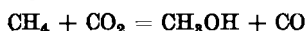


In dem „Journal für praktische Chemie“ 1909 haben G. Büttner und H. Wislicenius eine Abhandlung: „Versuche zur trockenen Destillation des Holzes mit überhitztem Dampf“, publiziert. Leider haben die Verff. darin unsere Untersuchungen unrichtig zitiert, zufolge des gänzlich fehlerhaften Referates in Chem.-Ztg. 1908, S. 258. Wir müssen bedauern, daß die Verff. ihre Kenntnis unserer Abhandlungen nur aus diesem Referat geholt haben.

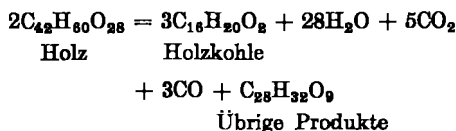
Die Abhandlung von G. Büttner und H. Wislicenius enthält im analytischen Teil viel von Interesse. Speziell sind die Bestimmungen von reduzierender Substanz und deren Oxydation zu Essigsäure mit Wasserstoffsperoxyd theoretisch sehr bemerkenswert, wenn diese Reaktion auch nie eine technische Bedeutung haben wird. Dagegen finden wir die Kleinversuche ziemlich wertlos, denn eine Verkohlungsmenge von nur 25–80 g und die Möglichkeit zu Überhitzungen durch Verwendung des elektrischen Ofens machen die erhaltenen Resultate sehr unsicher, und wie auch die Nachprüfung im Großen erwies, ohne Bedeutung für die Technik. Weiter finden wir die Erklärung zur Bildung des Methylalkohols gemäß der Gleichung



gänzlich unbegründet. Warum wird nicht Methylalkohol bei der Verkohlung der Cellulose gebildet? Die Mengen von erzeugter Kohlensäure und Methan sind dabei ebenso groß wie bei der Verkohlung des Holzes. Methylalkohol entsteht zweifellos durch Verseifung der Methoxylgruppen des Lignins. Diese Verseifung wird bei der Verkohlung durch den Wasserdampf verursacht. Eine Bestätigung dieser Theorie ist die Wahrnehmung, daß Methylalkohol bei der Fabrikation von Sulfat- und Sulfatcellulose gebildet wird. Sulfitsäure und Alkali verseifen hierbei die Methoxylverbindungen bei ziemlich niedriger Temperatur (150–200°). Siehe „Gerüche der Sulfatzellstoffabriken Nr. 92, 93, 94 der Papier-Ztg. 1908.“

#### Zusammenfassung.

1. Die Verkohlung des Holzes bei einer Maximaltemperatur von 400° ist hauptsächlich eine Reaktion nach der folgenden Gleichung:



2. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von der Temperatur abhängig. Die Verkohlung fängt bei etwa 270° an und geht gegen 300° mit großer Schnelligkeit.

3. Die trockene Destillation des Holzes bei dieser Temperatur hat einen exothermischen Verlauf. Die Reaktionswärme beträgt etwa 6% der Verbrennungswärme des Holzes.

4. Die trockene Destillation des Holzes ist ein wenig mehr exothermisch als die der Cellulose. Die freigemachte Wärme ist im ersten Falle im Mittel 10% größer als im letzteren.

5. Methylalkohol wird nur aus den Methoxyl-

gruppen des Lignins im Holze gebildet, und Birke und Buche geben davon etwa zweimal soviel als Kiefer und Fichte.

6. Essigsäure wird sowohl aus der Cellulose des Holzes als von dem Lignin gebildet. Birke und Buche geben etwa zweimal soviel Essigsäure als Kiefer und Fichte.

7. Die brennbaren Gase besitzen eine Verbrennungswärme, die etwa 3,8% von derjenigen des Holzes beträgt. Mit einer Maximaltemperatur von 400° werden kein Wasserstoff und keine aromatischen Kohlenwasserstoffe gebildet.

8. Die Ofenholzkohle mit der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$  kann als das Produkt der exothermischen Verkohlung des Holzes definiert werden. [A. 78.]

### Zur Wertbestimmung von saurem Ammoniumfluorid.

Von ERNST DEUSSEN.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Eingeg. 4./5. 1910.)

Das saure Ammoniumfluorid findet bekanntlich bei der Reinigung von Schläuchen für Brauereizwecke Verwendung. Eine Wertbestimmung dieses Salzes hat J. Brand<sup>1)</sup> veröffentlicht. Um den Gehalt an HF festzustellen, titriert er dasselbe in der Kälte mit  $\frac{1}{5}$ -n. Barytlauge unter Anwendung von Lackmus als Indicator. Es werden hierbei gut übereinstimmende Werte erhalten, nur fielen sie durchwegs niedriger aus, als es die Theorie verlangt. Das Ammoniak des Fluorammoniums treibt er durch Kochen mit Natronlauge aus und fängt es in  $\frac{1}{5}$ -n. Schwefelsäure auf. Er stellte noch fest, daß das Ammoniumbifluorid sowohl in fester Form wie in wässriger Lösung Flußsäure abgibt.

Daß die Titration von Ammoniumbifluorid in der Kälte mit Baryt zu niedrige Werte liefert sowohl bei Benutzung von Lackmus als von Phenolphthalein, davon konnte ich mich durch angestellte Versuche überzeugen. Fluor im Ammoniumfluorid und -bifluorid nach dem Lenz-Deussen Verfahren<sup>2)</sup> zu bestimmen, würde die sichersten und genauesten Werte geben, wäre aber für die Praxis wohl zu umständlich.

Im folgenden wird eine Wertbestimmungsmethode beschrieben, welche bei genauer Buchführung sichere Werte liefert und sich für praktische Zwecke als brauchbar erweisen wird. Die Versuche wurden mit technisch reinem Ammoniumbifluorid angestellt, wie es vom Montanawerk bei Strehla a. E. in Form von großen Tabletten in den Handel gebracht wird. Das Salz enthielt neben Spuren von Bleifluorid einige Zehntel Sulfat. Da man bei den quantitativen Bestimmungen von Ammoniumbifluorid wegen der leichten Veränderlichkeit desselben auf Schwierigkeiten stößt, schien mir das in Tablettenform gepreßte Salz am zweckdienlichsten zu sein. Schließlich war es für mich nicht ohne Interesse zu prüfen, inwieweit das Am-

<sup>1)</sup> Z. ges. Brauwesen 1904, 114.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte 1907, 1145.

moniumbifluorid des Handels der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{FFH}$  entspricht, da ich bei meinen früheren Untersuchungen zu dem in den Monatsheften für Chemie (1907, 1148) mitgeteilten Ergebnisse gekommen war, daß „das Fluorammonium des Handels, welches häufig auch saures Fluorammonium genannt wird, die Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{F}$  besitzt und nicht  $\text{NH}_4\text{FFH}$ “.

Zur Wertbestimmung des Ammoniumbifluorids wägt man 0,05—0,08 g des Salzes in einem Platintiegel (Rauminhalt ungefähr 20 ccm), gibt einige Tropfen Wasser hinzu und dann einen reichlichen Überschuß von eingestellter Barytlauge, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase und läßt ihn unter einer Glasglocke die Nacht über stehen, darauf wird der bedeckte Tiegel auf einem Wasserbade langsam angewärmt und allmählich immer stärker bis zum Sieden des Wasserbades erhitzt, was un-

gefähr 4—5 Stunden in Anspruch nimmt. Man entfernt dann das Uhrglas vom Tiegel und beläßt diesen noch einige Minuten auf dem siedenden Wasserbade, bis  $\text{NH}_3$ -Geruch kaum mehr wahrnehmbar ist. Man entleert den Inhalt des Tiegels in ein passendes Becherglas, spült mit Wasser einmal nach und erhitzt das Becherglas auf 90—100°, bis kein  $\text{NH}_3$ -Geruch mehr zu bemerken ist. Nun wird aus dem Tiegel der Rest von Baryt und Bariumcarbonat mit einer gemessenen Menge n. HCl herausgelöst und mit Wasser quantitativ in das Becherglas gespült. Hierauf wird noch n. HCl so viel zugefügt, daß ein Überschuß davon vorhanden ist. Das Becherglas erwärmt man kurze Zeit und titriert den Überschuß von Salzsäure mit Baryt (als Indicator Phenolphthalein) zurück.

Es folgen aus den zahlreich angestellten Bestimmungen einige Beleganalysen.

I a)	0,0657 g	Substanz	verbrauchten	7,86 ccm	Baryt = 65,91% HF	} 1 ccm n. HCl = 3,55 ccm Baryt.
					(ber. für $\text{NH}_4\text{FFH}$ = 70,17%)	
b)	0,0741 g	„	„	8,99 ccm	Baryt = 66,84% HF	} 1 ccm n. HCl = 3,35 ccm Baryt.
II a)	0,0786 g	„	„	8,96 „	„ = 68,06% „	
b)	0,0738 g	„	„	8,64 „	„ = 69,89% „	

Die Verschiedenheit der einzelnen Werte rührt nicht etwa her von Versuchsfehlern oder von einer Ungenauigkeit der Methode, sondern ist darauf zurückzuführen (wie schon oben angedeutet), daß das in Form gepreßte Ammoniumbifluorid selbst im HF-Gehalte mehr oder minder schwankt. Dies konnte ich mittels der Fluorbestimmungsmethode nach Lenz-Deussen zur Genüge feststellen.

Ich bin überzeugt, daß die beschriebene Titrationmethode einwandfreie und sicherere Werte liefert als die von J. Brand empfohlene.

[A. 103.]

## Nachweis geringer Mengen Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen.

Von ERNST DEUSSEN.

(Mitteilung aus dem Institute von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Eingeg. 4./5. 1910.)

In der Zeitschrift f. analyt. Chemie<sup>1)</sup> veröffentlichte ich einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flußsäure, der darauf beruht, daß Sulfat bei Gegenwart von Soda und Filtrierpapier durch die Flammengase einer mit Ligroin gespeisten (sog. schwedischen) Lötrohrlampe in Sulfid übergeführt und dieses durch eine mit Essigsäure angesäuerte Bleiacetatlösung nachgewiesen wird. Die quantitative Bestimmung gestaltet sich — für genauere Zwecke — ein wenig umständlicher, da das Fluorid die Reduktion des Sulfats in Sulfid in der Weise beeinträchtigt, daß weniger Sulfat als tatsächlich im Untersuchungsobjekte vorhanden gefunden wird.

Daß diese Methode sich recht gut zur qualitativen und auch zur raschen, orientierenden quan-

titativen Bestimmung eignet, konnte ich letzthin in einigen praktischen Fällen feststellen. Dies war die Veranlassung, die genannte Reduktionsmethode bei Abwesenheit von Fluoriden zum Nachweis von Schwefelverbindungen auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen. Hierbei waren unvorhergesehene Schwierigkeiten zu überwinden, die erst dann zutage traten, als bei diesen Versuchen die Empfindlichkeitsgrenze erreicht wurde. Es zeigte sich nämlich, daß von den zu der Reduktion benutzten Materialien eines oder mehrere geringe Mengen Schwefel enthalten mußten. In Frage kamen hierbei: Natriumcarbonat (Natrium-Kaliumcarbonat), das Filtrierpapier und die Heizflüssigkeit, das Ligroin. Die vielen Versuchsreihen, durch welche diese Frage glatt geklärt wurde, mögen übergangen werden. Es gelang nachzuweisen, daß die als chemisch rein gelieferten Präparate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat frei von S-Verbindungen waren, daß dagegen das benutzte Filtrierpapier (von der Firma Flinsch) in der bekannten Bogenform, ferner das Ligroin schwefelhaltig waren, wenn auch nur in ganz geringen Mengen.

Es kam zunächst darauf an, das Ligroin zu ersetzen durch eine andere völlig S-freie Flüssigkeit. Hochsiedender Petroläther oder absoluter Alkohol erwiesen sich als unbrauchbar, da sie keine anhaltende Stichflamme lieferten. Im Handelsbenzol ließ sich bequem und in reichlicher Menge Thiophen nachweisen. Nur das sogenannte molekulare Benzol, wie es zu Molekulargewichtsbestimmungen z. B. von Kahlbaum geliefert wird, wurde als brauchbar erfunden. Benzol übrigens, dem 10% absol. Alkohol beigemengt worden war, eignete sich nicht dazu, da die Lötrohrlampe zu einer dauernden Stichflamme nicht zu bringen war.

Von den Filtrierpapiersorten sind die sogenannten quantitativen Filter völlig S-frei, ebenso der größere Teil, der von den Firmen Schleicher & Schüll und Dr. Dreverhoff stammenden abgeteilten glatten Filter.

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 46, 320 (1907); diese Z. 21, 500 (1908).