

Schließlich seien die genauen Analysen von zwei Bisulfaten aus der Praxis angegeben, die bei ihrer Verarbeitung eine Salzsäure mit hohem Schwefelsäuregehalt lieferten.

NaHSO <sub>4</sub>	49,28 %	65,95 %
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	24,58 %	22,00 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,40 %	10,47 %
FeSO <sub>4</sub>	0,60 %	0,57 %
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,23 %	0,20 %
CaSO <sub>4</sub>	0,53 %	0,41 %
MgSO <sub>4</sub>	0,24 %	0,24 %
Wasserunlöslicher Rückstand	0,16 %	0,09 %
Chloride	Spuren	Spuren
	100,02 %	99,93 %

### Zusammenfassung:

Es wurde nachgewiesen, daß das Auftreten von Schwefelsäure in technischer Salzsäure auf einen Pyrosulfatgehalt des Bisulfates zurückzuführen ist.

Ferner wurde gezeigt, daß das Pyrosulfat mit dem Kochsalz in der Weise in Reaktion tritt, daß Pyrosulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure gebildet wird.

Schließlich wird eine Methode angegeben, um den Pyrosulfatgehalt im Bisulfat zu ermitteln.

[A. 42.]

## Bildungswärme von Formaldehyd.

Von H. VON WARTENBERG und LERNER-STEINBERG.

Anorg.-Chem. Institut, Techn. Hochschule Danzig.

(Eingeg. 23.3. 1925.)

1. Eine Messung der Verbrennungswärme von gasförmigem Formaldehyd ist im vorigen Jahr in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> veröffentlicht und ergab den auffällig hohen Wert von 158,8 Cal pro Mol CH<sub>2</sub>O, welcher mit theoretischen Erwägungen<sup>2)</sup> nicht in Einklang zu bringen war, worauf uns v. Weinberg freundlichst aufmerksam machte. Bei den Messungen von Muchlinski war trotz der guten Übereinstimmung der acht Verbrennungen noch nicht sicher gestellt, 1. ob die Verbrennung komplett gewesen wäre, und 2. ob der Molekularzustand des Gases in der Tat auf die Formel CH<sub>2</sub>O stimmte. Es wurden deshalb die Versuche erneut aufgenommen und zunächst durch Durchleiten der Verbrennungsgase durch Palladiumchloridlösung festgestellt, daß kein Kohlenoxyd beim Brennenlassen der CH<sub>2</sub>O-Flamme im Sauerstoff auftrat.

2. Um eine Polymerisation des durch Erhitzen von Paraformaldehyd gewonnenen Gases möglichst zu verzögern, wurde zunächst versucht, den aller Wahrscheinlichkeit nach die Polymerisation begünstigenden Wasser gehalt des Gases durch harmlose Trockenmittel wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub>-Gel zu beseitigen. Dies erwies sich jedoch als unmöglich, indem diese Substanzen unter starker Selbsterhitzung das Formaldehydgas sowohl in reinem wie auch in stickstoffverdünntem Zustand unter Braunkärbung und Kohlendioxydabspaltung zersetzen. Wir mußten uns deshalb wie früher begnügen, das durch Erwärmen von Paraformaldehyd auf 210—220° erzeugte Gas durch 6 m lange Glaskapillaren von zusammen 125 ccm Inhalt zu leiten, in denen sich der Hauptteil der Polymerisationsprodukte absetzen konnte. Anstatt des kleinen Quarzrohres, aus dem die Flamme im Calorimeter brennen sollte, wurde nun eine ausgewogene 20 ccm-Pipette mit zwei Dreieghähnen angesetzt, und durch diese das Gas, wie es also später zur Verbrennung kam, 1—2 Minuten hindurchgeleitet, hierauf geschlossen

und das abgemessene Gas durch Wasser gesogen und auf Formaldehyd nach Romijn titriert. Bei dem bekannten Volumen erhielt man so das Molekulargewicht, und zwar wurden in mehreren Versuchen Molekulargewichte von 25—26 gefunden, anstelle des zu erwartenden Wertes von 30<sup>3)</sup>. Zu gleicher Zeit schied sich an der Wand der Pipette ein hauchdünner Belag ab, d. h. während des etwa 1½ Minute betragenden Aufenthaltes des Gases in ihr fand schon, wenigstens an der Wand, eine weitere Polymerisation statt, so daß das Molekulargewicht dadurch bei alleiniger Berücksichtigung des gasförmigen Anteils zu klein ausfallen mußte. Ließ man das Absorptionswasser in die Pipette steigen, so wurde der gesamte Inhalt gelöst, und die Titration ergab Molekulargewichte von 43—45 und bei einem Versuch mit besonders dünnem Belag 35. Da die Polymerisation offensichtlich nur an der Wand erfolgt, läßt sich hieraus der Schluß ziehen, daß das Gas, so wie es zur Verbrennung kam, in der Hauptsache aus einmolekularem Formaldehyd bestand und höchstens einige Prozente von Polymeren beigemischt sein konnten. Auch hierin konnten also keine Fehlerquellen für die Versuche von Muchlinski liegen, zumal ja eben bei unbemerkt stattgefunder Polymerisation die Verbrennungswärme noch eher gesteigert werden müssen, wo sie schon zu groß erschien. Es wurde daher nun mit derselben Apparatur wiederum eine Reihe von Verbrennungen ausgeführt. In ein Calorimeter von 1580,2 ± 1,1 g Wasserwert tauchte eine Glasbirne von 200 ccm Volumen ein, in welche von oben ein Quarzröhrchen für Formaldehyd und ein Sauerstoffzuführungs röhrchen ragten, während die Abgase durch eine Aluminiumrohrspirale von 3 m Länge abströmten. Unter der Öffnung des Quarzröhrchens wurde zur sicheren Zündung ein dauerndes Funkenspiel unterhalten. Die Abgase passierten drei große Chlorcalciumröhren, drei gewogene Natronkalkröhren und ein Chlorcalciumrohr und strömten schließlich in eine schwach arbeitende Wasserluftpumpe. Einem gefundenen Mol Kohlendioxyd entsprach 1 Mol verbrannten Formaldehyds. Der zur Verbrennung dienende Sauerstoff wurde, um ihn mit Wasserdampf zu sättigen, durch Waschflaschen mit Wasser geleitet, so daß keine Verdampfung des im Calorimeter niedergeschlagenen Wassers eintreten konnte. Das Formaldehydgas konnte auf seinem langen Wege durch die Glasspirale höchstens noch mit Wasser gesättigt sein (der feste Formaldehyd enthält etwa 7% Wasser), d. h. etwa 3% Wasser enthalten. Zunächst wurde wie üblich „der Gang“ des Calorimeters festgestellt, wobei fortwährend der Funken übersprang. Die Temperatursteigerung betrug etwa 0,005 °/min. Die Verbrennung war vollständig (kein CO nachweisbar). Die Kohlensäure wurde von den beiden ersten Natronkalkröhren so gut wie vollständig absorbiert<sup>4)</sup>. Die Versuchsergebnisse ergibt die folgende Tabelle:

Nr.	Temp.-Steigerung	Gang-korrektion	g CO <sub>2</sub>	entw. Wärmemenge	Verbrennungs-wärme/Mol.
1	1,005 °	+ 0,013 °	0,5189	1587,9	134 600
2	1,108	+ 0,086	0,5783	1750,6	134 400
3	1,047	+ 0,023	0,5372	1654,2	135 200
4	1,083	+ 0,046	0,5596	1711,1	134 500
5	1,128	+ 0,081	0,5813	1782,2	134 800

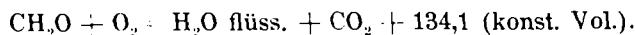
<sup>3)</sup> Genauer genommen war zu erwarten, daß das Gas gesättigt sei mit flüchtigen Polymeren, so daß das theoretische Molekulargewicht eines bei 25° mit den Polymeren gesättigten einmolekularen CH<sub>2</sub>O-Gases 30,6 beträgt (Auerbach, Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes 47, 116 [1914]).

<sup>4)</sup> Drittes Rohr 0,1—1 mg Gewichtsänderung.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 457 [1924].

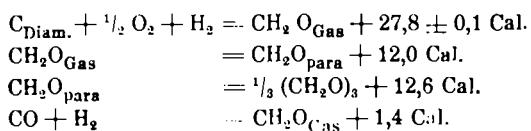
<sup>2)</sup> v. Weinberg, B. 53, 1347 [1920].

Da das Molekulargewicht nicht vollständig auf einmolekulares  $\text{CH}_2\text{O}$  stimmte, sondern noch höchstens 3 % Polymere enthielt, so wäre bei einer Verbrennungswärme von etwa 120 Cal pro 30 g Polymeren 0,4 Cal hinzuzufügen. Auf der anderen Seite verschwindet bei der Verbrennung ein dem  $\text{CH}_2\text{O}$ -Volumen entsprechendes Volumen (1/80 Mol), und die in diesem mit 3 % enthaltene Menge Wasserdampf schlägt sich im Calorimeter nieder, wofür also pro Mol  $\text{CH}_2\text{O}$  0,3 Cal abzuziehen wären. Diese beiden geschätzten Korrekturen heben sich somit praktisch auf. Bei der Verbrennung bei konstantem Volumen zu flüssigem Wasser verschwindet 1 Mol Gas, so daß von dem Mittelwert 134,7 Cal 0,6 Cal abzuziehen sind. Da der Wasserwert der Anordnung elektrisch mit guten Westoninstrumenten auf mindestens  $\frac{1}{2}\%$  genau bestimmt war, resultiert somit mit  $\frac{1}{2}-1\%$  Genauigkeit:



3. Durch diese Messungen ist der alte auf dem Umwege über Hexanethylentetramin erhaltene Wert von Délepine um 2 % verkleinert. Es ist trotz sorgfältigen Nachforschens nicht gelungen, zu erkennen, warum die unter sich gut übereinstimmenden Werte von Muchlinski die beträchtliche Erhöhung auf 158,5 Cal ergaben, da alle einzelnen Bestimmungen, soweit nachprüfbar, richtig waren. Natürlich muß dieser Wert zurückgezogen werden. Die anderen in seiner Arbeit vorgenommenen Messungen der Verbrennung der festen Polymeren in der Berthelotschen Bombe dagegen aufrecht erhalten bleiben können, da eine mit älteren Autoren vergleichbare Messung keinen wesentlichen Unterschied ergab. Die jetzige Verbrennungswärme paßt ziemlich gut in die theoretischen Betrachtungen von v. Weing<sup>5)</sup>, wonach 126,7 Cal zu erwarten wären. Da bei dergleichen Berechnungen in homologen Reihen das erste Glied meistens eine beträchtliche Abweichung vom Mittelwert zeigt, so ist dieser Unterschied von 6 % zwischen Theorie und Messung nicht auffällig.

Die Bildungswärmen des Formaldehyds werden jetzt unter der Heranziehung der Röthischen Zahlen für die Verbrennung von Diamant, Wasserstoff, Kohlenoxyd (bei konst. Volumen):



Die in der früheren Arbeit (§ 6—8) in Anknüpfung an die Wärmetönung berechneten Gleichgewichte ändern sich damit natürlich, aber nicht so wesentlich, daß in irgendeinem Falle der zu erwartende Reaktionsverlauf dadurch betroffen würde. Die Bildung des Formaldehyds aus Phosgen und aus Kohlenoxyd und Wasserstoff müßte in viel höherem Maße stattfinden als früher angenommen, findet aber, wie eben die Versuche dieser Arbeit gezeigt haben, infolge rasch weitergehender Reaktionen praktisch in wesentlicher Menge nicht statt. [A. 51.]

## Untersuchung auf Imprägnierung von Holz mit Metallsalzen durch Röntgenstrahlen.

Von Dr. FRIEDRICH MOLL, Berlin.

(Eingeg. 25. 4. 1925.)

In einem mir vorgelegten Gutachten war die Untersuchung von Holzimprägnierungen mit Röntgenstrahlen als außerordentlich empfindlich bezeichnet worden. Es

wurde die Aufgabe gestellt, diese Angabe nachzuprüfen. Die Prüfung wurde im Röntgenlaboratorium von Dr. Salomon, Berlin, Eisenacher Str. 68, ausgeführt. Die Stromstärke betrug 20 Milliampère. Zur Untersuchung wurde eine weiche Röhre benutzt, deren Härte sich während der Untersuchungsdauer zwischen 5 und 6 bewegte. Es wurden vor dem Schirm kieferne und fichtene Holzscheiben von 5—20 mm Dicke geprüft. Um das Röntgenbild sicherzustellen, wurden auf einige Scheiben verschieden konzentrierte Lösungen in bestimmten Figuren aufgestrichen. Fluornatriumlösungen zeigten selbst in den stärksten Konzentrationen kein Bild. Dagegen hob sich auf den mit Sublimat getränkten Hölzern die getränkte Zone sehr deutlich ab. Es war jedoch zu beobachten, daß die Unterschiede zwischen Kern- und Splintholz einerseits, zwischen Früh- und Spätholz (Jahresringe) anderseits bei weitem deutlicher hervortraten, als die durch die Salzlösung hervorgerufenen. Nachdem die Empfindlichkeit der Prüfung auf diese Weise festgestellt war, wurden Holzscheiben vor den Schirm gestellt, welche aus Telegraphenstäben geschnitten waren, die im regelmäßigen Gange in einem Imprägnierwerk mit Mercurichlorid und Fluornatrium imprägniert waren. Die Imprägnierung war bei einem Teil der Scheiben durch Schwefelammon in der üblichen Weise durch Schwarzfärbung kenntlich gemacht. Die Röntgenaufnahme zeigte, daß in keinem Fall das Vorhandensein von Mercurichlorid deutlicher oder tiefer festgestellt werden konnte, als durch die Schwefelammonprobe. Die an das Röntgenbild gestellten Erwartungen müssen demnach als verfehlt bezeichnet werden, und vorläufig müssen wir uns mit der Beobachtung zufriedengeben, daß die Prüfung durch Schwefelammon vollständig einwandfrei und deutlich das Eindringen von Mercurichlorid zeigt, und daß über die durch Schwefelammon gezeichnete Eindringung des Sublates eine tiefere Eindringung des Sublates nicht stattfindet. [A. 66.]

## „Gaskühlung unter Rückgewinnung der Wärme“.

In dem von mir in Nr. 22 des 38. Jahrganges, S. 485 gebrachten Artikels ist zu ergänzen, daß der Gedankengang des Kühlverfahrens II (im dreiteiligen Rieselkühler) von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Wolfener Farbenfabrik, Wolfen, Kr. Bitterfeld, stammt, wo auch das erste Kühlssystem dieser Art mit vollem Erfolg arbeitet.

Die Ausführung solcher Anlagen erfolgt, wie schon in dem Artikel erwähnt, durch die Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Halensee

J. Fabian.

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Zur Wasserbestimmung in Fetten und Ölen.

Von Dr. W. NORMANN.

(Eingeg. 21. 5. 1925.)

Die von Wa. Ostwald in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> mitgeteilten Löslichkeitszahlen für Wasser in Benzol, die mir entgangen waren, dürften die richtigeren sein. Die Angabe, daß warmes Benzol beim Abkühlen Wasser fallen läßt, deckt sich mit meiner Beobachtung, daß sich durch fein verteiles Wasser getrübtes Benzol oder Xylol beim Erwärmen klärt. Ich habe diese Beobachtung nicht unbedingt als einen Widerspruch gegen die von mir zitierten Zahlen angesehen, da sie sich allenfalls auch anders deuten läßt.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. ang. Ch. 38, 541 [1925].