

Es ergibt sich, daß die Fichte dann zureichend imprägniert ist, wenn man die Kiefer mit der antiseptischen Kraft:

$$a = \frac{6,6}{0,5} = 13,2 \text{ bis } a = \frac{6,6}{0,4} = 16,5,$$

im Mittel $a = 15$ bis 16

imprägniert.

Zu gleicher Forderung ($a = 15 - 16$) gelangt man beim Versuch, die Folgen der Streuung [Abschnitt IV] tunlichst zu beheben.

Das scheitert dormalen:

- a) an den Kosten;
- b) Unmöglichkeit der Zufuhr.

VII. Schlußwort.

1. Nicht nur Chlorzink und Kupfervitriol, sondern auch Sublimat (Kyanisieren) werden in Zukunft durch bessere Stoffe ersetzbar sein.

2. Auch den Teerölsparverfahren gleichwertige Resultate sind erzielbar.

3. Teilweise ist das (1. und 2.) mit Fluoriden und Dinitrophenolen jetzt schon erreichbar.

4. Jedenfalls muß man aber Dinitrophenole und Fluoride richtig gebrauchen.

5. Die noch ungelösten Probleme (bessere Löslichkeit, billiger, Möglichkeit auf $a = 16$ überzugehen) sind erst mit künftigen Stoffen oder Kombinationen jetziger mit künftigen lösbar.

6. Ein Fortschritt ist daher höchst nötig. Das Erreichte genügt zweifellos nicht. [A. 2.]

Die Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen.

Von Prof. Dr. P. HEERMANN (Berlin).

(Vorläufige Bemerkungen zu E. Bosshards und W. Huggenbergs gleichlautender Abhandlung in Angew. Chem. 27, I, 11—20 [1914].)

(Eingeg. 17./1. 1914.)

In ihrem interessanten Aufsatz über die Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen kommen Bosshard und Huggenberg u. a. auf das von mir vorgeschlagene Chlorbariumverfahren¹⁾ zu sprechen und gelangen zu dem Resultat, 1. daß das Verfahren keine einheitlichen Werte, 2. keine genauen Werte ergibt. 1. Erstere Schlußfolgerung wird hauptsächlich darauf basiert, daß (S. 13 Tabelle I) bei der Analyse einer Olivenölseife von vier verschiedenen Laboratorien stark untereinander abweichende Ergebnisse, und daß auch nach den Versuchszahlen der Autoren (Tabelle 3a S. 15) Abweichungen in den Einzelergebnissen ermittelt wurden, die das Verfahren als ungenau oder ungenügend kennzeichnen lassen müssen. 2. Die Ungenauigkeit des Verfahrens wird u. a. daher abgeleitet, daß genau neutrale Seifen und mit einem bestimmten, bekannten Zusatz von Ätznatron versehene Seifen bzw. Seifenlösungen nicht das theoretisch erwartete Resultat zeigten. Auf Grund dieser Beobachtungen stellen die genannten Autoren eine verbesserte Methode auf, indem sie an Stelle des von mir benutzten Wassers zum Lösen der Seife 50%igen Alkohol nehmen und einige andere Abänderungen vorschlagen, die das Verfahren sicherer und besser gestalten sollen. Indem ich a priori annehme, daß die vorgeschlagenen Änderungen in der Tat eine Verbesserung darstellen, da mir die Mittel und deren Wirkung zur Erreichung desselben einleuchtend erscheinen, möchte ich auf die Einzelheiten des Verfahrens heute noch nicht eingehen, dagegen die Vff. doch gern auf folgende Punkte hinweisen.

Der auf Seite 13 erwähnte Streitfall, der zu so stark abweichenden Ergebnissen in den analytischen Befunden geführt hat, hat bei mir eine gänzlich andere Vorstellung ausgelöst, als bei den Vff. Falls richtig (im grobtechnischen Sinne verstanden) ausgeführte Analysen eines und desselben

Materials derartige Unterschiede ergeben, daß das gefundene Alkali in einigen Fällen 2150 und 1620% der niedrigsten Werte beträgt, so wäre selbstredend die Methode nicht nur schlecht und unbrauchbar, sondern es wäre überhaupt keine „Methode“. Insofern geht das Urteil der Vff. noch lange nicht weit genug. Bei der Erklärung dieser Abweichungen (S. 17 rechts unten) gehen die Autoren auf verhältnismäßig unwichtige Punkte ein (Seifeneinwage, Filtration, Länge der Titrationsdauer usw.), die die erwähnten Abweichungen verursachen sollen. Meiner Ansicht nach ist es unmöglich, solche Abweichungen hierauf zurückzuführen, und es dürfte wohl nur eine richtige Erklärung geben: die Ungleichmäßigkeit der Ware. Wer einmal Olivenöl- oder Sulfurölseife gesotten und das Sieden beobachtet hat, wer ferner viel mit diesen technischen Erzeugnissen umgegangen ist, wird die Beobachtung gemacht haben, daß z. B. Marseillerseife häufig Laugenkanäle, Schlieren, Laugentränen usw. aufweist, die den Alkaligehalt einer kleinen Einwagenmenge gegenüber dem wirklichen Durchschnittswert verzehnfachen, verfünffachen und vielleicht verhundertfachen können. Überhaupt muß man in bezug auf Homogenität von Marseillerseifen sehr skeptisch sein. Schon beim Übergießen frischer Schnittflächen solcher ungleichmäßigen Seifen mit Phenolphthalein- oder Quecksilberchloridlösung, ferner bei der Schmeckprobe solcher Seifen überzeugt man sich von dem gewaltigen Unterschied des Alkaligehaltes an verschiedenen Stellen. Die Vff. erwähnen diesen Punkt der Gleichmäßigkeit der Ware überhaupt nicht; ich glaube deshalb annehmen zu müssen, daß sie ihn übersehen haben. Soll der wirkliche Alkaligehalt einer Seife in verschiedenen Laboratorien ermittelt werden, so ist eine Generallösung des Originalmusters herzustellen und diese Lösung zu verteilen und zu untersuchen. Um hierbei noch möglichst sicher zu gehen, ist eine recht große Probe zu lösen, also ein Seifenbad von etwa 20, 50 oder 100 kg in einem bestimmten Volumen Kondenswasser oder ähnliches herzustellen und von diesem den verschiedenen Sachverständigen zu übermitteln. Nur dann tritt einerseits der Unterschied der verschiedenen angewandten Methoden, andererseits die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse klar zutage. Ich bin überzeugt, daß alsdann auch keine solchen Abweichungen vorgekommen wären, wie sie Tabelle I aufweist. Diese technischen Gesichtspunkte sind in der Regel von weit höherem Wert als Verfeinerungen der Verfahren, die an sich natürlich auch stets freudig zu begrüßen sind.

Was meine persönlichen Erfahrungen über die Einheitlichkeit der Analysenergebnisse des Verfahrens betrifft, so kann ich nur sagen, daß sie nichts zu wünschen übrig ließ. In meiner langjährigen Praxis sind viele Hunderte von Proben und Suden von Marseiller- und Bariseifen durch meine Hände gegangen, und die Gleichmäßigkeit der Einzelergebnisse war, technisch gesprochen eine absolute, wenn die Analysen von einer und derselben Generallösung ausgingen. Abweichungen infolge der Ungleichmäßigkeit der Seife kamen in Entsprechung dieser Ungleichmäßigkeiten vor und müssen in die Erscheinung treten. Deshalb unterschied ich homogene und nicht homogene Seifen; bei letzteren konnte ich in den Laugenkanälen und -tränen das Fünffache an Alkaligehalt gegenüber dem Alkaligehalt der laugenfreien Stellen ermitteln. Es wäre natürlich unschwer, das Hundertfache und noch mehr festzustellen; für diesen Zweck brauchte eben nur eine Träne oder eine Luftblase mit Resten der Lauge mit möglichst wenig Grundmasse ausgeschnitten und analysiert zu werden.

Ich möchte auf die allgemeine Frage der Ungleichmäßigkeit technischer Waren (die im übrigen ein außerordentlich wichtiges Kapitel der technischen Analyse darstellt) hier nicht näher eingehen, nur kurz darauf hinweisen, daß sich bei fast allen Stoffen (außer des erwähnten Einschlusses von Unterlauge), die aus einem flüssigen oder halbflüssigen in einen festen oder halbfesten Zustand übergehen, beim Erstarren Entmischung stattfindet. Bekannt ist z. B. vom technischen Ätznatron, daß der Kern des Trommelinhaltes eine andere Zusammensetzung aufweist, als die Ware an den Trommelwandungen. Doch dieses nur nebenbei, um zu zeigen, daß auch bei Seife eventuell noch andere Momente

¹⁾ Chem. Ztg. 1904, Nr. 5.

mitspielen können, die die Ungleichmäßigkeit der Ware veranlassen können. Ich halte diese letzteren im vorliegenden Falle allerdings für verhältnismäßig ganz unbedeutend gegenüber dem ersten Punkt.

In geringem Maße ungleichmäßig erachte ich auch die getrocknete, gepulverte und gelüftete Olivenölseife (Tafel 3a) usw.

2. Was die Genauigkeit der Methode betrifft, so bin ich auch nach der Veröffentlichung von B. u. H. noch der Ansicht, daß sie den höchsten technischen Anforderungen die an die Ermittlung geringer Mengen (und meine Arbeit war ja auch betitelt: „Bestimmung geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen“) gestellt werden können, vollauf genügt. Ich sehe zunächst von der Dissoziation des Barytsalzes ab, die sehr minimal ist, und sich erforderlichenfalls durch eine Korrektur ausschalten läßt. (Für die qualitative Prüfung auf Vorhandensein von freiem Alkali braucht nicht erhitzt zu werden. Neutrale Seifen zeigen dann auch kein Alkali an.) Maßgebender für mich sind aber die Versuche in Tafel 5a, 5b und 5c. Hier wird (siehe Spalte 5) im Mittel von 15 Versuchen 90% des zugesetzten Ätzalkalis wiedergefunden. Im Mittel entgehen also 10% der Feststellung. Diese 10% bei geringen Mengen oder gar Spuren sind in der Tat praktisch völlig belanglos. Hinzu kommt aber, daß B. und H. auch bei ihrem neuen Verfahren zu wenig Ätzalkali wiederfinden (wenn gleich bei größeren Einwägen von 5 g) und zwar auch nur ca. 90% und daraufhin eine Korrektur von 10% (Zuschlag von 10% zu dem ermittelten Alkali) in Vorschlag bringen. Man sieht, der praktische Erfolg ist nur ein geringer. Aber auch er müßte dankbar angenommen werden, wenn nicht das neue Chlorbariumverfahren durch Einführung des Alkohols als Lösungsmittel, der Stearinsäurelösung, des α -Naphtholphthaleins usw. für technische Betriebe und Laboratorien kleine Unbequemlichkeiten mit sich brächte, die zwar für ein Hochschullaboratorium keine Rolle spielen, in technischen Betrieben aber immerhin oft genug ausschlaggebend sind, wenn nicht auf der anderen Seite greifbare Vorteile geboten werden.

Der Hauptzweck vorstehender Zeilen ist aber, die Herren B. und H. auf das Moment der Ungleichmäßigkeit oder oft mangelnden Homogenität von festen Seifen hinzuweisen, ein Moment, das, unbeachtet, zu völlig falschen Schlußfolgerungen führen kann. Die Chlorbariummethode mag verbesserungsfähig sein; so schlecht, wie sie nach Tafel I zu sein scheint, ist sie keineswegs, und mir haben nun wieder Spezialisten auf dem Gebiete der Fett- und Ölanalyse (auf Befragen und durch den Artikel veranlaßt) versichert, daß das Verfahren in bezug auf Gleichmäßigkeit der Ergebnisse über allen Zweifel erhaben ist. Würde das Verfahren derartige Fehlerquellen in sich bergen, wie es die Tafel I darstellt, so würde das Verfahren lange nicht mehr im Gebrauche und auch sicher nicht Konventionsverfahren sein.

[A. 5.]

Apparat zur Bestimmung der Gasdichte¹⁾.

Von Dr. Ing. M. Hofsäss, Karlsruhe.

(Eingeg. 5./2. 1914.)

Der Apparat beruht auf dem Bunsenschen Ausströmungsprinzip und ist in Fig. 1 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus der mittels den Hähnen *b* und *c* verschließbaren n-förmig gebogenen Röhre *d*, die am einen Schenkel ein abgekürztes Manometer *h* und an ihrer Biegungsstelle eine verschließbare Düse *i* trägt. In die Gasleitung eingeschaltet, wird der Apparat bei geschlossenem Hahn *l* in der Richtung der Pfeile durchströmt. Falls in der Leitung genügend Gasdruck vorhanden ist, wird für eine Dichtebestimmung Hahn *l* geöffnet, und die Hähne *b* und *c* werden in Verschlussstellung gebracht. Öffnet man nunmehr Hahn *e*, so strömt das dem Überdruck gegen die Atmosphäre ent-

sprechende Gasvolumen durch Düse *i* aus, wobei die Flüssigkeit des Manometers fällt. Die mittels Stoppuhr zu bestimmende Fallzeit der Manometerflüssigkeit zwischen zwei bestimmten Marken ist das Maß der Dichte. Reicht der in der Leitung herrschende Gasdruck nicht aus, um die Manometerflüssigkeit bis über die obere Marke zu heben, so wird aus *f* durch Heben von *g* die hierfür erforderliche Menge des Versuchsgases in *d* gedrückt und im weiteren wie oben verfahren.

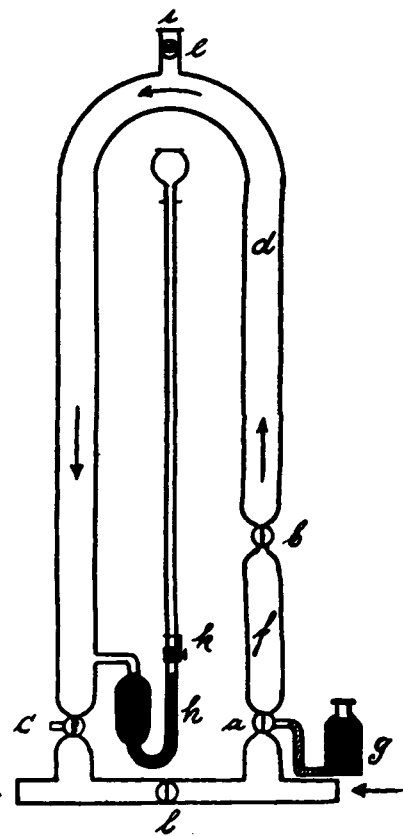
Die relative Dichte eines Gases bezogen auf Luft ist bekanntlich gleich dem Quotienten aus den Quadraten der Ausflußzeit des betreffenden Gases und der Luft bei gleicher Temperatur:

$$d_2 = \frac{t_2^2}{t_1^2}$$

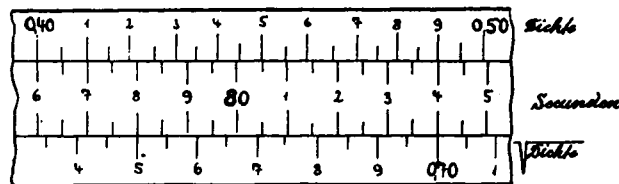
d_2 = relative Dichte des Gases,
 t_1 = Ausflußzeit der Luft,
 t_2 = Ausflußzeit des Gases.

Um diese umständliche und nicht von jedem Laien ausführbare Rechnung zu umgehen, wurde folgende Anordnung getroffen:

Die untere Marke des Manometers ist verschiebbar und wird bei der Bestimmung der Ausflußzeit der Luft derart eingestellt, daß diese genau 2 Minuten beträgt. In obiger Gleichung nimmt dann der Nenner des Bruches konstanten Wert an, und die verschiedenen Gasen bzw. deren Ausflußzeiten (in Sekunden) entsprechenden relativen Dichten können im voraus berechnet werden. In Fig. 2 sind die



Figur 1.



Figur 2.

Ergebnisse dieser Rechnung für Gase von der Dichte 0,4 bis 0,5 skalenmäßig wiedergegeben. (Obere Reihe.) Da in vielen Fällen nicht die Kenntnis der Dichte, sondern der Wurzel aus der Dichte erforderlich ist, sind auch letztere Werte (untere Reihe) aufgetragen.

Eine Nachprüfung des für Luft eingestellten Apparates ist durch die Anordnung der Gefäße *f* und *g*, sowie der Dreiwägehähne *b* und *c* ermöglicht, ohne daß hierbei eine Unterbrechung des Gasstromes notwendig wäre (Hahn *l* geöffnet).

Der Dichtemesser ist in einem mit Handgriff versehenen leicht transportablen Kasten untergebracht und wird von der Firma C. Desaga in Heidelberg geliefert. [A. 16.]

¹⁾ O. R. G. M. 587 983. 421.