

$$C = 1,7 \log p_k$$

(p_k kritischer Druck) hingewiesen, die allerdings beim Stickoxyd versagt. Nachdem ich vor kurzem mit Gleichungen gerechnet habe ³⁾, in denen

$$p_k = \frac{\gamma_s}{0,427}$$

(γ_s Oberflächenspannungskonstante beim Siedepunkte) gesetzt war ⁴⁾, habe ich, soweit ich es konnte, mit den experimentell bestimmten Angaben von γ_s oder extrabzw. interpolierten Werten davon

$$C = 1,7 \log \frac{\gamma_s}{0,427}$$

ausgemittelt und dabei folgende Werte für C erhalten, die mit den Nernstschen Angaben verglichen sind.

	γ_s	C aus γ_s	C nach Nernst
H ₂	etwa 2,3	etwa 1,24	1,6
N ₂	8,51	2,21	2,6
O ₂	13,07	2,52	2,8
NH ₃	41,78	3,38	3,3
H ₂ O	57,15	3,61	3,6
SO ₂	33,29	3,21	3,3
CS ₂	29,41	3,12	3,1
N ₂ O	26,32	3,04	3,3
CCl ₂ H	21,51	2,89	3,2
C ₆ H ₆	20,28	2,85	3,0
CCl ₄	18,71	2,79	3,1

Im ganzen wird man mit dieser Übereinstimmung sehr zufrieden sein können, zumal die Zahl 0,427 ja nur ein allgemeiner Mittelwert ist, der natürlich eine gewisse Ungenauigkeit in sich schließt. Die allgemeine Proportionalität zwischen γ_s und p_k bleibt demnach auch bei solchen Stoffen (H₂ usw.) erhalten, die sich wegen ihres tiefen Siedepunktes in anderen Beziehungen von den gewöhnlichen Flüssigkeiten unterscheiden.

Nur beim Kohlenoxyd versagt die Berechnungsmethode

$$\gamma_s \quad C \text{ aus } \gamma_s \quad C \text{ nach Nernst}$$

$$\text{Co} \quad 11,16 \quad 2,41 \quad 3,5$$

Der Grund für diese Abweichung liegt nicht darin, daß der Quotient

$$p_k = \frac{\gamma_s}{0,427}$$

einen allzu erheblichen Fehler enthält, sondern in dem Cederbergischen Ansatz; denn wird nach diesem

$$C = 1,7 \log p_k = 1,7 \log 35,5$$

ausgerechnet, so ergibt sich ebenfalls der erheblich zu kleine Wert 2,64.

Greifen wir nochmals auf die anfangs zitierte Nernstsche Angabe

$$C = 0,14 \frac{M L}{T_s}$$

zurück, so folgt, daß für alle nicht assoziierten Stoffe mit nicht zu tiefen oder zu hohen Siedepunkten, wo der Troutonsche Quotient den Mittelwert 21 besitzt, die konventionelle chemische Konstante rund 3 betragen muß. Zu dem gleichen Ergebnis haben mich auch Berechnungen geführt, die ich vor einiger Zeit über Beziehungen der Wertigkeitsanzahlen in organischen Verbindungen angestellt hatte. Ich konnte zeigen ⁵⁾, daß man

$$L = \frac{T_s}{0,44 \cdot z \cdot d_k}$$

(z die Zahl der Wertigkeiten in Verbindung und d_k die kritische Dichte) und

$$M = 9,24 \cdot z \cdot d_k$$

ansetzen darf, und wenn man diese Ausdrücke in die Nernstsche Formel einführt, so resultiert $C = 2,96$.

In welchem Ausmaße die Forderung, daß C für Verbindungen, die dem Troutonschen Mittelwert entsprechen, rund gleich 3 wird, mit der Cederbergschen Berechnungsart zusammenstimmt, kann man aus der folgenden Übersicht ersehen, denn es soll

$$C = 1,7 \log p_k = \text{ca } 3$$

sein. Tatsächlich liegen die kritischen Drucke vieler Verbindungen innerhalb eines so engen Bereiches ⁶⁾), daß 1,7 log p_k nicht wesentlich von 3 abweicht.

	p_k	1,7 log p_k
Aethylacetat	38,00	2,69
Aethyläther	36,90	2,66
Athylchlorid	53,0	2,97
Athylformiat	46,76	2,81
Athylsulfid	47,1	2,84
Anilin	52,35	2,92
Benzol	47,89	2,86
Chloroform	53,8	2,93
Cymol	28,6	2,48
Diäthylamin	36,58	2,66
Diisopropyl	30,74	2,53
Germanium-4-chlorid	38,0	2,69
Kohlenstoff-2-sulfid	72,87	3,17
Kohlenstoff-4-chlorid	44,98	2,81
Methylacetat	46,33	2,83
Methylformiat	59,25	3,01
i-Pantan	32,92	2,58
Piperidin	45,9	2,83
Silicium-4-fluorid	50,0	2,89
Toluol	41,6	2,75
o-Xylool	36,9	2,65
Zinn-4-chlorid	36,95	2,66

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.
[A. 54.]

Die kosmologischen Betrachtungen von Nernst¹⁾.

Von P. GÜNTHER,

Assistent am Physikal.-chemischen Institut der Universität Berlin.

Die physikalische Chemie berührt sich unmittelbar mit der Astrophysik in der Frage nach der Ausdehnung der materiellen Zustandsgebiete. Extrem hohe Werte der Zustandsvariablen finden sich nur in Systemen mit extrem hoher Masse verwirklicht, wie sie als Weltkörper die Forschungsobjekte der Astrophysik bilden. So konnte die charakteristische Emission der chemischen Elemente unter dem Einfluß so hoher Temperaturen, daß eine thermische Dissoziation der Atome eintritt, von Saha ²⁾ nach einem Vorgange von Eggert ³⁾, wohl in weitem Umfange aus irdischen Beobachtungsdaten berechnet werden, aber die experimentelle Prüfung dieser Theorie ergab sich durch Beobachtungen an Sternspektren. Doch

¹⁾ Vgl. van Liempt, Z. anorg. Ch. 111, 283 [1920].

²⁾ W. Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. Verlag J. Springer. Berlin 1921.

³⁾ M. N. Saha, Zusammenfassung. Z. f. Ph. 6, 40 [1921].

⁴⁾ J. Eggert, Phys. Z. 1919, S. 570.

⁵⁾ Z. Elektroch. 28, 390 [1922].

⁶⁾ Walden, Z. phys. Ch. 66, 424 [1909].

⁷⁾ Z. anorg. Ch. 111, 52 [1920]; 112, 280 [1920].

wichtiger als diese an sich schon fruchtbare Berührung ist es, daß ein Fundamentalproblem der physikalischen Chemie wohl gar nicht anders als durch astro-physikalische Erfahrungen gelöst werden kann, nämlich die Frage nach den ganz langsamsten materiellen Veränderungen, die den Elementenbestand eines Systemes und damit seinen ganzen physikalischen und chemischen Charakter umgestalten, wie sie uns in den seltenen Fällen ihres raschen Ablaufes als radioaktive Prozesse bekannt sind. Unsere Kenntnis materieller Veränderungen beschränkt sich im allgemeinen auf solche, die nicht sehr lange dauern im Vergleich zur Beobachtungszeit, und Erkenntnisse darüber hinaus können nur durch die gleichzeitige Betrachtung verschiedener voneinander unabhängiger Systeme in verschiedenen Entwicklungsstufen gewonnen werden. Solche dem Erdkörper koordinierte Systeme sind aber eben die Objekte der Astrophysik.

Bei diesen Beziehungen der beiden Wissenschaften ist es verständlich, daß gerade in neuester Zeit Nernst und Arrhenius sich kosmologischen Fragen zugewandt haben. Von Seiten der Astrophysik stehen eine große Anzahl von Problemen offen, die eben aus dem Wissensbestande der physikalischen Chemie möglicherweise eine Lösung finden können. Nernst begründet seine Zuwendung zu diesen Fragen, denen seit ihrer Aufstellung durch Kant schon mehrere ganz große Forscher wie Helmholtz ihre Arbeit gewidmet haben, ohne eine im heutigen Sinne befriedigende Lösung zu erhalten, ausdrücklich mit dem Hinweis auf die Entdeckung der Radioaktivität, aus der sich ein neuer Aspekt für das Wesen der großen kosmischen Wandelung ergäbe.

Die Astrophysik beschreibt die verschiedenen Sternindividuen etwa folgendermaßen. Alle Fixsterne haben großenordnungsgemäß dieselbe Masse von 10^{33} — 10^{34} g. Die Temperaturen der Sternoberflächen, die allein der Beobachtung zugänglich sind, schwanken, von seltenen astronomischen Objekten abgesehen, zwischen 3000° und $12\,000^{\circ}$. Während nun bei den heißesten Sternen im wesentlichen nur ein Typus besteht, der durch seine Dichte und durch seinen Spektralcharakter gekennzeichnet ist, finden sich merkwürdigerweise bei den verhältnismäßig kalten, also rotstrahlenden Sternen zwei nach ihrer Dichte prinzipiell verschiedene Typen, so daß bei der ungefähren Gleichheit aller Sternmassen die roten Sterne als räumlich extrem große Riesensterne oder extrem kleine Zwergsterne vorkommen. Die Riesensterne strahlen wegen ihrer sehr viel größeren Oberfläche natürlich viel mehr Energie aus als die Zwergsterne und erscheinen, wenn sie sich in gleichem Abstande wie diese befinden, dem irdischen Beobachter als sehr viel hellere Sterne. Eine Erklärung für diesen Befund sieht man in der Auffassung, daß hier verschiedene Stufen im Entwicklungsgange eines Sternindividuums vorliegen; der rote Riesenstern stellt das Anfangsstadium dar, aus dem sich unter Kontraktion und damit verbundener Aufheizung der sehr helle weiße Sterntypus entwickelt, dem die Mehrzahl aller mit bloßem Auge sichtbaren Sterne angehört. Dieser geht schließlich unter Abkühlung nach Erschöpfung seines Energievorrates und noch weiterer geringfügiger Kontraktion in den roten Zwergstern über. Aus welcher Energiequelle diese ganze Entwicklung bestritten wird, bleibt als eines der Hauptprobleme der Astrophysik offen.

Über die den augenblicklichen Zustand eines Sterns bestimmenden Faktoren ist von Eddington eine Theorie entwickelt worden, die den merkwürdigen Befund der ungefähren Massengleichheit aller leuchtenden

Sterne zu erklären vermag. Maßgebend für die Gleichgewichtslage einer sehr großen heißen Masse ist danach nicht nur die zentral gerichtete Gravitationskraft und die zentrifugale gerichtete Expansionskraft der Gasmasse, sondern es addiert sich der letzteren als unter Umständen sehr wesentlicher Summand der von innen nach außen wirkende Strahlungsdruck, der dadurch entsteht, daß jede Kugelschale einen beträchtlichen Teil der von innen herkommenden Strahlung absorbiert. Eddington konnte im einzelnen rechnerisch zeigen, daß oberhalb einer bestimmten Sternmasse — eben der, die man bei den meisten Sternen findet — durch den Strahlungsdruck an der Sternoberfläche der Gravitationsdruck vollkommen kompensiert wird, so daß also noch etwa vorhandene weitere Massenteile kein Gewicht mehr hätten und deingemäß durch das Auftreten ganz schwacher Kraftfelder wie z. B. durch eine Rotation der Gesamtmasse fortgeführt werden müßten. Sterne von größerer Masse als diesem Grenzbetrage wären demnach instabil.

Nernst sieht nun die Quelle für die stellare Energie in dem radioaktiven Zerfall der die Sternmasse bildenden Atomkerne. Der wesentliche Fortschritt der Nernstschen Auffassung gegenüber früheren Betrachtungen, die auch schon radioaktive Prozesse auf den Sternen angenommen haben, besteht wohl darin, daß Nernst zu bestimmten Zahlenangaben über denstellaren Entwicklungsprozeß gelangt.

Vorauszuschicken ist, daß auch die Radioaktivität der uns bekannten Stoffe nicht ausreicht, um die erforderliche Energie aufzubringen. Nernst muß deshalb zur Annahme transuranischer Elemente von höherer Zerfallsenergie vorschreiten; es läßt sich aber zeigen, daß die radioaktiven Konstanten eines solchen Elementes von höherer Kernladungszahl als 92 nicht an sich unplatabel erscheinen, wenn der Zerfall der Atomkerne ausreicht, die Energie der Leuchtdauer eines Sternes, wie sie sich aus gewissen Überlegungen eingrenzen läßt, zu decken. Daß die Gravitationsenergie, die bei der Kontraktion in Wärme verwandelt werden kann, hierbei fast verschwindend klein ist, geht schon aus einer Rechnung von Helmholtz hervor, wonach die Sonne auf ihre Gravitationsenergie allein angewiesen, jetzt in 20 Millionen Jahren erloschen müßte, was auf Grund des geologischen Befundes, daß vor 20 Millionen Jahren die der Erde zugeschaltete Sonnenenergie nicht großenordnungsmäßig von der heute beobachteten verschieden gewesen sein kann, außerordentlich unwahrscheinlich ist.

Die Dauer der Leuchtzeit eines Sterns läßt sich von beiden Seiten eingrenzen. Wenn die Masse des Sternes sich während der ganzen Entwicklungszeit nicht nennenswert ändern soll, so muß der nach der speziellen Relativitätstheorie berechnete Massenwert der gesamten ausgestrahlten Energie klein sein im Vergleich zur Sternmasse. Hiernach muß das Alter der Sonne weniger als 10^{12} Jahre betragen. Wegen des genetischen Zusammenhangs zwischen Sonne und Erde nach der Kant-Laplace'schen Theorie muß die Sonne anderseits mindestens so alt sein, wie die feste Kruste der Erde, deren Alter sich nach radioaktiven Methoden zu $1,5 \cdot 10^9$ Jahre ergibt. Da die Planetenbildung wahrscheinlich in einem frühen Alter des Fixsternes stattgefunden hat, und die Erde wegen ihrer kleinen Masse sich aus dem gasförmigen oder glühendflüssigen Zustand schnell zum festen kondensiert haben muß, so liegt das wahre Alter der Sonne der unteren Grenze wahrscheinlich sehr viel näher als der oberen. Nernst nimmt schätzungsweise $3,5 \cdot 10^9$ Jahre für das Alter der Sonne an.

Der Hauptpunkt der Nernstschen Betrachtungsweise liegt nun in dem von Eddington noch nicht gemachten Ansatz, daß die in jedem Augenblick von einem Fixstern ausgestrahlte Energie gleich der in ihm entwickelten sein müsse.

Es wird ein Stern von der Masse der Sonne ($1,9 \cdot 10^{33}$ g) betrachtet. Die Emission ist durch die Temperatur und die Größe der Oberfläche nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz bestimmt. Statt der Oberflächengröße kann die in manchen Fällen empirisch bekannte Sterndichte eingeführt werden. Welcher Zusammenhang zwischen der Dichte und der Temperatur eines Sternes besteht, bleibt bei Nernst noch offen. Die Beziehung wird daher aus der astrophysikalischen Erfahrung entnommen.

Für die Sonne sind alle drei Größen empirisch bekannt. Die Emission beträgt $1,20 \cdot 10^{41}$ erg pro ann, die Temperatur 6300° und die Dichte 1,38. Durch einen einfachen Ansatz ergibt sich für den Zusammenhang zwischen U, δ und T die Funktion

$$U = U_0 \frac{T^4}{T_0^4} \cdot \left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^3,$$

wobei die Größen mit dem Index Null sich auf die Sonne beziehen. Nernst extrapoliert die Emission am ersten Anfang der Leuchtzeit eines Sternes schwach über die Erfahrung hinaus zu $64 \cdot 10^{41}$ erg pro ann und nimmt an, daß diese als Ergebnis eines radioaktiven Prozesses mit der Zeit nach einer Exponentialfunktion abfalle. Die Halbwertszeit dieser radioaktiven Substanz — ein Gemisch von mehreren transuranischen Elementen würde in der Superposition auch schließlich wieder ungefähr eine e-Funktion ergeben — bestimmt sich daraus, daß nach $3,5 \cdot 10^9$ Jahren die jetzige Energieemission der Sonne von $1,2 \cdot 10^{41}$ erg pro ann erreicht sein muß, und das entspricht einer Halbwertszeit von $0,6 \cdot 10^9$ Jahren. Nunmehr läßt sich nach dieser e-Funktion die Energieemission eines Sterns in ihrer Abhängigkeit vom Alter des Sternes erkennen, und da die vorhin erwähnte Zuordnung zwischen der Energieemission einerseits und den charakteristischen Daten Temperatur und Dichte anderseits besteht, so kann man jedem Sternindividuum in diesem Entwicklungsgange ein absolutes Alter zuschreiben oder auch diese charakteristischen Daten für die Sonne in Vergangenheit und Zukunft berechnen. Vor $6 \cdot 10^8$ Jahren war die Strahlung der Sonne doppelt so intensiv wie heute. Wegen des Zusammenhangs zwischen dem Erdklima und der Emission der Sonne läßt sich abschätzen, innerhalb wie langer Zeit die für den Bestand organischen Lebens notwendigen Temperaturverhältnisse auf der Erde geherrscht haben. Dabei kommt heraus, daß maximal etwa 600 Millionen Jahre die Bedingungen hierzu vorhanden gewesen sind und noch etwa 400 Millionen Jahre vorhanden sein werden.

Im frühen Entwicklungsstadium eines Sternes scheinen nach Nernst mit einer gewissen Regelmäßigkeit gewaltige Eruptionen vorzukommen, die die astronomische Erscheinung der „neuen“ Sterne bilden. Da die Zahl dieser Eruptionen schätzungsweise eben so groß ist, wie die Zahl der Planeten in unserem System, so erscheint es möglich, daß das Aufleuchten eines neuen Sterns den Akt der Planetenbildung darstellt.

Eine gewisse Bestätigung der Nernstschen Theorie liegt darin, daß die nach der Nernstschen Kurve sehr schnell zu durchlaufenden Entwicklungsstadien auch tatsächlich am Sternhimmel als die statistisch seltenen Individuen erscheinen. So müssen die roten Riesensterne schon nach $6 \cdot 10^8$ Jahren das Stadium

eines schon erheblich verdichteten weißglühenden Sternes erreicht haben, und tatsächlich finden sie sich am Himmel verhältnismäßig selten, während sich der nach Nernst langlebige weiße Sterntypus sehr häufig findet.

Die stärkste Erfahrungsstütze findet wohl die Nernstsche Vorstellung von dem radioaktiven Ursprung der stellaren Energie in der Existenz der sogenannten Heßschen Strahlung, die nach Nernst von den transuranischen Elementen in den jungen Sternen und in den aller Sternbildung vorausgehenden kosmischen Nebelwolken ausgesandt wird. Im vorigen Jahre hat Kohlhorster⁴⁾ durch Messungen dieser Strahlung auf dem Jungfraujoch gezeigt, daß sie sicher kosmischen Ursprungs ist — man hatte früher an ihren Ursprung von der Sonne geglaubt — und etwa zehnmal härter als die härteste auf der Erde bekannte Gammastrahlung. Kohlhorster hat sogar eine Andeutung dafür gefunden, daß diese Strahlung einen Richtungseffekt von der Milchstraße her zeigt, in der sich die jungen Sterntypen und die kosmischen Staubwolken gehäuft finden. Diese Beobachtungen Kohlhorsters liegen vollständig im Sinne der Nernstschen Theorie.

Bei dieser ganzen Deutung bleibt das Weltgeschehen ein einsinnig verlaufender Prozeß. Zu der schon bekannten Konsequenz vom Wärmemodell des Universums aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kommt jetzt noch die Irreversibilität des radioaktiven Zerfalls hinzu. Nernst kann zeigen, daß die zur Umkehrung des radioaktiven Prozesses aus uns bekannten Gründen notwendigen Bedingungen nirgends im Weltraum erfüllt sind, denn die aus dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik für die Umkehrung des radioaktiven Abbaus erforderliche Temperatur ist noch sehr viel höher als die auf Grund der Theorie von Eddington im Zentrum der heißesten Sterne vorkommende. Gegen das gefühlsmäßig unbefriedigende dieser einen Anfang und ein Ende des Geschehens postulierenden Auffassung setzt nun Nernst durch Einführung einer neuen Hypothese den stationären Zustand der Welt. Wie nämlich unablässigt durch jede Energieumwandlung nach der speziellen Relativitätstheorie Materie verschwindet, so sollen auch umgekehrt spontan aus dem Äther Atome entstehen können, und zwar vorzugsweise die Atome der transuranischen Elemente; Nernst erklärt diese Atombildung durch Schwankung der Nullpunktsenergie des Äthers, für deren Durchschnittswert in einer früheren Arbeit⁵⁾ $0,36 \cdot 10^{-16}$ g cal. pro ccm als untere Grenze angegeben ist. Wenn ebensoviel Materie aus dieser Nullpunktsenergie entstünde, wie im Ablauf des Geschehens dahin verschwindet, so wäre die Ewigkeit des Weltprozesses verbürgt, und der einsinnige Ablauf der Zeit hätte nur für Teilgebiete des Weltganzen einen physikalischen Sinn.

Aus dieser kosmologischen Theorie von Nernst ergibt sich für die chemische und physikalische Forschung eine wichtige Anregung: Die Möglichkeit des Vorhandenseins chemischer Elemente von höherer Kernladungszahl als der des Urans möglicherweise in Spuren auch noch im Innern des Erdkörpers. Für die Gesamtheit des naturwissenschaftlichen Weltbildes aber ergibt sich eine merkwürdige dreifache Stufenfolge des Geschehens. Alle unseren Einwirkungen zugänglichen Vorgänge chemischer und physikalischer Art haben als die Menge aller in den Elektronenwolken der Atome sich abspielenden Prozesse nur einen ephemeren und zufällig lokalen Cha-

⁴⁾ Ber. d. Berlin. Akademie 1923, 366—377.

⁵⁾ Nernst, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. 18, 83, [1916].

rakter. Die säkularen kosmischen Evolutionen werden durch Vorgänge in den Atomkernen mit größerenordnungsmäßig anderen Energieumsätzen bestimmt. Und die Nernstsche Hypothese von der Entstehung der Atome aus dem Äther beschreibt schließlich eine noch tiefere dritte Stufe des Weltprozesses. Durch diese Setzung erhält die Gesamtheit der erkennbaren Welt gegenüber der ungeheuren Größe der Nullpunktssenergie des Äthers gewissermaßen den Charakter eines Oberflächenphänomens.

[A. 94.]

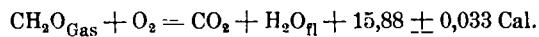
Untersuchungen über Formaldehyd.

Von H. v. WARTENBERG, A. MUCHLINSKI und G. RIEDLER
Anorganisch-chemisches Institut, Technische Hochschule
Danzig.

I. Wärmetönungen.

§ 1. Von den verschiedenen Formaldehydmodifikationen ist direkt nur bestimmt die Verbrennungswärme eines nicht näher definierten Paraformaldehydes von Delépine¹⁾. Derselbe²⁾ maß auch die Bildungswärme des gasförmigen Aldehydes aus den Elementen auf dem Umwege über die Hexamethylentetraminbildung, natürlich sehr ungenau, zu 25 400 Cal. Es erschien daher wünschenswert, bei unserer jetzt wesentlich besseren Kenntnis der Modifikationen³⁾, die Verbrennungswärme gut definierter Präparate von Formaldehydgas, Paraformaldehyd und Trioxymethylen zu bestimmen.

§ 2. Das CH_2O -Gas, gebildet durch Verdampfung von Paraformaldehyd besteht bei 224° aus einfachen Molekülen⁴⁾, polymerisiert sich aber ziemlich rasch. Immerhin verläuft dieser Vorgang so träge, daß man leicht beim Erhitzen eines Präparates mit 7% Wasser in einem Glasrohr und Durchleiten des Dampfes durch eine 1 m lange Glasspirale das Gas am Ende anzünden kann, ohne daß sich in der Spirale nennenswerte Polymerisationsprodukte ausscheiden. Die Bestimmung der Verbrennungswärme konnte deshalb so erfolgen, daß in das elektrisch mit geeichten Westoninstrumenten auf 1% geeichte Calorimeter von etwa 1000 g Wasserwert eine Glasbirne von etwa 200 ccm gestellt wurde mit einer Aluminiumrohrspirale von 1 m Länge zum Abzug der Verbrennungsgase. In die Birne ragten von oben zwei Funkendrähte, ein Zuführungsrohr für Sauerstoff und ein Quarzröhrenchen, aus dem das Gas brannte. Das Gas wurde durch Überstülpfen eines kleinen passend vorgeheizten elektrischen Ofens im geeigneten Moment entwickelt, so daß es sich an dem Funken entzündete. Die Verbrennungsgase wurden abgesaugt durch zwei Chlorcalciumröhren und drei gewogene Natronkalkröhren, deren Gewichtszunahme die verbrannte Formaldehydmenge ergab. Die Funkenwärme, die nur 0,002 °/min Temperatursteigerung ausmachte, wurde berücksichtigt. Die höchste Gangkorrektion betrug 0,02°. Acht Versuche ergaben so bei Mengen von etwa 0,4 g Kohlendioxyd und Temperaturerhöhungen von 1,2° (bei konstantem Druck)



Der Hauptteil des Wassers kondensierte sich im Calorimeter. Die durch die etwa 2,51 Sauerstoff pro Versuch mitgeführten Wassermengen beeinflußten die Wärmetönungen um weniger als 1%.

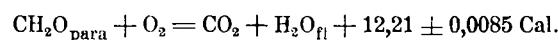
¹⁾ Delépine, C. R. 124, 1527 [1897].

²⁾ Delépine, C. R. 124, 816^{1/2} [1897].

³⁾ Auerbach, Studien über Formaldehyd. Arbeiten an dem Kaiserl. Gesundheitsamt. Verl. J. Springer. Bd. XXII, H. 3, (1907); Bd. XXVII, H. 1 (1907).

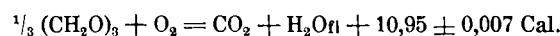
⁴⁾ Auerbach, l. c. S. 4.

§ 3. Konzentrierte Formaldehydlösung wurde eingedampft, bis die Masse beim Erkalten einheitlich erstarrte, mehrere Tage im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei ein in warmem Wasser völlig löslicher Paraformaldehyd resultierte, dessen Elementaranalyse einen Wassergehalt von 5,4% ergab. Die Substanz wurde in Collodiumsäckchen bei 40 Atm. in der Berthelotschen Bombe verbrannt. Der Wasserwert des Calorimeters wurde mit Benzoesäure (1 g = 6325 Cal.)⁵⁾ bestimmt. Die Verbrennungswärme des Collodiums, sowie die des Zünddrahtes wurden natürlich gesondert gemessen. Die Temperaturerhöhungen durch 0,3–0,6 g wasserfreier Substanz betrugen etwa 0,6–1,2°, die Gangkorrekturen höchstens 0,07°. Neun Verbrennungen in Paraformaldehyd ergaben so



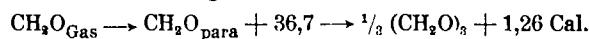
während Delépine 12,08 Cal. fand.

§ 4. Nach den umfangreichen Studien Auerbachs ist von den vielen Polymeren einzige das α-Tioxymethylen in seiner Molekulargröße streng definiert. Seine Darstellung erfolgt durch Sublimation des technischen Tioxymethylen mit sehr bescheidener Ausbeute. Sie ließ sich auf 3% dadurch verbessern, daß die Substanz bei 120–130° mit etwas Paraffinöl überschichtet und im Stickstoffstrom in Eiswasser sublimiert wurde. Die Lösung wurde destilliert, wobei sich gleich anfangs die charakteristischen Nadeln des Tioxymethylen abschieden, die durch Schütteln mit Äther extrahiert wurden, nachdem vorher mit Natriumsulfit das Formaldehyd gebunden war. Nach nochmaligem Umkristallisieren in Äther war die Substanz rein. Sie roch angenehm chloroformartig und schmolz bei 63°. Wegen seines hohen Dampfdruckes mußte es in Gelatinekapseln verbrannt werden, von welchen gleich schwere Exemplare sofort nach jeder nach jeder Verbrennung für sich verbrannt wurden, um die Variationen durch die Hygrokopizität auszuschalten. Zwei Verbrennungen ergaben so



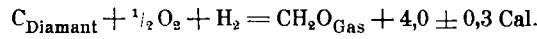
Das Delépine-sche Tioxymethylen mit 12,29 Cal. ist nicht identisch mit der hier untersuchten Substanz, sondern ein Gemisch von Polymeren. Die Sublimationswärme des α-Tioxymethylen, aus den Dampfdrucken berechnet, beträgt nach Auerbach⁶⁾ für $\frac{1}{3}$ Molekül 4210 cal.

Die Umwandlungswärmen



sind in der ersten Stufe sehr erheblich und entsprechen der Beobachtung, daß sich bei –20° verflüssigtes Gas unter knatterndem Geräusch polymerisiert. Durch ihre Größe beeinflussen sie ganz erheblich die im folgenden zu behandelnden Versuche zur Synthese des Formaldehyds aus verschiedenen einfachen Verbindungen, bei deren theoretischer Behandlung man bisher nur die Delépine-sche Bildungswärme zugrunde legen konnte.

§ 5. Mit den Roth-schen⁷⁾ Bildungswärmern von Kohlendioxyd aus Diamant und Wasser (flüssig) 94,430 und 68,380 Cal. folgen in Calorien für den künftighin allein in Betracht kommenden gasförmigen Formaldehyd (alles bei konstantem Druck)



gegenüber dem Delépine-schen Werte von 25,4.

⁵⁾ Landolf-Börnstein, Tabellen. V. Aufl., 1625.

⁶⁾ Auerbach, II, 44. Sonderdruck. J. Springer.

⁷⁾ Roth, Landolf-Börnstein. V. Aufl., 1587.