

diese Weise lässt sich das spezifische Gewicht des reinen Wachses erreichen), so müsste das Resultat der vorstehenden Berechnung auf die Summe von Talg und Japanischem Wachs bezogen werden.

8. Wägung des Wassers im Wachs. Frisches Bienenwachs enthält bis zu 4 Prozent Feuchtigkeit oder freies Wasser, auch wohl 2—3 Prozent Honig. Durch längere Lagerung trocknet das Wachs aus, so dass der Feuchtigkeitsgehalt bis auf 0,5 Prozent zurückgeht. Den Wassergehalt bestimmt man mittelst eines circa 1 cm weiten Glasrohres mit 11 gleichgrossen Teilungen, welches an der Mundöffnung circa zu 2 cm erweitert ist. Die unterste Abteilung füllt man genau bis zur Marke mit Glycerin. Damit das Niveau desselben eine ebene Fläche bilde und diese sicher erkannt werde, giebt man einen Tropfen Petroläther darauf, dann bringt man das Wachs in kleinen Stücken in den Cylinder, erhitzt im Wasserbade bis zur Schmelzung derselben und setzt dann noch weitere Stückchen Wachs hinzu, bis es, völlig geschmolzen, die oberste Marke erreicht. Man lässt das Glasrohr und seinen Inhalt noch 1 Stunde in dem Wasserbade von circa 70° stehen und dann erkalten. Das Volum, um welches die Glycerinschicht gewachsen ist, giebt die Menge des in dem Wachs enthaltenen Wassers an. Übersteigt der Wassergehalt nicht 5 Prozent von dem Gewicht des Wachses, so liegt keine Verfälschung vor.

**Walrat, Spermaceti** (*Cetaceum*), bildet im gereinigten Zustande eine im Bruche blättrig krystallinische, weisse, halbdurchscheinende, perlmutterglänzende, weich und kaum fettig anzufühlende, zerbrechliche Substanz von äusserst schwachem, eigentümlichem Geruch und fadem Geschmack. Spezifisches Gewicht circa 0,943, Schmelzpunkt 50—54°. Angezündet brennt Walrat mit hellleuchtender geruchloser Flamme. Es ist in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff leicht und klar, in kaltem Benzin und Petroläther nur zum Teil löslich. Circa 8 Teile kochend heissen und 40 kalten 90 prozentigen Weingeistes lösen 1 Teil Walrat. Walrat ist kein Glycerid. Das Walrat kommt nur mit Stearinsäure (Stearin des Handels) verfälscht vor, diese Verfälschung giebt sich aber durch eine grössere Härte, den Mangel an Perlmutterglanz und ein kleinblättriges Krystallgefüge zu erkennen. Überhaupt ist das Gefüge stets kleinblättrig oder körnig, wenn dem Walrat fremde Substanzen zugesetzt sind. Durch Aufkochen mit verdünnter Natriumkarbonatlösung lässt sich die Stearinsäure dem Walrat entziehen, während letzteres schmilzt und sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt.

**Kakaoöl, Kakaobutter** (*Oleum Cacao; Butyrum Cacao*), das Öl oder Fett aus den Kakaosamen. Es ist gelblich weiss oder weiss, von festerer Konsistenz als Hammeltalg, von circa 0,9 spezifischem Gewicht bei einem Schmelzpunkt zwischen 32 und 34°. Aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt es bei 20°. Ein Scheibchen Kakaoöl auf der Zunge

zerdrückt, schmilzt bald und bewirkt einen milden, angenehmen, fast kühlenden Geschmack. Der Geruch erinnert an geröstete Kakaobohnen. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzin ist das Kakaoöl bei mittlerer Temperatur klar löslich.

Verfälscht wird das Kakaoöl mit dem Talg von jungen Rindern, auch wohl mit Hammeltalg. Die erstere Verfälschung ist schwer zu erkennen, denn der Talg wird durch die Gegenwart von Kakaoöl in Petroläther und Benzin bei mittlerer Temperatur ebenfalls klar löslich. Hier kann nur der Schmelzpunkt und besonders der Erstarrungspunkt einen Anhalt geben. Liegt der Schmelzpunkt über  $35^{\circ}$  und der Erstarrungspunkt über  $22^{\circ}$ , so kann man mit einiger Sicherheit eine Verfälschung annehmen.

**Muskatnussöl, Muskatbutter** (*Oleum myristicae, s. nucistae*), wird aus den Muskatnüssen durch Auspressen in der Wärme bis zu 30 Prozent von dem Gewichte der Samenkerne erhalten. Es ist eine rotbraune, stellenweise weisse, aus Fettsubstanz, flüchtigem Öle und Farbstoff zusammengesetzte Mischung, die den gewürzhaften Geruch und Geschmack der Muskatsamen in hohem Grade besitzt. Bei ungefähr  $45^{\circ}$  C schmilzt dieselbe zu einer braunroten, nicht vollkommen klaren Flüssigkeit und hat das spezifische Gewicht 0,995.

Die Muskatbutter wird ab und zu mit billigeren Talgarten verfälscht angetroffen, die mit gelben und roten Farbstoffen, wie Curcuma oder Santelholz, gefärbt sind. Man erkennt dies, wenn man das verdächtige Muskatöl mit der 10fachen Menge Weingeist erwärmt. Reine Ware ergibt hierbei eine klare, blassgelbliche Lösung, die, nach dem Erkalten filtriert, auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine nur wenig bräunliche, aber keine rote Farbe annehmen darf; auf Zusatz von Ferrichlorid darf diese Lösung nur eine schmutzigbraune, aber keineswegs eine rotviolette, blauviolette oder schwarze Färbung geben.

**Japantal, Japanisches Wachs** (*Cera japonica*). Es ist dies ein pflanzliches, zu den konsistenteren Talgarten gehörendes Fett, das sich vorzugsweise auf den Beeren des in Japan einheimischen Wachsbauemes (*Rhus succedanea*) vorfindet und hieraus durch Auskochen und Auspressen gewonnen wird. Es ist in natürlichem Zustande bläulich grün, wird aber durch Behandeln mit Natronlauge und Bleichen am Sonnenlichte farblos gemacht und kommt so in meist plankonvexen, wie mit einem Hauch überzogenen Scheiben von weisslicher oder schwach gelblicher Farbe in den Handel. Der Schmelzpunkt liegt bei  $52$  bis  $55^{\circ}$  C, das spezifische Gewicht beträgt 0,980—1,000.

Das Japanwachs findet vielfach als Ersatzmittel für Bienenwachs Verwendung; es dient aber auch, wie dies schon bei „Wachs“ erwähnt wurde, sehr häufig und in ausgedehntem Masse zur Verfälschung des Bienenwachses. Es verrät sich in diesem durch seine leichte Verseif-

barkeit, die man durch Kochen mit Boraxlösung dokumentiert. (Siehe „Wachs“.)

Ausser diesem Japantalg kommen noch eine ganze Reihe von festen Pflanzenfetten in den Handel, die man als „Pflanzenwachs“ zu bezeichnen pflegt, z. B. das chinesische Wachs, Karuauba-Wachs, Palmenwachs, Okuba-Wachs, Myrtenwachs u. s. w. Sie spielen jedoch alle nur eine untergeordnete Rolle und werden deshalb hier nur dem Namen nach erwähnt.

**Lorbeeröl** (*Oleum lauri expressum*). Dieses grüne, salbenartige, krystallinische, aus Fett und flüchtigem Öle bestehende Produkt wird durch Auspressen der Lorbeerfrüchte gewonnen. Es schmilzt bei 40° C zu einer tiefbraunen, aromatischen Flüssigkeit.

Das Lorbeeröl wird bisweilen mit einem Gemisch von Talg, Baumöl und Fett verfälscht angetroffen, das zur Erzielung einer grünen Farbe entweder mit grünen Pflanzenteilen (*Juniperus Sabina*) digeriert oder wohl gar durchaus künstlich mit Curcuma und Indigo gefärbt ist. Dem erwähnten Fettgemisch geht die charakteristische krystallinische Struktur ab, sowie es auch durch einen weniger gewürzhaften Geruch erkannt wird. Curcumafarbstoff wird nachgewiesen, indem man das Lorbeeröl in geschmolzenem Zustande mit der doppelten Menge Alkohol erwärmt und den nach dem Erkalten klar abgegossenen Alkohol mit Ammoniak versetzt; bei Gegenwart von Curcuma findet eine intensiv-rote Färbung statt. — Einen Kupfergehalt, der etwa zur Vermehrung der grünen Färbung absichtlich zugesetzt sein sollte, würde man beim Schütteln mit Salmiakgeist an der hierbei auftretenden Blaufärbung erkennen.

**Seife. Schmierseife. Harte Seife.** Man unterscheidet im Handel Schmierseifen oder Kaliseifen und harte Seifen oder Natronseifen. Die letzteren unterscheidet man einerseits als Talg-, Öl-, Fett-, Harzseifen, andererseits als Kernseifen, gerührte oder gefüllte Seifen oder, nach Art der Fettsubstanz, als Olivenölseifen, Kokosnussölseifen, Palmölseifen etc.

Bei der Untersuchung der Seifen kommt in Betracht 1. der Trockenzustand oder Wassergehalt, 2. der Gehalt an Fettsäure und Alkali, 3. die Art des Alkalis und die Art, sowie die Abstammung der Fettsäure, 4. Verfälschungen.

1. Der Trockenzustand oder Wassergehalt steht mit dem Wert einer Seife in engster Verbindung, besonders bei einer harten Natronseife und Talgseife, welche bei der gewöhnlichen Wäsche verbraucht wird. Eine wenig Wasser enthaltende Seife ist schwerer in Wasser löslich, ihr Verbrauch daher ein sparsamer. In den sogenannten geschliffenen Seifen ist durch Zusatz von Soda eine grosse Menge (bis zu 25 Prozent) Wasser gebunden, ohne dass das Äussere der Seife diesen Gehalt verrät.

Man bestimmt den Wassergehalt einfach durch Austrocknen einer gewogenen Menge Seife, welche zu feinen Scheiben zerschnitten ist, anfangs bei gelinder Wärme (40—50°), dann im Wasserbade oder an einem Orte, welcher eine Temperatur von 80—100° hat, so lange bis ein Gewichtsverlust nicht mehr stattfindet. In diesem Zustande enthält eine harte Talgseife immer noch circa 2 Prozent Wasser. Der Wassergehalt einer lufttrocknen Natronseife, worunter im Handel eine ausgetrocknete Waschseife verstanden wird, kann auf 10 Prozent (exklusive jener 2 Prozent) angenommen werden. Das Seifenstück, welches auf den Feuchtigkeitsgehalt geprüft werden soll, ist wohl meist in den nach aussen liegenden Schichten trockner als in den inneren. Es müssen daher völlig diametrale Scheiben zum Trocknen genommen werden. — Eine genaue Wasserbestimmung in der Seife ist von Gräger angegeben: 10 g der in dünne Scheiben geschnittenen Seife werden in 90 *ccm* 90prozentigem Weingeist gelöst, die Lösung durch Nachgiessen von Weingeist bis auf das Volum von 100 *ccm* gebracht und von dieser durch Absetzenlassen geklärten Lösung 10 *ccm* mit Wasser verdünnt, mit Chlorcalcium ausgefällt, der Niederschlag in einem tarierten Filter gesammelt, abgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Teile des trocknen Niederschlages (Kalkseife) entsprechen 101,5 Teilen wasserfreier Seife.

2. Bestimmung des Fettsäure- und Alkaligehaltes der Seifen. — a) Nach Buchner wird die Seifenlösung in einem graduierten Cylinder durch Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Seife dem Volum nach gemessen. Buchner nimmt 1 *ccm* Fettsäure im Durchschnitt zu 0,93 g an und berechnet den Seifenwert nach dem empirischen Satze, dass 100 Gewichtsteile Fett durchschnittlich 155 Gewichtsteile Kernseife ausgeben. Das Gewicht des Fettes, welches zu einer Seife verwendet wurde, findet man (nach Buchner), wenn man zu dem Gewichte der Fettsäure  $\frac{1}{16}$  (Glycerioxyd) hinzurechnet. — b) Hagers Methode der Wertbestimmung der Seifen (pharm. Centralh. 1860, No. 18) ist geeignet, auch vom Nichtchemiker ausgeführt zu werden: 10 g der zu untersuchenden Seife werden in einem porzellanenen Schälchen unter Erwärmung in circa 50 *ccm* destillierten Wassers gelöst und der heissen Lösung 6 *ccm* reiner Salzsäure von circa 1,124 spezifischem Gewicht oder 9 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (gemischt aus 1 konzentrierter Säure und 5 Wasser) oder soviel dieser Säuren allmählich hinzugeköpft, bis eine stark saure Reaktion erreicht ist. Hierauf werden 10,0 g altes weisses oder gelbes ausgetrocknetes Wachs in die Flüssigkeit gegeben, unter Erhitzen zum Schmelzen gebracht und dann das Ganze zum Erkalten beiseite gestellt. Das mit der Fettsäure gemischte, eine starre Masse bildende Wachs lässt sich von der Salzlösung leicht abheben und wird nach dem Abtrocknen mittelst Fliesspapiers gewogen. Das Mehrgewicht des Wachses ist die Fettsäure. 100 Fettsubstanz liefern (nach Hager)

150—160 guter feuchter Kernseife oder 115 einer an der Luft gut ausgetrockneten Kernseife; oder 80 Fettsäure entsprechen 100 Teilen ausgetrockneter Kernseife. Bei den gewöhnlichen Natronseifen repräsentiert der wirkliche Gehalt an Kernseife den wahren Wert. Hat letztere z. B. einen Wert von 0,6 Mark à Pfund (500 *g*), und ergab die Analyse einer Seife 38,5 Prozent Fettsäure, so ist die untersuchte Seife à Pfund nur ( $80 : 38,5 = 0,6 : x =$ ) 0,29 Mark wert. Bei den Kali- oder Schmierseifen ist der Wert nach dem Quantum der Fettsubstanz zu berechnen, welches zur Seife verarbeitet ist. 11 Teile Fettsäure entsprechen durchschnittlich 12 Teilen starrer Fettsubstanz, oder 12 Teile starre Fettsubstanz enthalten 1 Teil Glyceryloxyd. 19 Teile weiche oder flüssige Fettsäure entsprechen durchschnittlich 21 Teilen Fettsubstanz. — c) Pons' volumetrisches Verfahren der Wertbestimmung der Seife. Pons stellt als Muster oder Typus die marmorierete Marseiller-Seife auf. Diese Seife hat nämlich eine fast konstante Zusammensetzung und kann nur ungefähr 30 Prozent Wasser enthalten. Da über diese Grenze hinaus der Teig nicht mehr fest genug wäre, würde die Marmorierung zu Boden fallen und die Seife nicht mehr das gewöhnliche Aussehen haben. Diese Seife besteht aus:

Soda	6
Fettsäure	64
Wasser	30
	100

Nach der Rechnung wird 1 *g* von dieser Seife genau von 0,1074 *g* Calciumchlorid oder 0,2582 *g* salpetersaurem Baryt zersetzt. So wird also eine aus 1,074 Calciumchlorid in 1000 *ccm* destilliertem Wasser bestehende Flüssigkeit von einem gleichen Volumen einer andern Flüssigkeit zersetzt werden, welche aus 10 *g* marmorierter Seife in 100 *ccm* 25prozentigem Alkohol und so viel destilliertem Wasser besteht, um 1000 *ccm* Flüssigkeit zu geben. Sobald man den geringsten Überschuss Seifenflüssigkeit dazu giebt, erhält man durch Schütteln einen anhaltenden Schaum, wie bei der hydrotimetrischen Analyse. Man verfährt nun nach Pons, wie folgt: Man giebt in eine mit einem Stöpsel versehene Flasche von 60—80 *ccm* Inhalt 10 *ccm* titrierter Chlorcalciumlösung und setzt ungefähr 20 *ccm* destilliertes Wasser zu. Andererseits wägt man 10 *g* der zu analysierenden Seife ab, welche in Spänen und so abgeschnitten werden, dass sie so genau wie möglich die mittlere Zusammensetzung des Musters darstellen, und löst sie in 100 *ccm* Weingeist von 85 Prozent auf. In diesem ersten Stadium der Operation scheidet man die erdigen oder unlöslichen Substanzen aus. Man trennt sie durch Filtrieren oder Dekantieren, wobei man den Niederschlag mit etwas zur Flüssigkeit hinzugesetztem Weingeist abwäscht; dann giesst man destilliertes Wasser zu, um 1000 *ccm* Flüssigkeit zu erhalten. Mit

dieser Flüssigkeit füllt man einen in Zehntel Kubikcentimeter getheilten Glaszylinder, indem man den Nullpunkt um ein Zehntel Kubikcentimeter überschreitet. Dieses Plus stellt den Überschuss der Flüssigkeit dar, welche erforderlich ist, um den anhaltenden Schaum nach völliger Fällung des Kalksalzes zu bewirken. Man giesst sodann die Flüssigkeit tropfenweise aus dem Masszylinder in die Analysierflasche. Sobald man durch Schütteln einen anhaltenden Schaum erhalten hat, liest man auf dem Masszylinder die Zahl der gebrauchten Kubik-Centimeter der Seifenlösung ab; man dividirt endlich 10 *ccm* durch diese Zahl und erhält so das wahre Verhältnis der auf den Mustertypus zurückgeführten Seife. Wenn die gelesene Ziffer 10 *ccm* ist, so ist das probierte Muster eben so reichhaltig, als der angenommene Typus; bei 20 *ccm* ist ihre Reichhaltigkeit  $\frac{1}{2}$  oder 50 Prozent von der Typuseife. Pons titrierte nach dieser Methode 5 Seifegattungen und die von ihm erhaltenen Resultate waren:

Schwarze Seife	13,1 <i>ccm</i>
Weisse gemeine	8,6 "
Toiletteseife	9,5 "
Mandelseife	7,7 "
Gemeine Marseiller-Seife	9,7 "

Die Resultate dieser Methode sind also nur relative. Statt der Marseiller marmorierten kann auch jede andere als Normalseife angenommen werden, nur ist dann die Chlorcalciumlösung damit in das entsprechende Verhältnis zu bringen. — d) Nach Gräger empfiehlt sich das folgende volumetrische Verfahren: Man wägt 25 oder 50 *g* der Seife ab, bringt sie in ein Becherglas, welches etwa 300 *ccm* Wasser enthält, und erwärmt gelinde bis zu erfolgter Auflösung. Nachdem die Seifenlösung wieder ganz erkaltet ist, vermischt man sie mit soviel Kochsalzlösung, dass eine Natronseife entsteht und diese sich auch abscheidet. (Das Kochsalz darf keine Erdsalze enthalten, eine Bedingung, welcher reines Steinsalz genügt.) Die breiförmig abgeschiedene Seife bringt man auf ein Papierfilter und wäscht sie hier mit einer kalten Kochsalzlösung so weit aus, dass das Waschwasser nur noch schwach alkalisch reagiert. Alle Schmierseifen haben einen mehr oder weniger grossen Überschuss an Alkali. Dieses findet man seiner Menge nach, wenn man die vereinigten Waschwässer, oder einen beliebigen, aber gemessenen Teil davon durch Normal-Salz- oder -Salpetersäure austitriert. Die auf dem Filter zurückgebliebene Seife spült man unter Anwendung einer Spritzflasche mittelst Kochsalzlösung in ein Becherglas. Im Falle man hierzu unverhältnismässig viel Kochsalzlösung gebraucht hätte, giesst man, nachdem die Seife sich gesetzt hat, soviel wie möglich davon wieder ab. Je nach der zum Versuch angewendeten Menge Seife erfährt man auch annähernd den Gehalt

derselben an Alkali, indem man zur Zersetzung der Seife 5fach-Normalsalzsäure zusetzt (durch einfache Normalsäure wird die Seife nur sehr langsam zersetzt). Man erwärmt im Wasserbade, wobei das Becherglas mit einer Glasplatte zugedeckt gehalten wird, bis zur vollständigen Zersetzung und Trennung des Fettes von der Salzlösung und lässt dann erkalten. Gewöhnlich erstarrt hierbei das Fett so weit, um die Salzlösung abgiessen und auch das Fett etwas abspülen zu können. Sollte aber das Fett nach dem Erkalten nicht erstarren, so erwärmt man das Ganze noch einmal mit einer gewogenen Menge Wachs, Stearinsäure oder Paraffin bis zum Schmelzen, und erhält alsdann eine Fettscheibe, von der sich die Salzlösung trennen, und welche sich abwaschen, durch Umschmelzen trocknen und wägen lässt. Durch Titrieren der bei der Zersetzung der Seife erhaltenen sauren Flüssigkeit mittelst Normal-Alkalis erfährt man den Gehalt der Seife an gebundenem Alkali (Kali und Natron zusammen, denn die Kaliseifen werden durch Kochsalz niemals zu reinen Natronseifen umgesetzt), und durch Wägen der getrockneten Fettscheibe den Gehalt der Seife an Fettsäuren. Freies oder überschüssiges Alkali lässt sich leicht in einer Seife durch Atzsublimat erkennen. Betupft und bereibt man die Schnittfläche der Seife mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so erfolgt keine Färbung, weil die fettsaure Mercuriverbindung farblos oder weiss ist; bei Gegenwart von freiem Alkali entsteht wegen Abscheidung roten Quecksilberoxyds eine braunrote Färbung. In einer Seifenlösung verhält sich das Reagens ebenso. Bei Harzseife wird von Naschold neutrales Mercuronitrat empfohlen, welches man in konzentrierter Lösung der kalten Harzseifenlösung zusetzt. Freies Alkali scheidet daraus grauschwarzes Quecksilberoxydul ab. Unbrauchbar erweist sich dieses Reagens bei Gegenwart von Alkalichloriden. Quantitativ wird freies Alkali bestimmt, indem man eine gewisse Menge der Seife zerschneidet, in wenig heissem Wasser löst, nach Zusatz von Kochsalzlösung aufkocht, erkalten lässt, die Unterlauge abgiesst und nun alkalimetrisch prüft. Freies unverseiftes Fett in einer Seife verrät sich durch das schmierige Wesen beim Befühlen der Seife mit den Fingern. Es kann durch Petroläther bei 20° C extrahiert werden.

3. Bestimmung der Art des Alkalis und der Abstammung der Fettsäure. Das Alkali in einer Seife des Handels ist entweder Natron oder Kali oder beides zugleich. Behufs der Bestimmung ist die Seife einzuäschern und die Asche nach den Bd. I, S. 52—54 gemachten Anweisungen zu untersuchen. Hiermit kann gleichzeitig eine Prüfung auf Verfälschungen der Seife mit Kieselsäure, Thon etc. verbunden werden.

Die Bestimmung der Fettsäure auf Abstammung ist eine sehr schwierige und unsichere. Da die Fettsäuren im allgemeinen die Konsistenz und den Schmelzpunkt der entsprechenden Fettsubstanz besitzen,