

tration geeignete Röhren mit eisernem Außenrohr und säurebeständigem Innenrohr“, geschützt worden ist.

Dieses Patent beruht auf der Auskleidung von Gußröhren mit Röhren aus Neutraleisen oder einem hochsäurebeständigen Material und Ausfüllen des entstehenden Zwischenraumes zwischen Mantel- und Futterrohr mit einer kittartigen Füllmasse durch Aufschmieren derselben vor dem Einschieben der Röhre oder Eingießen des breiigen Kittes zwischen die ineinander geschobenen Röhre. Im Betriebe dringt nun die Schwefelsäure oder deren Dämpfe durch die trotz der Füllmasse verbliebenen Hohlräume an das Hauptrohr, greift dieses unter Bildung von Eisensulfat an, das seinerseits, da es in der betreffenden Säurekonzentration unlöslich ist, die Hohlräume ausfüllt und ein weiteres Eindringen von Säure verhindert. Durch die Hitze treten weitere Umsetzungen des Eisensulfates ein, wodurch ein steinharter Kitt in kurzer Zeit gebildet wird, der Mantel- und Futterrohr zu einem Ganzen vereinigt. Bekommt das Futterrohr Sprünge, so daß dort Säure eindringen kann, so wird, vom Mantelrohr ausgehend, ein Ausfüllen und Verkitten des Sprunges im Betriebe in kurzem bewirkt. Dies gilt auch für mit Porzellan oder Steinzeug gefüllte Röhren. Durch dieses Verhalten der gefüllten Röhre ist eine unbeschränkte Lebensdauer derselben garantiert, da das Futtermaterial, besonders Neutraleisen erwiesenermaßen säurebeständig ist. Flanschenstellen dieser neuen Konzentration sind besonders durch die durchgehenden Futterrohre geschützt, und es ist nach kurzer Betriebsdauer ein Undichten werden überhaupt nicht mehr zu befürchten. Daß die Schwefelsäurekonzentration in Röhren ebensogut durchzuführen ist, wie in den früheren geschlossenen Wannen, beweist die Krellkonzentration.

Der Hauptvorteil der neuen Röhrenkonzentration liegt aber vor allem in der beliebig hohen Produktion einer reinen klaren Schwefelsäure von 98—99% Monohydrat, ohne die Apparatur in irgendeiner Weise zu beanspruchen, was von keiner anderen Konzentration, auch die Platinkessel nicht ausgenommen, erreicht werden kann.

Daß die neue Apparatur eine entsprechende höhere Produktion auch von 93/94er klarer Säure herzustellen imstande ist, braucht nicht erst betont zu werden. Hierzu kommt noch, daß sich die Anlagekosten im Verhältnis zur Produktionsmenge weit niedriger stellen als bei allen anderen Apparaten. Durch die neue Konzentration ist auch der Weg gezeigt, den mit der Zeit unrationell werdenden Betrieb der Anhydridanlagen einzuschränken und zum gewohnten billigeren Kammerbetriebe zurückzukehren.

Die Verwendung gefüllter Röhre nach dem D. R. P. 272 158 für Leitungen für heiße Säure und deren Dämpfe dürfte sich gleichfalls mit größtem Vorteil in der Säure-industrie einführen.

[A. 111.]

## Zur Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen.

Von E. BOSSHARD und W. HUGGENBERG.

(Techn. chem. Laboratorium der Technischen Hochschule in Zürich.)

(Eingeg. 13./5. 1914.)

P. Heermann will die Unterschiede, die bei der Untersuchung eines Seifenmusters von verschiedenen Laboratorien erhalten wurden, auf Ungleichmäßigkeiten der Ware, also auf unrichtige Probenahme zurückführen<sup>1)</sup>. Die Schwierigkeiten, die bei manchen, namentlich harten Seifen der Gewinnung eines gleichmäßig zusammengesetzten Durchschnittsmusters entgegenstehen, waren uns nicht unbekannt. Sie sind auch bei der Erhebung der in Frage stehenden Muster berücksichtigt worden. Es ist dies so selbstverständlich, daß wir nicht glaubten, es in unserem

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 27, I, 135 [1914].

Aufsätze<sup>2)</sup>, der nur einen Auszug aus den in der Dissertation von W. Hugenberg<sup>3)</sup> niedergelegten Untersuchungen darstellt, noch besonders hervorheben zu müssen. Auf Seite 23ff dieser Dissertation ist dies aber geschehen. Die Seifenmuster, bei deren Untersuchung die von uns erwähnten so stark voneinander abweichenden Ergebnisse erhalten worden waren, stammten aus einer in einer Kühlpresse erstarrten Seifenplatte (60 × 40 × 4 cm). Um über deren Zusammensetzung an verschiedenen Stellen Aufschluß zu gewinnen, haben wir damals von einer zweiten, in der gleichen Presse hergestellten Platte Proben an 9 verschiedenen Stellen in der Mitte, an den Ecken und an den Rändern entnommen. Die Bestimmung des Gehaltes an freiem Alkali in diesen 9 Proben nach der Chlorbariummethode von Heermann gab Werte, die zwischen 0,690 und 0,943% lagen. W. Hugenberg machte dazu die Bemerkung: „Es zeigen sich also schon ganz merkliche Differenzen. Das Austrocknen schreitet auch nicht gleichmäßig von allen Seiten nach der Mitte hin vor. Es ist natürlich hier die Art der Lagerung, der Verpackung usw. von großem Einfluß. So scheint die rechte untere Ecke der Platte noch wesentlich feuchter als die linke untere zu sein.“ Es werden dann die bekannten Vorschriften für eine richtige Probenahme erörtert. Auch die Veränderlichkeit der Alkalität einer in einer gut schließenden Stöpselflasche aufbewahrten Seifenprobe wurde festgestellt. Ein frisch gezogenes Muster enthielt 0,719% NaOH; nach 10 Tagen wies die Analyse 0,705%, nach 20 Tagen 0,715% und nach 1 Monat 0,690% NaOH nach.

Wir sind, im Gegensatz zu P. Heermann, nach wie vor der Ansicht, daß die von verschiedenen Chemikern bei der Untersuchung der gleichen Seife erhaltenen Unterschiede nicht oder doch nur zum geringsten Teile durch Ungleichmäßigkeiten der Zusammensetzung der Proben bedingt waren. Daß die Heermannsche Methode in den Händen eines und desselben Chemikers genügend übereinstimmende Zahlen ergeben kann, bestreiten wir nicht; unsere eigenen Erfahrungen, unter anderen auch die oben angeführte Zahlenreihe, die nach dieser Methode erhalten wurde, beweisen es. Aber eben so sicher ist, daß die Heermannsche Chlorbariummethode bei geringen Abweichungen in der Art der Ausführung z. B. beim Filtrieren und Auswaschen der Barytseifen, erheblich von einander abweichende Ergebnisse liefert. Unsere Versuche haben gezeigt, woran dies liegt, und die von uns ausgearbeitete Methode sucht die Fehlerquellen zu vermeiden.

Unsere Methode ist seither durch Praktikanten im hiesigen Laboratorium vielfach angewendet und nachgeprüft worden, mit durchweg befriedigenden Ergebnissen. Es hat sich lediglich gezeigt, daß bei dunkel gefärbten Seifen die Erkennung der Endreaktion beim Titrieren unter Anwendung von Naphtholphthalein etwas schwierig sein kann. Es empfiehlt sich, in solchen Fällen nach dem Zusatz von Bariumchlorid einen Überschuß von  $\frac{1}{40}$ -n. Stearinäure zuzufügen und diesen dann mit alkoholischer Natronlauge zurücktitrieren. Der Umschlag vom rötlichen in den grünlichen Ton läßt sich, besonders bei Anwendung der von uns empfohlenen Vergleichslösung, selbst bei ziemlich dunkel gefärbten Seifenlösungen nach einiger Übung scharf erkennen, namentlich wenn man zuletzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas erwärmt. Der Niederschlag ballt sich dann zusammen, die klare Flüssigkeit zeigt die Färbung deutlicher.

Die Verwendung von 50%igem Alkohol als Lösungsmittel, die Heermann als Unbequemlichkeit bezeichnet, kann doch der Einführung der Methode in technische Betriebe kaum ernstlich im Wege stehen. Zur Vermeidung einer Hydrolyse, also einer Abspaltung von Alkali, aus der Seife, ist es eben durchaus nötig, die Auflösung mit Alkohol statt mit Wasser zu bewerkstelligen, wie wir in unserer ersten Abhandlung gezeigt haben. [Art. 96.]

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 27, I, 11 [1914].

<sup>3)</sup> Zürich, Techn. Hochschule 1913.