

als 3,8, so ist wahrscheinlich Japanwachs, Carnaubawachs oder Unschlitt zugesetzt. Ist dabei die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Ist die Verhältniszahl kleiner als 3,6, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt.

Bei künstlich (mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure) gebleichtem Wachs ist die Säurezahl erhöht, die Verhältniszahl (s. u.) kann also erniedrigt erscheinen, die Aetherzahl bleibt die gleiche.

Ueber die Fälschungsmittel giebt die Tabelle von *Hübl-Allen* Aufschluss:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Bienenwachs, gelbes	20	75	95	3,75
chemisch gebleicht	24	71	95	2,96
Spermacet	Spuren	128	128	—
Carnaubawachs	4—8	76	80—84	9,5—19
Chines. Wachs	Spuren	63	63	—
Japanwachs	20	195	215	9,75
Myrthenwachs	3	205	208	68,3
Talg und Presstalg	10	185	195	18,5
Stearinsäure, technisch	200	0	200	0
Kolophonium	180	10	190	0,056
Paraffin und Ceresin	0	0	0	—

(Die Verhältniszahl giebt das Verhältnis der Esterzahl zur Säurezahl an.)

Seife.

1. Allgemeine Methoden.

a. Bestimmung des Wassergehaltes. Eine z. B. durch Ausbohren mittelst eines Korkbohrers entnommene Durchschnittsprobe schabe man fein; von dem so erhaltenen Schabsei wäge man in ein weites Wäagegläschen 5—10 g ab, trockne zunächst bei 60—70°, dann im Wassertrockenschrank bis zu konstantem Gewicht. (Wird für d reserviert!) — Gute gewöhnliche Hausseife wird bei 100° nicht mehr als 20%, gute Kernseife nicht mehr als 10—15% Wasser abgeben. (Arzneimittel bei *Sapo domesticus*. „10 Teile der in dünne Scheiben zerschnittenen Seife sollen durch Trocknen bei 100° nicht mehr als 2 Teile an Gewicht verlieren.“ Ebenso bei *Sapo oleaceus*.)

b. Fettsäurebestimmung. Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes löst man 10 g einer zerkleinerten Durchschnittsprobe in einer samt einem kleinen Glasstabe gewogenen Glasschale (oder Becherglas) in wenig Wasser, giebt 10 g verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu und kocht (bei aufgelegtem Uhrglase) so lange, bis die Fettsäuren in vollkommen klarer

Schicht obenauf schwimmen. Dann lässt man erkalten, wobei die Fettsäuren meistens erstarren. Bleiben sie flüssig, so giebt man 10 g Paraffin, Stearin oder Wachs hinzu und bringt nochmals zum Sieden. Der erstarrte Kuchen wird dann an zwei einander entgegengesetzten Punkten seines Randes mit dem Glasstabe durchstochen und die wässerige Flüssigkeit abgossen. Man schmelzt die Fettsäuren, um sie auszuwaschen, noch zwei- bis dreimal mit reinem Wasser um und trocknet schliesslich im Wassertrockenschrank.

Das Gewicht der Fettsäuren (ev. Abzug des zugeetzten Paraffins!) ist auf die Anhydride umzurechnen, d. h. es sind auf 100 Teile 3,25 Teile in Abzug zu bringen. (Vgl. übrigens c!) Aus der Konsistenz der zuerst abgeschiedenen Fettsäuren (nach dem Erkalten vor Zusatz des Paraffins!) lässt sich ein Schluss darauf ziehen, ob festes oder flüssiges Fett verwendet wurde; sie haben etwa die gleiche Konsistenz.

c. Prüfung auf freie Fettsäure; Bestimmung derselben. Man löst die Seife in säurefreiem Alkohol und prüft mit Phenolphthaleïn; tritt keine Rötung ein, so titriert man mit alkohol. $\frac{1}{2}$ Normalkalilösung (vgl. pag. 130).

d. Nachweis und Bestimmung von unverseiftem Fett. Man schüttle eine Probe der bei 100° getrockneten Seife (s. a.!) mit Chloroform; beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das eventuell vorhandene unverseifte Fett zurück. — Zur quantitativen Bestimmung extrahiert man den gewogenen Rest im Soxhletapparat mit Chloroform, verdunstet das Chloroform, trocknet und wägt den Rückstand.

Unverseiftes Fett kann auch qualitativ und quantitativ durch Ausschütteln der Lösung von (10 g) Seife in Wasser bestimmt werden.

e. Nachweis und Bestimmung eines Harzzusatzes. Vermutet man nach der braungelben Farbe in der Seife Harz- bzw. Harzseifegehalt, so löst man (nach *Gottlieb*) die Seife in Wasser und etwas Natronlauge, erhitzt die Lösung zum Sieden und fällt mit mässig konzentrierter Bittersalzlösung die Fettsäuren als Magnesiumsalze aus. Man lässt nach völliger Ausfällung noch 2—3 Minuten lang sieden, filtriert die noch heisse Lösung und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an; bei Gegenwart von Harz entsteht reichliche Trübung.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzgehaltes benutzt man die auf der Aetherlöslichkeit des harzs. Silbers beruhende *Gladding'sche*, von *Hübl* und *Stadler* modifizierte Methode. (Das Harz wird mit den Fettsäuren bei der Bestimmung b zusammen abgeschieden.)

0,5—1 g des Harzfettsäuregemenges werden mit ca. 20 cc Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit Lauge neutralisiert. Dann

bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf etwa 200 cc und setzt nun soviel Silbernitratlösung zu, dass alles gefällt ist. Der Niederschlag wird, vor Sonnenlicht geschützt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und sodann im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahiert. Hat man richtig gearbeitet, so läuft der Aether gelb oder hellbraun, aber nicht dunkelbraun gefärbt ab. Der ätherische Auszug wird, wenn nötig, filtriert und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn sodann mittelst des Scheidetrichters trennt. Man filtriert von etwas suspendiertem Chlorsilber ab, wäscht den Scheidetrichter und das Filter mit Aether nach, bringt vorsichtig zur Trockne und wägt das bei 100° getrocknete Harz.

f. Bestimmung des freien und kohlen. Alkalis. Man löst (nach der Geissler'schen, von Dieterich bestätigten Methode) 1 g Seife in 30 cc Alkohol von 96 %, setzt 5 cc $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure zu und erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Ist die Lösung wieder erkaltet, so titriert man den Ueberschuss an Säure mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge unter Zusatz von 2 Tropfen Phenophtaleinlösung zurück. Die verbrauchten CC. Schwefelsäure geben mit 0,40 für Natron, mit 0,56 für Kali multipliziert das Gesamtalkali in Prozenten.

g. Bestimmung des Glycerins. Da die Seifen bei unvollständigem Aussalzen Glycerin zurückhalten, die Menge desselben besonders bei gefüllten Seifen, Glycerinseifen auch gross sein kann, ist unter Umständen Bestimmung desselben vorzunehmen. Man löst ca. 5 g der Seife (bei transparenten Glycerinseifen 1 g) in Wasser, scheidet, wie bei b angegeben, die Fettsäuren, neutralisiert das Filtrat mit Alkali und bestimmt nach Zusatz von 10 g Aetzkali das Glycerin durch Permanganat (vgl. pag. 146).

h. Sonstiges. Die Art des zur Verseifung benutzten Alkalis erfährt man durch qualitative Prüfung des Filtrates von b. — Kochsalz, Soda, Kreide, Gips etc. bleiben beim Lösen der Seifen in Alkohol zurück und sind in diesem Rückstande nachzuweisen. Wasserglas giebt sich bei der Fettsäurebestimmung (b) zu erkennen: es scheidet sich Kieselsäure als Gallerte am Boden des Zersetzungsfasses aus.

2. Prüfungsvorschriften des Arzneibuches.

a. Sapo kalinus.

„Eine Lösung von 10 g Kaliseife in 30 cc Weingeist soll nach dem Versetzen mit 0,5 cc Normalsalzsäure klar bleiben und auf Zusatz von 1 Tropfen Phenophtaleinlösung sich nicht rot färben.“

Prüfung auf Harz (eventuelle Trübung oder Fällung); Bestimmung des freien Alkalis (zulässig 0,28 % KOH).

b. Sapo kalinus venalis.

„Löst man 5 g Schmierseife in 10 cc heissem Wasser und versetzt 1 Raumteil der erkalteten Lösung mit 1 Raumteil Weingeist, so soll die Mischung klar bleiben und auch nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure einen flockigen Niederschlag nicht abscheiden“.

Beim Lösen in Wasser könnten unlösliche mineralische Zusätze, sowie Stärke u. s. w. ungelöst bleiben (Prüfung!); beim Zumischen von Alkohol könnten wasserlösliche Stoffe, z. B. Wasserglas (Prüfung!) gefällt werden, beim Salzsäurezusatz könnte Harz ausgeschieden werden.

Ferner ist Bestimmung des Fettsäuregehaltes vorgeschrieben.

„Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes löst man 5 g Schmierseife in 100 cc heissem Wasser. Die Lösung wird in einem Arzneiglase mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die ausgeschiedene Fettsäure klar auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmt. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man 50 cc Petroleumbenzin zu, verschliesst das Glas und bewegt es, bis die Lösung der Fettsäure erfolgt ist. 25 cc dieser Lösung lässt man im Becherglase bei gelinder Wärme verdunsten und trocknet den Rückstand bis zum gleichbleibenden Gewicht bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur. Das Gewicht des Rückstandes soll mindestens 1 g betragen.

Vgl. pag. 143. Die Fettsäure wird hier noch in Petroleumbenzin aufgenommen. — Der Gehalt an Fettsäuren, als Säuren, nicht als Anhydride berechnet, soll nach Obigem 40% betragen.

c. *Sapo medicatus*.

„Eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 g medizinischer Seife in 5 cc Weingeist soll, nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, nicht gerötet und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.“

Abwesenheit freien Alkalis, Prüfung auf Metalle.

Glycerin.

a. Gehaltsbestimmung.

Erfolgt bei reineren Sorten durch Bestimmung des spez. Gewichts; die zugehörigen Glycerinprocente sind aus der beigefügten Tabelle pag. 147 zu entnehmen oder zu berechnen.

Bei stärker mit anorganischen Stoffen verunreinigtem Glycerin ermittelt man den Gehalt durch Bestimmung mit Permanganat: 0,2—0,3 g Glycerin werden mit Wasser verdünnt, zur Lösung 10 g Aetzkali und dann bei gewöhnlicher Temperatur soviel einer ca. 5%igen Kaliumpermanganatlösung zugegeben, dass die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt erscheint. Sodann er-