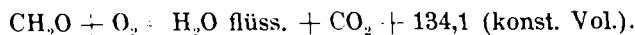
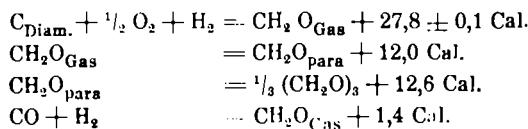


Da das Molekulargewicht nicht vollständig auf einmolekulares CH_2O stimmte, sondern noch höchstens 3 % Polymere enthielt, so wäre bei einer Verbrennungswärme von etwa 120 Cal pro 30 g Polymeren 0,4 Cal hinzuzufügen. Auf der anderen Seite verschwindet bei der Verbrennung ein dem CH_2O -Volumen entsprechendes Volumen (1/80 Mol), und die in diesem mit 3 % enthaltene Menge Wasserdampf schlägt sich im Calorimeter nieder, wofür also pro Mol CH_2O 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. Weing⁵), 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 getränkten 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 Zeitschrift¹) 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 sein verteilt 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.

¹) Vgl. Z. ang. Ch. 38, 541 [1925].

Beim Destillieren feuchten Benzols kann man beobachten, daß der Gesamtwassergehalt des Benzols mit den ersten Anteilen desselben übergeht, sich in Tropfen zu Boden setzt und sich in dieser Form nicht leicht wieder im Benzol auflöst. Man kann also feuchtes Benzol durch Abdestillieren eines geringen Teiles desselben entwässern, was sich vielleicht auch als technisches Verfahren ausgestalten läßt. Toluol und Xylol verhalten sich ähnlich.

Dementsprechend sammelt sich bei der beschriebenen Wasserbestimmungsmethode das gesamte Wasser wassergesättigten Benzols im Meßröhren des Apparates an. Man wird also bei Anwendung von 100 g feuchten Benzols von Zimmertemperatur etwa 0,06 ccm Wasser zuviel finden, also einen geringfügigen Fehler machen. Ob die gewünschte Genauigkeit diesen kleinen Fehler gestattet oder die Anwendung getrockneten Benzols verlangt, mag man von Fall zu Fall entscheiden.

Inzwischen ist mir eine Veröffentlichung vom Februar dieses Jahres in der amerikanischen Zeitschrift *Journ. of ind. & eng. chemistry*, 1925, Vol. 17 Nr. 2 S. 147 von Bidwell & Sterling bekannt geworden, in welcher genau derselbe Apparat (nur mit gewöhnlichem Kühler statt Eihängekühler) beschrieben ist wie in meiner Veröffentlichung. Es wird in dieser Arbeit auf einen älteren Apparat von Dean und Stark (*Journ. ind. & eng. chem.* 1902, 12, 486—490) zur Wasserbestimmung in Petroleum verwiesen, der von den neubeschriebenen Apparaten nur in den Abmessungen des Meßröhrens etwas abweicht. Die deutschen Veröffentlichungen von Liese und von Normann sind den amerikanischen Verfassern anscheinend unbekannt geblieben.

Die amerikanischen Verfasser heben ebenfalls den weiten Anwendungsbereich dieser Bestimmungsmethode hervor und finden, daß die Destillationstemperatur von Xylol für zuckerhaltige Stoffe schon zu hoch sei, da Zucker bei dieser Temperatur unter Wasserabspaltung zersetzt werde. Sie wenden daher lieber Toluol an, bei dem dieser Nachteil nicht auftritt. (Mit Benzol würden die Verfasser diese Schwierigkeit noch sicherer überwunden haben.) Sie vergleichen dann die Wasserbestimmung mit Toluol mit der direkten Trocknung im Trockenofen und finden gute Übereinstimmungen bei einer großen Zahl verschiedenartiger Nahrungsmittel. Bei leicht zusammenbackenden Stoffen empfehlen sie denselben Kunstgriff der Zumischung eines trocknen Mineralpulvers (Sand). Von Interesse sind noch folgende Bestimmungen: aus 10 g Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ spalten sich beim Destillieren mit Toluol 2,90 ccm Wasser ab, entsprechend der theoretischen Menge von 2,89 ccm für 4 Mol. Kristallwasser. Aus 10 g Natriumsulfat $(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$ spalten sich 1,67 ccm Wasser, entsprechend 1,68 für 3 Mol. Kristallwasser ab. Mit Benzol habe ich dies nicht erreichen können; in diesem Falle ist aber die Destillationstemperatur des Benzols nicht ausreichend²⁾. [A. 82.]

²⁾ In dem gleichnamigen Aufsatz S. 380, muß die Jahreszahl in Fußnote 4) Z. ang. Ch. 37, 519 statt [1924], richtig [1923] lauten.

Neue Apparate.

Siedestäbchen — und kein Ende!

Von Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

Wenn ich die Geduld der Leser dieser Zeitschrift zum fünften Male binnen etwa Jahresfrist¹⁾ mit diesem bedeutenden Gegenstande befassen darf, so geschehe es nur, um den älteren Fachgenossen in die Erinnerung zurückzurufen, und die jüngeren darauf hinzuweisen, daß es sich um eine Vorrichtung handelt, die so alt ist, daß sich ihre „Erfahrung“ schon im Dunkel der chemischen Vorzeit verliert. Als ich 1883 meine Studien begann, bediente man sich ohne Kopfzerbrechen um Erfindervorrechte allgemein eines Glasstabes, auf dessen eines Ende ein kurzes Stück Gummischlauch etwas überstehend aufgeschoben war. Diese vielleicht von Bunsen oder einem anderen der alten, wirklich bedeutenden Chemiker zuerst angewandte Vorrichtung stellte „Siedestab“ und „Wischer“ in einem Stück vor und war auch möglicherweise ursprünglich nur das letztere. Genug, man stellte den so bewehrten Glasstab z. B. schon während der Fällung von Bariumsulfat in die kochende Flüssigkeit und die zweckmäßig verkleinerte Flamme gerade unter seinen Fußpunkt. Die kleine Höhlung des Schlauches, die der Glasstab noch frei läßt, führt dann zur gleichmäßigen Dampfentwicklung, und die Flüssigkeit siedet ohne erhebliche Erschütterungen. So arbeite ich noch heute, nur daß ich gezwungen bin, aus den wunderbaren, mit Asbesteinpressung versehenen Drahtnetzen, die auch zu den Errungenschaften der fortschreitenden Zeit gehören, erst ein beschädigtes auszusuchen, um die Stelle des Bechers, wo der Glasstab steht, gerade über ein Loch im Asbest zu bringen, weil sonst die beabsichtigte Wirkung nicht so sicher eintritt.

Wenn also Siwoloboff in den „Berichten“ 1886 das Haarröhrchen für den gleichen Zweck empfahl, so hat er lediglich den nicht in allen Fällen geeigneten Schlauch, oder richtiger gesagt, dessen untere Höhlung durch eine solche im Glase ersetzt. Übrigens ist es bei sehr engen Röhren nicht einmal nötig, die Stelle abzuschmelzen, und so stellen manche Chemiker, wie ich auch seit Jahren beobachten konnte, lange, dünn ausgezogene, oben und unten offene Röhrchen in die siedende Flüssigkeit. Befindet diese sich in einem Kolben, so macht man die Röhren so lang, daß sie bis in dessen Hals hinaufreichen, damit sie nicht umfallen, sondern auf dem Boden stehen bleiben.

Ältere Chemiker werden sich mit Verwunderung fragen, wie es möglich ist, daß derartige, früher allgemein bekannte und mit Erfolg verwendete Vorrichtungen vergessen zu sein scheinen. Ganz ähnlich liegt nämlich der Fall bei einer, vor ein paar Jahren wiederholt erörterten Vorrichtung gegen das Übertitrieren. Dazu diente ehemals, als man noch mit einer Porzellanschale statt mit einem Kölbchen arbeitete (was an sich schon besser gegen Überschreitung des Endpunktes schützt, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll), ein nicht zu enges, unten fast ganz zugeschmolzenes Glasröhrchen. Mit diesem rührte man die Mischung um, wie mit einem Glasstäbe, doch blieb im Innern ein kleiner Teil der ursprünglichen Flüssigkeit unverändert, und man konnte diesen Rest durch Blasen o. dgl. hinaustreiben, wenn man sich dem Endpunkt näherte oder ihn schon etwas überschritten hatte. Auch diese, äußerst naheliegende „Selbsthilfe“ hat neuerdings anscheinend erst wieder „erfunden“ werden müssen, und noch dazu geschah es in weniger einfachen Formen. Die Kenntnis solcher Dinge muß der Chemiker mit der Muttermilch der alamatereinsaugen.

¹⁾ Obermiller, Z. ang. Ch. 37, 510 [1924]; Krönig, Z. ang. Ch. 37, 697 [1924]; Hellthaler, Z. ang. Ch. 37, 887 [1924]; Obermiller, Z. ang. Ch. 38, 491 [1925].

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

III. Spezielle chemische Technologie.

13. Farbstoffe, Textilindustrie.

Firma Hestika Schuhmaschinenbau Inh. Frdr. Hees, Ludwigsburg. Farbenmischapparat, 1. dad. gek., daß der Antrieb der Mischflügel durch den Boden des Farbgefäßes hindurch erfolgt. — 2. dad. gek., daß die die Mischflügel tragende

Büchse auf einer am Boden befestigten Büchse gelagert wird. — 3. dad. gek., daß das Farbgefäß mitsamt Farbe und Mischflügel von dem Apparat abhebbar ist. — Der Farbmischapparat ist so gebaut, daß das Farbgefäß jederzeit, sogar während des Laufens des Apparates, ausgewechselt werden kann, um von einer Farbe zur andern übergehen zu können. Zeichn. (D. R. P. 412 209, Kl. 75 c, vom 29. 8. 1924, ausg. 15. 4. 1925.) dn.