

nung mit 2,5 multipliziert werden, ergibt sich, daß 0,1% Formaldehyd einen Fehler von 0,4% Methylalkohol verursacht.

2. Analyse eines Formaldehyds von Geigy.
Gehalt an Formaldehyd 37,94% CH_3OH .

a) 20 ccm Formaldehyd mit 85 g sulf-		
anilsaurem Natrium D_{15}^{15}	0,993 74	8,55%
b) 20 ccm Formaldehyd mit 110 g sulf-		
anilsaurem Natrium D_{15}^{15}	0,993 35	9,1 %
c) Bisulfitmethode D_{15}^{15}	0,991 34	9,62%

Reduzierende Substanzen im Destillat (gerechnet als Formaldehyd)

a) 0,30 b) 0,12 c) 0,098

Fehler in % Methylalkohol

a) 1,2 b) 0,48 c) 0,32

3. Analyse eines Formaldehyds (vormals
Merklin & Lösekan) 36,4% CH_3OH .

a) 20 ccm Formaldehyd 85 g sulfanil-		
saures Natrium D_{15}^{15}	0,991 75	11,95%
b) 20 ccm Formaldehyd 110 g sulfanil-		
saures Natrium D_{15}^{15}	0,990 64	13,08%
c) Bisulfitmethode	0,988 17	13,44%

Reduzierende Substanzen im Destillat (gerechnet als Formaldehyd)

a) 0,50 b) 0,14 c) 0,08

Fehler in % Methylalkohol

a) 1,98 b) 0,55 c) 0,26

Herr Bamberger nimmt im Destillat erhebliche Mengen von Formaldehyd an, die durch Spaltung des Kondensationsproduktes (aus sulfanilsaurem Natrium und Formaldehyd) hervorgerufen würden, und deren Auftreten die Fehlerquelle unserer Methode bildeten, während nach unseren Versuchen die reduzierenden Substanzen, welche ins Destillat übergehen, zum mindesten der Hauptsache nach anderer Art zu sein scheinen. Dafür spricht unter anderem auch folgendes.

Setzt man nach dem Abdestillieren des Methylalkohols zum Kolbenrückstand wieder Wasser und destilliert neuerdings, so zeigen sich in der übergehenden Flüssigkeit zwar reduzierende Substanzen, die aber nach dem spezifischen Gewicht nicht Formaldehyd sein können. Setzt man die Destillation unter Erneuerung des verdampften Wassers fort, so gelangt man schließlich zu einem Punkt, wo die Menge der reduzierenden Substanz auf ca. den achten Teil des ursprünglichen Wertes sinkt, wie nachstehende Ergebnisse zeigen

20 ccm Formaldehyd wurden mit 110 g sulfanilsaurem Natrium kondensiert, 40 ccm abdestilliert, 50 ccm destilliertes Wasser hinzugefügt, 50 ccm abdestilliert.

10 ccm des Destillates verbrauchten 6,18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung; würde dies nur von einem Gehalte an Formaldehyd herrühren, so würde die Lösung 0,093% enthalten und demgemäß eine Dichte von 1,00028 haben. Gefundene Dichte 1,00006.

Bei weiterem Zusatz von Wasser und Destillation wurde ein Destillat erhalten, welches die gleichen Zahlen ergab: nunmehr wurden 100 ccm Wasser hinzugefügt, abdestilliert, von den bei den darauffolgenden Destillationen erhaltenen Flüssig-

keiten verbrauchten je 10 ccm nur mehr 0,68 bis 0,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, so daß nur Spuren reduzierender Substanzen darin vorhanden waren.

Diese Tatsache läßt sich nicht ohne weiteres mit der Annahme einer Spaltung, die doch wohl — solange noch Kondensationsprodukt vorhanden — ihren Fortgang nehmen sollte, in Einklang bringen.

Wahrscheinlicher scheint uns, daß diese Erscheinung in der Anwesenheit schwerer flüchtiger Bestandteile von eigentümlichem Geruch begründet ist.

Daß im technischen Formaldehyd auch noch andere Substanzen als CH_2O , CH_3OH und HCOOH vorkommen, ergibt sich auch aus der Betrachtung der Zahlen, die nach der Methode von Stritar⁴⁾ — Bindung des Formaldehyds an Ammoniak, Destillation und Überführung des Methylalkohols in Jodmethyl, resp. AgJ — erhalten wurden.

Formaldehyd (von Geigy).

0,25 ccm gaben 0,2060 g AgJ = 11,25% CH_3OH .

Formaldehyd (von Merklin & Lösekan).

0,25 ccm gaben 0,2580 g AgJ = 14,07% CH_3OH .

Somit im ersten Falle um 1,6%, im zweiten um 0,6% mehr als nach der Bamberger'schen Methode. (Vielleicht von geringen Mengen an Methyläther herrührend?)

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Sulfanilsäuremethode gibt brauchbare Resultate, falls man bei hochprozentigen Formaldehydsorten anstatt 90 g 110 g sulfanilsaures Natrium in 40 ccm Wasser gelöst anwendet.

2. Der käufliche Formaldehyd enthält ungesättigte Verbindungen unbekannter Natur, deren Anwesenheit eine ganz genaue Übereinstimmung der nach verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen Resultate nicht erwarten läßt. Es scheint, daß bei der Bisulfitmethode ein größerer Teil dieser Verbindungen ebenfalls kondensiert wird, woraus sich die höheren Werte dieser Methode erklären.

3. Obgleich keineswegs entschieden ist, welche der vorgeschlagenen Methoden die genauesten Werte gibt, halten wir dafür, daß die Bamberger'sche Bisulfitmethode ihrer Billigkeit und bequemen Ausführbarkeit wegen den Vorzug verdient.

Zürich, Dezember 1904.

Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle. III¹⁾.

VON DR. WALTER LIPPERT.

(Eingeg. d. 29. 11. 1904.)

Bei den bisherigen Versuchen wurden nur die Firnisse, d. h. Öle mit ihren Sauerstoffüberträgern beobachtet. Es blieb demnach die Frage offen, wie sich die Öle allein ohne Hilfe eines Sauerstoffüberträgers den Einflüssen der Luft-

⁴⁾ Z. f. analyt. Chem. 1894, 43, 401.

¹⁾ Diese Z. 1900, 133 und 1903, 365.

Lackleinöl, alt, abgelagert.

	Uhr	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Aufstrich: 7. September	11	18,5°	372 dm ^g	355 dm ^g
Nach ca. 24 Std.	11	18°	+ 16 = 4,3%	unverändert
Am 2. Tag	12	18°	+ 36 = 9,7% backend	unverändert
- 3. -	12	18°	+ 45 = 12,1% trocken	+ 13 = 3,6 klebend

Leinöl, frisch, flockend.

Aufstrich: 10. September	6	18°	397 dm ^g	402 dm ^g
Nach ca. 24 Std.	11	18°	unverändert	unverändert
Am 2. Tag	11	17°	+ 2 = 0,5%	unverändert
- 3. -	11	17°	+ 5 = 1,3%	+ 1 = 0,2%
- 4. -	11	17,5°	+ 6 = 1,6%	+ 2 = 0,5%
- 5. -	11	16°	+ 50 = 12,6% trocken	dasselbe, naß
- 6. -	11	16°	+ 57 = 14,4%	+ 8 = 2%
- 7. -	11	17°	+ 61 = 15,4%	+ 16 = 4%
- 8. -	11	18,5°	dasselbe	+ 36 = 9%
- 9. -	11	18,5°	abgenommen	+ 52 = 12,9% backend

Hanföl, ca. 4 Jahre alt.

Aufstrich: 22. September	11	15,5°	432 dm ^g	447 dm ^g
Nach ca. 24 Std.	11	17°	+ 8 = 2%	+ 4 = 0,7%
Am 2. Tag	11	17°	+ 26 = 6%	+ 7 = 1,6%
- 3. -	10	19°	+ 38 = 8,8% klebend	+ 10 = 2,2%
- 4. -	11	18°	+ 41 = 9,8% backend	+ 25 = 5,6% naß
- 5. -	4	17,5°	+ 51 = 11,8%	+ 41 = 9,2% klebend
- 6. -	11	17,5°	dasselbe	+ 48 = 10,7% backend
- 8. -	5	18°	+ 55 = 12,7% trocken	+ 49 = 10,8%

feuchtigkeit gegenüber verhalten. Zu diesem Zwecke benutzte ich ein ganz frisches Leinöl, ein sehr altes, abgelagertes Leinöl und ein ca. 4 Jahre altes Hanföl.

Aus der Tabelle ergab sich folgendes einfache Resultat. Sämtliche Öle trockneten im absolut trockenen Raume schneller als wie in feuchter Luft, so daß dieses Verhalten auch für sämtliche trocknende Öle als Norm gelten dürfte. Das Alter der Öle ist dabei von keinem Einfluß, da das alte Leinöl und das alte Hanföl ebenso wie das frische Leinöl in dieser Hinsicht sich gleich verhielten. Umso mehr aber ist es interessant, daß schon Spuren von Mangan ein anderes Resultat zeitigen können, wie ich es in meiner ersten Abhandlung dargelegt habe. Dort ist deutlich zu ersehen, daß, sowie Spuren von Mangan in einem Öle vorhanden sind, ein besseres Trocknen im feuchten Raume stattfindet als im trockenen, also gerade das umgekehrte Verhältnis.

Man ersieht demnach aus den sämtlichen, bisher vorliegenden Versuchen, daß das Trocknen der Firnisse nicht nur von der Herstellungsweise und der Güte des dazu benutzten Materials abhängig ist, sondern auch, und zwar in ganz besonderem Maße, von den Zuständen der Atmosphäre. Bei der Untersuchung eines Firnisses auf seine Trockenfähigkeit ist daher nicht die chemische Analyse ausreichend, sondern die Trockenfähigkeit muß mit Hilfe des Tafelverfahrens in der von mir aufgestellten Weise unter Berücksichtigung der Faktoren Licht, Wärme und Luftfeuchtigkeit ausgeführt werden. Das Tafelverfahren hat daher größere Bedeutung ge-

wonnen als von Anfang an zu erwarten war, und in einer späteren Abhandlung hoffe ich, dies in einer der Praxis entsprechenden Weise noch deutlicher dartun zu können.

Neue Strahlen in Harzen?

(Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik, Dr. L. C. Marquart, Beuel a./Rhein.)

Von A. MERCKENS und W. KUFFERATH.

(Eingeg. d. 24./11. 1904.)

In Nr. 31 dieser Z. 1904 veröffentlichten wir eine Kritik einer Arbeit Ed. van Aubels und wiesen nach, daß die van Aubelschen photographischen Erscheinungen auf einer chemischen Wirkung flüchtiger Bestandteile der untersuchten Körper beruhten. Herr Dr. Stöckert hat in Nr. 44 dieser Z. 1904, eine Entgegnung auf unsere Arbeit veröffentlicht. Wir halten es für erforderlich, an dieser Stelle die Unhaltbarkeit der Stöckertschen Einwände klar zu stellen. — Als Hauptargument gibt Stöckert das Grätzsche Resultat an, darin bestehend, daß Wasserstoffsuperoxydstrahlen durch Aluminiumfolie (Lenardscher Versuch) und unechtes Blattgold hindurchgehen (nicht aber durch Glas und Glimmer). An und für sich hat der Gedanke, daß es Strahlen (Ätherschwingungen) geben soll, die instande sind, Metall, nicht aber Glas oder Glimmerplättchen zu durchdringen, wenig Bestechendes, denn es finden sich hierfür nirgendwo Analogien, weder bei Röntgen-, noch bei Radium-, noch bei Sonnenlichtstrahlen. — Daß aber Herr Dr. Stöckert ebenso wie auch Grätz bei ihren Versuchen mit Al-Folie eine Einwirkung auf die photographische