Charakteristik derselben.

Seifen nennt man die Verbindungen derjenigen fetten Säuren, die in den pflanzlichen oder thierischen Fetten vorkommen (wie Oleinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure) mit Alkalien oder alkalischen Erden.

Die in der Praxis verwendeten Seifen sind jedoch ausschliesslich Natron- oder Kaliseifen.

Sie entstehen aus den neutralen Fetten, die nichts anderes sind als Verbindungen der fetten Säuren mit Glycerin, wenn diese durch eine stärkere Base (Natron, Kali etc.) zerlegt werden, wobei sich fettsaures Alkali (Seife) bildet und Glycerin als schwächere Base aus der früheren Verbindung, dem Fett, ausgeschieden wird. Der Process selbst heisst Verseifung.

Mit Rücksicht auf ihre Consistenz, die vorzüglich von der Art des zur Seifenbildung verwendeten Alkalis abhängt, unterscheidet man harte Seifen und Schmierseifen.

Die aus Hanföl bereiteten Schmierseifen sind grünlich gefärbt und heissen auch darum »grüne Seifen«.

Die harten sind Natronseifen, die Schmierseifen Kaliseifen. Letztere verdanken ihre weiche Beschaffenheit der

Fähigkeit, rasch Wasser anzuziehen; sie sind sehr hygroscopisch. Die harten Seifen werden hinsichtlich ihres procentischen Wassergehalts eingetheilt: in Kernseifen (25 bis 30 % Wasser), in geschliffene (etwa 60°) und Leimseifen (bis 75 % Wasser).

Hinsichtlich des verwendeten Fettes unterscheidet man Talgseifen und Oelseifen. Die Talgseifen werden aus festem Fett — Talg — bereitet und bestehen zum grössten Theil aus stearinsaurem Alkali, sind härter, consistenter und schäumen stark. Die Oelseifen (Marseillerseife, venetianische Seife) sind weicher, schäumen sehr wenig und fühlen sich befeuchtet schleimig an.

Die Toiletteseifen werden entweder gleich von vorne herein aus sehr reinen Fetten, oder aus den gewöhnlichen Seifen durch Raffiniren, Umschmelzen derselben mit Wasser, dargestellt. Die meisten enthalten Kokosöl, manche auch Wachs oder Glycerin. Sie werden durch Zusatz ätherischer Oele parfümirt und meist mit anorganischen Farbstoffen, weil diese haltbarer sind, gefärbt. Doch wird jetzt häufig auch das Anilinroth (Fuchsin) verwendet.

Die häufigst angewandten Färbemittel sind:

Für Blau: Smalte (ein durch Kobalt blau gefärbtes und dann gepulvertes Glas) und Ultramarin (ein Natrium-Aluminiumsilicat mit Schwefelnatrium).

Für Roth: Zinnober (Quecksilbersulphid), Anilinroth.

Für Gelb: Chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) ist giftig, da es sich in Kali leicht löst und die schmutzlösende Wirkung der Seife eben darauf beruht, dass beim Waschen Alkalien frei werden, indem neutrales fettsaures Alkali zersetzt wird.

Seifen werden auch gelb gefärbt durch Mitverseifen von Palmöl und durch Zusatz mancher ätherischer Oele.

Für Grün: gelbe Seife mit Ultramarin, Chromgrün (Chromoxyd).

Grüne Kupferfarben (meist Arsenverbindungen) sind giftig, ebenso die grünen Farben, die durch Mischung von Chromgelb mit Berlinerblau erzeugt sind.

Für Schwarz: Lampenruss (Kohle), Blauholzabsud.

Für Braun: Caramel (gebrannter Zucker), Cacao.

Unter den Toiletteseifen wären wegen ihrer abweichenden Form oder Consistenz, noch besonders zu erwähnen: die flüssigen Glycerinseifen und die Seifenpulver (Rasirpulver). Erstere bestehen gewöhnlich aus einer wässerig-alkoholischen Lösung einer gereinigten Kali- oder Natronseife und Glycerin, parfümirt mit verschiedenen ätherischen Oelen (Nelkenöl, Bergamottöl etc.), letztere, die Seifenpulver, aus getrockneter und gepulverter Seife, Stärkemehl und ätherischen Oelen.

Die Fleckseifen bestehen entweder nur aus verseifter Galle (gallensaurem Alkali), oder aus einem Gemenge der letzteren und einer gewöhnlichen Seife. Es gibt jedoch auch Fleckseifen, die keine Gallenbestandtheile enthalten, eine solche wäre z. B. eine gewöhnliche Natronölseife mit Ammoniak.

Medicinische Seifen. In diese Kategorie gehören drei Arten von Seifen:

1. Die medicinische Seife κατ εξοχην, ist eine durch Verseifung von Mandelöl, Olivenöl, oder Olivenöl und Schmalz, in der Kälte, oder bei mässiger Wärme erzeugte, reine Natronseife. Metallische Verunreinigungen und überschüssiges Alkali darf sie nicht enthalten, da sie manchmal innerlich, z. B. bei Vergiftungen mit Säuren angewendet wird.

2. Die übrigen mit den allgemeinen Namen „medicinische Seifen“ belegten, verdanken ihre Wirkung beigemengten arzneilichen Stoffen. So besteht die Jodseife aus einer Mischung gewöhnlicher Marseillerseife mit gepulvertem Jodkalium; die Chlorseife, aus gewöhnlicher Seife und Chlorkalk; die Tanninseife, aus Seife und Tannin; die

Campherseife, aus Seife und Campher; die Terpentinseife, aus Marseillerseife, Terpentinöl und kohlensaurem Kali; die Jalapenseife, aus Jalapenharz und Marseillerseife; die Guajakseife, aus einer Verbindung des Harzes (Harzsäure) mit Kalilauge; Crotonseife aus Crotonöl und Kali; Honigseife aus Seife und Honig; Theerseife, aus Seife und Birkentheer; Ricinusölseife, aus Ricinusöl und Magnesia.

3. Die Seifenessenzen sind parfümirte Lösungen von Seifen in Alkohol (Opodeldok). Sind die Lösungen nicht parfümirt, so führen sie den Namen Seifenspiritus (Spiritus saponatus).

Chemische Untersuchung der Seifen.

Aus dem Vorhergegangenen ergibt sich, dass man die Seifen in zweierlei Form zur Untersuchung bekommen kann, in fester und in flüssiger; ferner dass vom Standpunkte der hygienischen Praxis, bei der Untersuchung der Seifen nur folgende drei Punkte in Betracht zu ziehen sind:

1. Die Art des in der Seife vorhandenen Alkalis, da es für gewisse Zwecke nicht gleichgültig sein kann, ob eine Seife Kali oder Natron enthält. Kaliseifen greifen die Haut z. B. viel energischer an als Natronseifen, und diess kann bei der Applicirung derselben auf empfindlichere Hautstellen von Belang sein.

2. Die Menge des überschüssigen freien Alkalis. Eine Seife, die freies Alkali in grösserer Menge enthält, greift sowohl die Haut, als auch Gewebe wie Linnen etc. sehr energisch an.

3. Die Art der behufs Färbung oder zu arzneilichen Zwecken beigemengten Körper.

a. Feste Seifen.

1. Untersuchung der Art des in der Seife vorhandenen Alkali's.

Man schabt von dem zu untersuchenden Stück einige Gramme in möglichst dünnen Spänen ab, bringt diese mit wenig destillirtem Wasser in ein Porcellanschälchen, bringt verdünnte Salzsäure dazu und erwärmt über einer Lampe, bis sich die Fettsäuren abgeschieden haben. Sie schwimmen als bräunlichgelb oder braun gefärbte Tropfen oben auf. Nun lässt man erkalten, filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter und prüft das klare, farblose, oder nur schwach gefärbte Filtrat, welches die Alkalimetalle nun als Chlorverbindungen enthält, auf die gewöhnliche Weise auf Kali und Natron. Hat man ein Seifenpulver zu untersuchen, so wird es ganz so behandelt, wie die geschabten Seifenspäne.

2. Nachweis des überschüssigen (freien) Alkali's. Aetzkali, Aetznatron oder kohlensaures Alkali, (kohlensaures Kali = Pottasche; kohlensaures Natron = Soda).

Man prüft die wässerige Seifenlösung auf ihre Reaction; mit geröthetem Lackmuspapier oder mit Lackmustinctur blaue Färbung, mit Curcumapapier braune Färbung, bei Gegenwart von freiem Alkali.

Die Menge des freien Alkali's lässt sich auf folgende Weise annähernd schätzen:

Man verdünnt eine Schwefelsäure so lange, bis sie das spec. Gewicht 1.068 aufweist. 100 CCm. dieser Säure neutralisiren:

8.15 Grm. Aetznatron; 11.44 Grm. Aetzkali, oder
10.80 „ kohlensaures Natron; 14.10 „ kohlensaures Kali.

Man löst nun z. B. 2 Grm. geschabter Seife in Wasser, färbt die Lösung mit Lackmustinctur blau, und fügt aus

einer graduirten Börette tropfenweise so lange von der obigen Säure zu, bis die Flüssigkeit zwiebelroth geworden. Nun liest man die verbrauchten CCm. Säure ab. Nehmen wir an wir hätten 10 CCm. Säure verbraucht, so würden die 2 Grm. Seife 0.815 Grm. freies Aetznatron enthalten (wenn die vorhergegangene qualitative Prüfung, als Alkali, Natron nachgewiesen hätte), d. h. 40.7%. $(x = \frac{0.815 \times 100}{2})$

3. Untersuchung der behufs Färbung oder zu arzneilichen Zwecken beigemengten Körper.

Von der Gegenwart eines Metalls kann man sich häufig schon durch eine einfache Vorprobe überzeugen. Man übergiesst die gefärbte Seife mit einigen Tropfen Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser. Die Metalle werden sich häufig schon durch die eingetretene Farbenänderung zu erkennen geben.

Zur eigentlichen Untersuchung auf anorganische Körper kann man mehrere Wege einschlagen.

1. Man kann die Seife in Alkohol lösen. Die anorganischen Farbstoffe, sowie sonstige Verunreinigungen anorganischer Natur, oder die arzneilichen (anorganischen) Stoffe werden fast alle ungelöst zurückbleiben. Mit diesem Rückstand kann man nun, nachdem er öfters gewaschen wurde, nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse verfahren.

2. Man kann die Seife, je nachdem man einen in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, oder Königswasser löslichen Körper vermuthet, mit einer dieser Säuren zersetzen, indem man die Seife in einem Porcellanschälchen längere Zeit mit ihr kocht, bis alle Fettsäure abgeschieden ist. Man verdünnt nun mit Wasser, lässt erkalten, filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter. Durch Erwärmen des Filtrats am Wasserbade (in einem Porcellanschälchen), verjagt man die freie Säure und verfährt nun mit der Flüssigkeit, je

nachdem man nur einen oder mehrere Körper sucht, nach den Regeln der einfachen oder zusammengesetzten Analyse.

Methode 1. kann jedoch gestört werden, z. B. durch die Gegenwart von Stärkemehl, denn es bleibt mit den anorganischen Körpern bei Behandlung mit Alkohol ungelöst. Methode 2. z. B. durch Verflüchtigung gewisser anorganischer Körper in der Hitze, beim Zersetzen des Fettes (Chlorarsen, Quecksilberchlorid). Sicher und unter allen Umständen wird jedoch folgendes Verfahren zum Ziele führen:

3. Eine Portion der geschabten oder zerschnittenen Seife (man trachte von möglichst vielen Theilen der Seife Stücke zu bekommen, es kann das namentlich bei marmorirten Seifen, bei denen eine ungleiche Vertheilung der Farbstoffe vorkommt, von Wichtigkeit sein) bringt man mit dem doppelten Gewicht mässig starker Salzsäure in ein Becherglas oder in eine Porcellanschale, fügt gleich eine kleine Messerspitze chlorsauren Kali's hinzu und erwärmt am Wasserbade unter häufigem Zusatz kleiner Portionen chlorsauren Kali's so lange, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht. Hierauf erhitzt man (mit einem Brenner oder der Spirituslampe) die Flüssigkeit etwas stärker, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, verdünnt sie mit Wasser, filtrirt und verfährt mit dem Filtrat nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse. Der Zusatz von chlorsaurem Kali zur salzsauren Flüssigkeit hat den Zweck, die organischen Substanzen durch den sich entwickelnden Sauerstoff zu zerstören, ferner gewisse niederer oxydirte und als solche flüchtige Körper höher zu oxydiren.

Bleiben auch nach diesem Verfahren anorganische Körper ungelöst, so sind diese von keiner hygieinischen Bedeutung. Man kann sie, nachdem man sie etwa durch Glühen von anhaftenden organischen Stoffen befreit hat,

nach den im allgemeinen Theil für Silicate etc. angegebenen Regeln weiter prüfen.

Eine Färbung mit Fuchsin (Anilinroth), lässt sich auf folgende Weise erkennen:

Ein Theil der geschabten Seife wird mit kleinen Mengen Amylalkohol einige Male in einem Kölbchen ausgeschüttelt. Der Amylalkohol nimmt das Fuchsin sehr leicht auf, während von der Seife nur wenig gelöst wird. Die Amylalkohollösung wird verdunstet, der Rückstand wieder mit kleinen Mengen Amylalkohol ausgezogen, und dieser Auszug wieder verdunstet. Den Rückstand prüft man nun auf Fuchsin, auf die Weise, wie das im Capitel „Farben" angegeben wurde.

Die wässrige Lösung einer mit Fuchsin gefärbten Seife kann man auch mit dem Spectralapparate untersuchen.

S. die Anmerkung über den Absorbtionsstreifen zwischen D und E, im Kapitel »Wein«.

b. Flüssige Seifen.

1. Untersuchung der Art des in der Seife vorhandenen Alkali's.

α) Bei Glycerinseifen. Eine kleine Menge (mehrere Cubikcentimeter) der flüssigen Glycerinseife wird am Wasserbade erwärmt, bis das Wasser der Seifenlösung verdampft, die Seifenlösung syrupartig geworden ist. Hierauf bringt man den Syrup in einen Platintiegel, erhitzt anfangs vorsichtig, später stark, bis alles Organische verbrannt ist, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft wieder zur Trockene und prüft den Rückstand, nachdem er in etwas Wasser gelöst wurde, auf Kali und Natron.

β) Bei Seifenessenzen und Seifenspiritus. Die Prüfung auf Alkalien bei diesen Lösungen unterscheidet sich von der vorhergehenden nur darin, dass man dieselben

schon am Wasserbade vollkommen zur Trockene bringt. Mit dem Rückstand verfährt man ganz so wie früher.

2. Nachweis des freien Alkali's.

Der Nachweis und die annähernde Bestimmung der Menge des freien Alkali's wird ähnlich geführt wie bei festen Seifen.

II. Zahn- und Mundmittel, Mittel zur Haarpflege, Haarfärbemittel, Enthaarungsmittel.

1. Zahn- und Mundmittel.

Chemische Charakteristik.

Es ist wohl kaum möglich, hier eine genaue Charakteristik zu geben. Wenn es trotzdem versucht wird, so bezieht sich das mehr auf die Form, in der diese Mittel vorkommen und die doch gewöhnlich an gewisse fast immer vorhandene Bestandtheile geknüpft ist. So enthalten die Zahnseifen immer eine Seife, die Pasten einen syrupartigen Körper als formgebende Mittel.

Zahnseife, besteht häufig aus Marseillerseife, gepulverter Veilchenwurzel und Talg, welche Bestandtheile mit einem ätherischen Oel parfümirt und mit Zuckersyrup zu einer steifen Paste verrieben werden. Zahnpasta, ist häufig ein Gemisch von Honig, Zuckersyrup, kohlensaurem Kalk, Veilchenwurzelpulver und ätherischen Oelen. Eine Art von Zahnpastillen ist folgendermassen zusammengesetzt: Succus liquiritiae, Gummi arabicum, Mastixpulver, Cascarillrindenpulver, Veilchenwurzelpulver, parfümirt mit: Pfeffermünzöl, Ambraextract, Moschustinctur. — (Cachou aromatisé, dient zum Parfümiren des Athems.)

Die Zahnpulver enthalten meist Kreide, Bimsstein, Kohle; sehr häufig Chinarindenpulver oder schwefelsaures

Chinin, manchmal kohlensaures Ammoniak. Ferner Stärke, verschiedene gepulverte Wurzeln, Rinden, ätherische Oele etc. Als Färbemittel dient sehr oft Cochenille.

Die Zahntincturen bestehen der Hauptsache nach aus Alkohol und alkoholischen Auszügen verschiedener Rinden, Wurzel, Blätter etc. Das Anatherin-Mundwasser z. B. ist ein weingeistiger Auszug von rothem Santelholz, Myrrhen, Gewürznelken, Zimmt und Guajakharz.

Chemische Untersuchung.

Zahnseifen und Pasten werden so untersucht, wie das früher für Seifen angegeben wurde.

Zahnpulver. Zur Vorprüfung übergiesst man einen kleinen Theil des Pulvers mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium. Man entscheidet auf diese Weise rasch, ob dem Pulver schwere Metallsalze, oder manche andere anorganische Gifte beigemengt sind, indem das Pulver eine mehr weniger dunkle, schmutzige Farbe annimmt. Ist das nicht der Fall, so können immerhin noch andere anorganische Beimengungen (Alkalisalze, alkalische Erden) vorhanden sein.

Man kann nun zur genaueren Untersuchung das Pulver mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure auskochen (Salpetersäure ist immer angezeigt, wenn man Blei vermuthet), filtriren und die Lösung nach den Regeln der qualitativen Analyse untersuchen. Gelingt es nicht, auf diese Weise die organischen Substanzen zu zerstören, oder doch zum grössten Theil unschädlich zu machen, so muss das Pulver mit dem doppelten Gewicht Salzsäure, unter häufigem Zusatz kleiner Mengen (Federmesserspitzvoll) chlorsauren Kali's, an einem mässig warmen Ort längere Zeit digerirt werden. Das überschüssige Chlor wird dann durch stärkeres Erhitzen der Lösung vertrieben, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen

Schema untersucht. — Zu bemerken ist jedoch, dass wir bei dieser Operation alle Körper auf's Höchste oxydiren, wir daher über die Oxydationsstufe, die der gefundene anorganische Körper im Pulver besessen, nichts aussagen können.

Tincturen. Eine Portion der Tinctur wird in einer Porcellanschale auf's Wasserbad gestellt, bis aller Alkohol verjagt ist. Ist die nun restirende wässerige Lösung gefärbt, so wird sie mit Thierkohle digerirt. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit in der Porcellanschale über freiem Feuer oder auch am Wasserbade unter Umrühren mit kleinen Mengen pulveriger Thierkohle versetzt; hiemit wird so lange fortgefahren, bis man merkt, dass die Flüssigkeit, die sich von der absitzenden Kohle trennt, nicht mehr gefärbt ist. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat auf die gewöhnliche Weise verarbeitet.

Sogenannte Mundwässer werden natürlich auf dieselbe Weise untersucht.

2. Mittel zur Pflege des Haares.

Hieher sind zu zählen die Pomaden, Haaröle, Wachspomaden, Haarwaschwässer.

Chemische Charakteristik.

Die Pomaden werden bereitet, indem man geschmolzene Fette mit ätherischen Oelen mischt. Zu arzneilichen Zwecken, z. B. um das Ausfallen der Haare zu verhindern, den Haarwuchs zu beschleunigen u. s. w. werden denselben verschiedene, zum Theil wohl auch schädliche Stoffe beigemischt, wie Chinin, Tannin, Cantharidenextract, Cantharidenpulver etc.

Die Haaröle bestehen aus Fetten und ätherischen Oelen.

Die Wachspomaden enthalten Talg, oder Talg und Schmalz und wie ihr Name andeutet, auch Wachs; häufig Seifen, gummiartige Körper, ätherische Oele und verschiedene Farbstoffe; die besseren Sorten gewöhnlich organische Farbstoffe, wie Alkannawurzel (Rosapomade), Beinschwarz (gebranntes Elfenbein), oder auch unschädliche anorganische Farbstoffe, wie Umbra (ein Thon der Eisenoxyd und Manganoxyd enthält).

Zu Haarwaschwässern wird häufig Glycerin verwendet. Andere Waschwässer enthalten oft Canthariden-tinctur, Ammoniak (Salmiakgeist), Pottasche, Borax, Weingeist und verschiedene aromatische Substanzen.

Zum Parfümiren von Pomaden oder Haarölen wird manchmal das Bittermandelöl oder ein Surrogat desselben, das Nitrobenzol (Mirbanöl) benützt. Ersteres ist oft blausäurehaltig, letzteres überhaupt giftig. Was die Untersuchung dieser Körper betrifft, so wird auf das Capitel: „Parfümerien“ verwiesen.

Chemische Untersuchung.

Bei Pomaden und Haarölen hat man zunächst darauf zu achten, ob dieselben keine ranzigen Fette enthalten, da letztere, indem sie die Kopfhaut reizen, schädlich wirken können. Man überzeugt sich hievon am leichtesten, indem man beobachtet, wie sie sich gegen blaues Lackmuspapier verhalten. Unzersetzte Fette sind vollkommen neutral, ranzige röthen blaues Lackmuspapier, da das Ranzigwerden nichts anderes ist als eine Spaltung des Fettes in Glycerin und freie Fettsäure. Auch an dem eigenthümlichen Geruch, der von den flüchtigen Fettsäuren herrührt, erkennt man ein ranziges Fett, denn dieser Geruch ist so durchdringend, dass er auch von etwa vorhandenem Parfüm nicht gedeckt wird.

Von Wichtigkeit ist ferner der in grösseren Mengen gewiss schädliche Zusatz von Cantharidenpräparaten. Da die wichtigste Reaction auf Cantharidin diejenige ist, welche auf die Prüfung der fraglichen Substanz auf ihre blasenziehende Eigenschaft beruht, so nimmt man geradezu einen kleinen Theil der Pomade oder des Oels, streicht ihn auf ein Leinwandläppchen, lässt dieses einige Zeit auf dem Arm oder der Brust liegen und beobachtet die Wirkung.

Sollte der zu untersuchenden Pomade Canthariden-pulver beigemengt sein, was wohl selten geschehen dürfte, so kann man mit der Lupe oder dem Mikroskop nach den kleinen, grün schillernden, eckigen Stückchen, Fragmenten der Flügeldecken der Canthariden, suchen; man wird sie kaum vermissen.

Wie früher bemerkt, enthalten auch manche Haarwaschwässer Cantharidin. Zum Nachweis desselben dampft man die Flüssigkeit (wenn kein Glycerin zugegen) zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit einigen Tropfen Olivenöl auf und prüft wie früher die Wirkung auf die Haut. Man nimmt hiezu darum gerne ein Oel, weil dadurch eine innigere Berührung mit der Haut bewirkt wird.

Enthält das Haarwaschwasser Glycerin, so kann man nicht zur Trockene verdampfen; man bringt daher geradezu die Glycerinlösung auf die Haut.

Andere Beimengungen, anorganischer Natur, lassen sich in den Waschwässern, wenn sie nicht gefärbt sind, ohne weitere Vorbereitung, nach dem gewöhnlichen analytischen Gang erkennen. Ist das Wasser gefärbt, so erwärmt man es durch einige Zeit in einer Porcellanschale mit Thierkohle, filtrirt die nun farblose Flüssigkeit und verfährt weiter, wie mit ungefärbten Flüssigkeiten. Auch die Gegenwart von Glycerin schadet nichts, wenn man Sorge trägt, die etwa zu dickflüssige, syrupöse Flüssigkeit, mit Wasser gehörig zu verdünnen. — Unter den hier in Betracht kommenden an-

organischen Körpern würden sich nur die chromsauren Salze und Eisenverbindungen bei Gegenwart von Glycerin etwas verschieden verhalten. Durch Schwefelammonium entsteht in einer glycerinhaltigen Lösung eines chromsauren Alkali's, nicht wie gewöhnlich eine schmutzig-grüne Fällung, sondern eine mehr weniger gesättigt grüne, klare Flüssigkeit. — Eine glycerinhaltige Lösung von Eisenchlorid giebt mit Ammoniak nicht wie gewöhnlich, einen rothbraunen Niederschlag, sondern eine dunkelrothe Lösung; doch lässt sich das Eisen auch bei Gegenwart von Glycerin, durch Ferrocyankalium, auf die gewöhnliche Weise erkennen.

Vermuthet man in Wachspomaden schädliche anorganische Farbstoffe, so werden sie so behandelt, wie das früher für gefärbte Seifen angegeben wurde.

3. Haarfärbemittel.

Viele dieser Mittel sind absolut giftig und wirken auf den Haarboden absolut schädlich ein; manche jedoch sind ganz unschuldig, obwohl sie ihren Zweck vollkommen erfüllen.

Chemische Charakteristik.

Als Prototypen sollen hier angeführt werden: die Blei-, Silber-, Mangan- nnd Tannin-haltigen Haarfärbemittel.

Manche Bleihaarfärbemittel bestehen aus gepulverter Bleiglätte (Bleioxyd), gebranntem Kalk (Calciumoxyd) und gebrannter Magnesia. Andere enthalten gelöschten Kalk (Calciumoxydhydrat); wieder andere neben Bleiglätte auch Bleiweiss (kohlensaures Blei und Bleioxydhydrat).

Die Silberhaarfärbemittel bestehen entweder nur aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser, oder einer solchen Lösung nebst Ammoniak (Salmiakgeist).

Manganhaarfärbemittel sind gewöhnlich wässerige Lösungen von übermangansaurem Kali (Chamäleon minerale); sie sind durchaus unschädlich, wiewohl sie bei unvorsichtiger Anwendung nicht nur die Haare, sondern auch die Kopfhaut braun färben.

Ein gebräuchliches Tanninhaarfärbemittel (türkisches Haarfärbemittel nach Landerer) besteht aus Galläpfelpulver, Eisen und Kupfer.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung dieser Mittel wird durchaus keine Schwierigkeiten bieten. Die Pulver, welche gewöhnlich Bleiverbindungen enthalten, löst man in verdünnter Salpetersäure und prüft mit den gewöhnlichen Mitteln auf Blei und sonstige Metalle. Hat man Blei nachgewiesen, und fand beim Lösen des Pulvers in Salpetersäure ein Aufbrausen (ohne Geruch nach Schwefelwasserstoff) statt, so schliesst man auf die Anwesenheit von Bleiweiss. Auch die Färbemittel, die als Lösungen zur Untersuchung kommen, prüft man nach dem gewöhnlichen analytischen Gang.

Bei den Manganfärbemitteln wird schon die prachtvolle roth-violette Farbe auf Chamäleon schliessen lassen.

Sollte ein organische Substanzen enthaltendes Pulver, etwa ein Tanninhaarfärbemittel, untersucht werden, so wird man sich unter Beachtung der Farbe des Pulvers wohl damit begnügen, die anorganischen Bestandtheile desselben (Eisen, Kupfer etc.) nachzuweisen. Zu diesem Behufe wird das Pulver in einem Tiegel eingeäschert, die Asche in Salz- oder verdünnter Salpetersäure gelöst und nach dem gewöhnlichen analytischen Gange untersucht.

Die Haarpuder sind gewöhnlich ganz unschuldig, bestehen meist aus Stärke, gesiebter Weizenkleie, Veilchenwurzelpulver etc.

4. Enthaarungsmittel.

Chemische Charakteristik.

Manche Enthaarungsmittel bestehen aus Schwefelcalcium, Schwefelbarium und Schwefelnatrium, die mit Stärkekleister zu einer Paste verrieben werden. — Ein sehr schädliches von orthodoxen Juden und Muhamedanern oft gebrauchtes Enthaarungsmittel (Rusma depilatorium), besteht aus gelöschtem Kalk in Pulverform und Auripigment (Schwefelarsen).

Chemische Untersuchung.

Die Farbe der Paste oder des Pulvers kann gleich entscheiden, ob in ihr grössere Mengen von Auripigment enthalten sind oder nicht; auripigmenthaltige Pasten oder Pulver sind mehr weniger intensiv gelb. — Bei der Untersuchung dieser Enthaarungsmittel hat man ausser den schon genannten Körpern auch noch auf freie arsenige Säure Rücksicht zu nehmen, da namentlich künstliches Auripigment oft ziemlich grosse Mengen Arsenik enthält. Man verfährt daher bei der Untersuchung der Pasten oder Pulver am besten folgendermassen:

Eine Portion (der Paste oder des Pulvers) wird mit Salzsäure ausgekocht. Hierauf filtrirt man. Das Filtrat enthält die arsenige Säure, und die übrigen anorganischen Körper, Kalk, Baryt, Natron, als Chlorverbindungen und werden in dieser Flüssigkeit direkt nach dem analytischen Gange nachgewiesen. Der am Filter gebliebene Rückstand ist, wenn er gesättigt gelb gefärbt, das Auripigment, welches in Salzsäure unlöslich ist. Es kann nun in Ammoniak oder Salpetersäure gelöst und zur Ueberzeugung weiter auf Arsen geprüft werden. (S. im allge-

mein analytischen Theil und bei den gerichtlich chemischen Untersuchungen.)

Um den Nachweis zu liefern, dass Calcium, Barium und Natrium als Sulfide vorhanden sind, kocht man das Pulver oder die Paste mehrmals mit Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat enthält die Sulfide. Zu einer Portion desselben setzt man etwas essigsaures Blei; ein schwarzer Niederschlag deutet auf Schwefel. Eine andere Portion kann man ohne weitere Vorbereitung zum Nachweis des Calcium, Barium und Natrium, sowie der etwa vorhandenen arsenigen Säure benützen.

III. Parfüme.

Chemische Charakteristik.

Die zum Parfümiren verwendeten Substanzen sind meist unschuldige Körper aus dem Pflanzen- und Thierreiche. Es sind theils ätherische Oele, theils Extractivstoffe von unbekannter Zusammensetzung, mit denen die verschiedenen Oele, Pomaden, Wasser, Liqueure und Branntweine imprägnirt werden. Von unserem Standpunkte interessiren uns nur zwei in der Parfümerie verwendete Stoffe, das Bittermandelöl und das Nitrobenzol (Mirbanöl). Das Bittermandelöl entsteht aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, durch einen Gährungsprocess, neben Zucker und Blausäure. Es wird auch künstlich aus Benzoësäure (mit Natriumamalgam) dargestellt. Als Surrogat, oder Verfälschungsmittel für das Bittermandelöl, dient das Nitrobenzol. Das Bittermandelöl kann wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig sein, das Nitrobenzol (welches ganz so wie das Bittermandelöl nach bitteren Mandeln riecht) ist an und für sich giftig.

Chemische Untersuchung.

Der im folgenden skizzirte Gang eignet sich zur gleichzeitigen Prüfung auf Blausäure, Bittermandelöl und Nitrobenzol. — Eine Portion des Oeles oder der Pomade wird mit etwas destillirtem Wasser und verdünnter Schwefelsäure (bis zur sauern Reaction) in eine Retorte gebracht, in ein Oelbad gestellt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, der Destillation unterworfen. (S. das Capitel über Destillation.) (Liegt ein Liqueur oder sonst ein nach bittern Mandeln riechendes weingeistiges Getränk zur Untersuchung vor, so wird dasselbe zuerst mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, dann bei gelinder Wärme am Wasserbade der Alkohol verdunstet und die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit ganz so behandelt wie das Oel oder die Pomade, d. h. mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauern Reaction versetzt, in die Retorte gebracht und destillirt.) Der Vorstoss wird anfangs in ein Kölbchen mit Wasser getaucht (um etwa übergehende Blausäure absorbiren zu lassen). Nun wird das Oelbad langsam erwärmt; die erste Portion des Destillates enthält die Blausäure. Diese wird nachgewiesen, indem man die abdestillirte Flüssigkeit mit etwas Kalilauge alkalisch macht (Bildung von Cyankalium) und einige Tropfen einer verdünnten Eisenvitriollösung hinzufügt (Bildung von Ferrocyankalium). Den entstandenen schmutzig grünen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat verwandelt man nun in Eisenoxydhydrat, indem man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe tüchtig durchrührt, bis der Niederschlag braun geworden, und fügt einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, bis der Niederschlag gelöst ist (Bildung von Eisenchlorid). War Blausäure vorhanden, so scheidet sich unlösliches Berlinerblau ab. Bei kleineren Mengen von Blausäure geschieht dies oft erst nach vielen Stunden. Nachdem die ersten (blausäurehaltigen) Portionen

abdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und fängt erst wieder diejenigen, bei ziemlich hohen Temperaturen erscheinenden, Portionen in einer neuen Vorlage gesondert auf, die stark nach bitteren Mandeln riechen. Diese enthalten nun das Bittermandelöl oder das Nitrobenzol. Zur Entscheidung, ob der auf diese Weise (durch fractionirte Destillation) gewonnene Körper Bittermandelöl oder Nitrobenzol sei, verfährt man folgendermassen:

Man löst die nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit in etwas Weingeist, bringt sie in eine nicht zu enge Eprouvette, oder in ein kleines Becherglas, fügt etwas Zink, in Pulver oder Stückchen, und verdünnte Salzsäure hinzu und lässt die Wasserstoffentwicklung 10—15 Minuten andauern (durch diese Operation wird das Nitrobenzol in Amidobenzol [Anilin] verwandelt). Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird die Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt und in einem Kölbchen mit Aether geschüttelt. Der Aether nimmt nun das Anilin auf. Die ätherische Lösung wird abgegossen oder durch einen Scheidetrichter von der unteren Flüssigkeit getrennt und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet. Das Anilin bleibt als farblose, häufiger gelblich oder bräunlich gefärbte, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch zurück. Man nimmt eine Portion derselben, löst sie in Wasser und fügt einige Tropfen einer Chlorkalklösung hinzu. War der Körper Anilin, so wird die Flüssigkeit blau oder violettblau und bald schmutzigroth; fügt man Salzsäure hinzu, so wird sie rosaroth.

Zu einer anderen Portion fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen von Mangansuperoxyd oder doppelt chromsauren Kali's. War der Körper Anilin, so wird die Probe blau oder purpurfarben. — Gelingen diese Reactionen, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass der untersuchte Körper Nitrobenzol ent-

hielt, da Bittermandelöl unter diesen Bedingungen kein Anilin liefert [1]).

Man prüft auf Nitrobenzol und Bittermandelöl natürlich nur dann, wenn das Oel oder die Pomade nach bitteren Mandeln riecht.

IV. Schönheitsmittel (Cosmetica).

Hieher sind zu rechnen: die verschiedenen Schönheitswässer, Hautpomaden (Cold Creams), Balsame und Schminken.

Chemische Charakteristik.

Die Waschwässer sind theils Emulsionen (z. B. Mandelmilch), deren Hauptbestandtheile fette und ätherische Oele, Seifen, Wachs, Wasser, manchmal auch Alkohol und Wallrath sind, theils parfümirte wässerige, sehr oft glycerinhaltige Lösungen verschiedener, theils unschädlicher, theils schädlicher anorganischer Verbindungen. Zu ersteren gehört z. B. der häufig angewandte Borax (borsaures Natron), zu letzteren Blei- und Quecksilberverbindungen (Sublimat).

Die Haut- und Lippenpomaden bestehen gewöhnlich aus fetten und ätherischen Oelen, Wachs, Schmalz, häufig Wallrath, Harzen, und können auch anorganische Substanzen beigemengt enthalten.

Balsame sind eigentlich genau genommen Mischungen von Harzen und flüchtigen Oelen. Sie können jedoch, als Schönheitsmittel, manche der oben genannten Beimengungen enthalten.

Schminken. Es giebt rothe und weisse Schminken. Die rothen sind gewöhnlich parfümirte Lösungen von carmin-

---

[1]) Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass auch Strychnin eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt.

saurem Ammoniak. Die weissen enthalten gewöhnlich basisch salpetersaures Wismuth (Magisterium Bismuthi), gebrannte Magnesia, neben Traganth, oder sonst einem gummiartigen Körper. Zu Bühnenzwecken dienen natürlich auch anders gefärbte Schminken.

Chemische Untersuchung.

Waschwässer. Emulsionen werden am besten am Wasserbade so stark als möglich eingedampft. Der Rückstand wird mit mässig starker Salpetersäure oder Salzsäure längere Zeit gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat, nachdem man die freie Säure durch Erwärmen am Wasserbade verjagt hat, nach dem gewöhnlichen analytischen Gang auf anorganische Bestandtheile. Waschwässer anderer Art, d. h. solche, die nur wässerige oder glycerinhaltige Lösungen sind, kann man oft ohne weitere Vorbereitungen auf anorganische Körper prüfen. Sind sie gefärbt, so digerirt man erst mit Thierkohle, indem man in die Flüssigkeit unter Erwärmen so lange kleine Mengen Thierkohle einträgt, bis sie entfärbt sind, filtrirt hierauf und untersucht das Filtrat nach dem gewöhnlichen analytischen Schema. Enthalten die Flüssigkeiten Alkohol oder ähnliche flüchtige Körper, so werden diese am Wasserbade verjagt, bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet. — Ist die glycerinhaltige Lösung zu dickflüssig, so wird sie vorher mit Wasser verdünnt.

Haut- und Lippenpomaden, sowie Balsame werden auf dieselbe Weise untersucht, wie das für Seifen angegeben wurde. Man kocht eine Portion derselben in einer Porcellanschale mit mässig starker Salz- oder Salpetersäure (mit letzterer, wenn auf Blei Rücksicht genommen wird), lässt dann erkalten, verdünnt mit Wasser, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate nach dem analytischen Schema.

Schminken. Enthält die Lösung feste Theile suspendirt, wie das z. B. bei Schminken der Fall ist, die Magisterium Bismuthi enthalten, so filtrirt man zunächst und prüft Filtrat und den am Filter befindlichen Rückstand gesondert, nach dem analytischen Schema. — Ist die Flüssigkeit gefärbt, so wird sie auf die Weise mit Thierkohle entfärbt, wie das früher bei den Waschwässern angegeben wurde, und dann ohne Weiteres nach dem qualitativen Schema geprüft.
