

von Säurezahl (SZ) und Verseifungszahl (VZ) gewonnene Aussage über die Eigenschaften der untersuchten Substanz ungewiß und erfordert eine spezielle mengenmäßige Bestimmung des Seifenkörpers, wobei sowohl nichtflüchtige anorganische als auch organische und anorganische flüchtige Kationen in Betracht zu ziehen sind. Die quantitative Bestimmung von Fett- und Wachsseifen wird nach einer von CL. BAUSCHINGER¹ ausgearbeiteten Methode durchgeführt, wobei die als Seifen gebundenen Alkalimetalle in nichtwäßriger Lösung mit alkoholischer Salzsäure gegen Bromphenolblau als Indicator titriert werden. Es wird empfohlen, in Analogie zur Säurezahl, die durch den Verbrauch von Milligrammen KOH/1 g Substanz definiert ist, den Verbrauch der Mineralsäure (meist HCl) in Milligrammen KOH auszudrücken. Dieser, in die entsprechenden KOH-Äquivalentwerte umgerechnete Wert, wird zweckmäßig als Alkalizahl (AZ) bezeichnet. An Hand von Beispielen werden die Vorteile aufgezeigt, welche die Einführung der Alkalizahl für die Auswertung von Seifentitrationen auch bei Gegenwart von freiem Alkali oder freien Fettsäuren bildet.

K. MACHNER

Zur Analytik der Schmierfette, Seifen und ähnlicher Produkte werden von R. KAISER² umfangreiche Mitteilungen gemacht. Es werden chromatographische Methoden und die erschöpfende Anwendung der Fettkennzahlen, besonders solcher empfohlen, die die quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen mit Sicherheit ermöglichen. Es wird vorgeschlagen, die schon bekannten Fettkennzahlen durch die Alkalizahl (AZ)³ zu ergänzen. Von den chromatographischen Verfahren wird die Säulenchromatographie zur Bestimmung und Zerlegung des Alkaliantteils, der Fettester, Fettalkohole und Fettketone und die Papierchromatographie zur Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung (Kettenlängendiagramm) empfohlen. Die Kombination von Kennzahlen am Ausgangsmaterial mit Kennzahlen an quantitativ gewonnenen, chemisch einheitlichen Teilen des Ausgangsmaterials bringt große Vorteile. Da in zunehmendem Maße synthetische Produkte aus der Paraffin-oxydation zur Produktion der oben genannten Stoffe eingesetzt werden, ist die Anwendung klassischer Methoden der Fettanalytik bedenklich geworden. Um schnell ein ausreichendes Bild der Zusammensetzung von Schmierfetten, Seifen und ähnlicher Gemische zu erhalten, wird ein Analysengang mit Kurzmethoden beschrieben, der folgende Arbeiten umfaßt: Im Ausgangsmaterial die Bestimmungen der Alkali-, Säure-, Verseifungszahlen, des Wassergehaltes und die Trennung des Unverseifbaren und Verseifbaren, im Unverseifbaren die Bestimmungen des Brechungsindex, des Erstarrungspunktes, der Jodzahl und der n- und iso-Zusammensetzung, im Verseifbaren die Ermittlung der üblichen Fettkennzahlen und die Herstellung des Papierchromatogramms, außerdem werden Riechstoffe, lösliche und unlösliche Füllstoffe und Farbstoffe erfaßt. Für alle Bestimmungen und auch für einzelne ergänzende Untersuchungen sind im Original ausführliche Arbeitsvorschriften angegeben.

K. MACHNER

Die Bestimmung von freiem Formaldehyd in Photorohpapieren beschreibt W. TAUBE⁴. Man extrahiert eine Probe des Papiers mit Wasser und bestimmt den Formaldehyd colorimetrisch mit Hilfe der Chromotropsäurereaktion nach FEIGL, die genauere Werte liefert als die gleichfalls geprüfte Phloroglucinmethode. Aus trüben Extrakten trennt man den gelösten Formaldehyd vorher durch Destillation ab. — *Ausführung.* 100 cm² der Papierprobe werden, in Schnitzel von etwa 1 cm² verkleinert, mit 100 ml Wasser in einem mit Gummistopfen verschlossenen Kolben

¹ BAUSCHINGER, CL.: Fette u. Seifen **52**, 693 (1950); vgl. diese Z. **135**, 157 (1952).

² Chem. Techn. **8**, 388—395 (1956). Inst. f. organ.-chem. Industrie, Leipzig.

³ PRESTING, W., u. R. KAISER: Chem. Techn. **8**, 386 (1956); vgl. das vorst. Ref.

⁴ Chem. Techn. **8**, 333—337 (1956). Kodak AG, Filmfabrik Köpenick.

eine bestimmte Zeit, z. B. 1 Std im siedenden Wasserbad erwärmt. 2 ml des klaren Extraktes werden mit 3 ml Wasser und 5 ml täglich frisch bereiteter Chromotropschwefelsäure (100 ml konz. Schwefelsäure + 2 ml 5% ige wäßrige Chromotropsäurelösung) versetzt. Man verdünnt nach 10 min mit 10 ml Wasser und colorimetriert nach weiteren 20 min im Colorimeter nach B. LANGE. Bei trübem Extrakt werden 2 ml des Extraktes mit 2 ml Wasser versetzt und unter schwachem Durchsaugen von Luft in der aus Abb. 1 ersichtlichen Apparatur nahezu bis zur

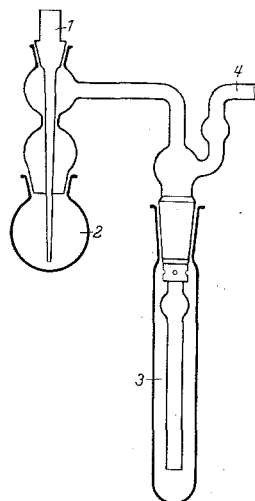


Abb. 1. Destillationsapparat zur Bestimmung von Formaldehyd nach TAUBE. 1 Siedecapillare, 2 Kolben 10–30 ml, 3 Vorlage mit Chromotrop-Schwefelsäure, 4 Vakuum

Trockne destilliert. Das Vorlagegefäß enthält 5 ml Chromotropschwefelsäure und wird während der Destillation gekühlt. Anschließend wird mit Wasser auf 10 ml und nach 10 min auf 20 ml aufgefüllt. Zur Eichung werden 0–5,0 ml einer Formalinlösung verwendet, deren Titer nach Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid acidimetrisch festgestellt wird. Man eicht von 7–160 μg , entsprechend 35 bis 800 mg Formaldehyd/ m^2 Papier, wobei der günstigste Meßbereich zwischen 20 und 100 μg , bzw. zwischen 100 und 500 mg/m^2 liegt. 20–140 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$ Meßlösung, entsprechend 100–700 $\text{mg CH}_2\text{O}/\text{m}^2$ Papier, wurden mit einem maximalen Fehler von 5 $\mu\text{g} \triangleq 20\text{ mg CH}_2\text{O}/\text{m}^2$ bestimmt. Die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure (1,6% ige) an Stelle von Wasser als Extraktionsflüssigkeit ergibt durch Abspaltung chemisch gebundenen Formaldehyds falsche Resultate.

K. GASSNER

Zur Bestimmung von Vinylacetat in Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisaten schlagen M. R. LARDERA, E. CERNIA und A. MORI¹ eine Methode vor, die neben dem Verseifungsreagens stark polare Lösungsmittel benutzt. — *Ausführung.* Man wägt ungefähr 0,5 g Copolymerisat in einen mit Gaseinleitungsrohr und Kühler versehenen Kolben und fügt 20 ml peroxydfreies Dioxan zu. Den Kühler dreht man

nach oben, so daß er als Rückflußkühler wirkt, und beginnt mit dem Einleiten von Stickstoff beim Auflösen der Probe in der Wärme. Nach 5minütigem Kochen versetzt man tropfenweise mit 10 ml 1 n Natriumäthylatlösung, kocht noch 1 Std unter ständigem Einleiten von Stickstoff, fügt 80 ml Wasser zu, dreht den Kühler nach unten und destilliert 50 ml Flüssigkeit ab. Nach dem Auskühlen gibt man in den Kolben 20 ml 20% ige Schwefelsäure und 2 g Silbersulfat und destilliert nun die freigesetzte Essigsäure im Wasserdampfstrom in vorgelegte 0,1 n Natronlauge. Gegen Ende der Destillation fängt man etwas Destillat in einem Reagensglas auf, das mit 1 Tropfen 0,1 n Lauge alkalisch gemacht ist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung enthält, um festzustellen, ob bereits alle Essigsäure übergegangen ist. Die erhaltenen Werte sind zufriedenstellend.

H. FREYTAG

Aldehydgruppen in polymeren Acroleinen kann man, wie R. C. SCHULZ, H. FAUTH und W. KERN² feststellen, nach der Methode von W. M. D. BRYANT und D. M. SMITH³ durch Oximierung bestimmen, wenn man die fast unlöslichen Polymeren in heterogener Phase mit Hydroxylaminhydrochlorid etwa 3 Tage lang stehen

¹ Ann. Chimica 46, 194–198 (1956). Soc. „Polymer“, Terni (Italien).

² Makromolekulare Chem. 20, 161–167 (1956). Univ. Mainz.

³ J. Amer. chem. Soc. 57, 57 (1935); vgl. auch diese Z. 132, 315 (1951).