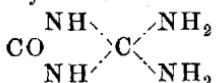


ab, die nicht in Wasser und sauren Flüssigkeiten aber leicht in Alkohol löslich sind und daraus hübsch krystallisiren. Die alkoholische Lösung wird von Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Ans dem gewogenen Schwefelquecksilber ergaben sich 38.6 pCt. Hg, berechnet sind für $\text{CSN}_2 \cdot \text{HgJ}_2$ 37.74 pCt.

Lässt man Schwefelharnstoff auf Silberharnstoff (Mulder) einwirken, so könnte man Dicyandiamidin:



erwarten. Bei einigen variirten Versuchen entstand aber dieser Körper nicht, sondern Dicyanamid, dessen Silbernitratverbindung analysirt wurde und 42.2 pCt. Ag gab (ber. 42.5 pCt.). Nebenbei entstanden noch Harnstoff und Cyanamid. Diese Versuche waren schon gemacht, als Ponomareff angab ebenfalls bei dieser Reaction die beiden letzteren Substanzen beobachtet zu haben.

Bei der Einwirkung von frisch gefälltem oxalsäuren Silber auf Sulfoharnstoff (je 1 Mol.) in wässriger Lösung bei Wasserbadwärme fiel viel Schwefelsilber nieder und das nun schwefelfreie Filtrat enthielt nur Oxalsäure neben Cyanamid. Da das beabsichtigte Resultat nicht erreicht wurde, so ist dieser Versuch bisher unveröffentlicht geblieben, und wird hier nur erwähnt, weil Claus (Ann. 179) vor Kurzem gelegentlich einiger unabgeschlossener Notizen über dieselbe Reaction, weitere Untersuchungen darüber zu machen verspricht. Es wird aber nicht bestritten, dass nicht unter geänderten Bedingungen die Reaction anders verlaufen könnte.

47. Peter Claesson: Baryhydrat, in geeigneter Weise präparirt, zu allen Zwecken der Kohlensäureabsorption anwendbar.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar vom Verfasser.)

Schon vor längerer Zeit hat U. Kreusler¹⁾ die Aufmerksamkeit auf Baryhydrat als Absorptionsmittel für Kohlensäure bei quantitativen organischen Analysen gelenkt. Er giebt an, dass, wenn krystallisiertes Baryhydrat bis zum Festwerden erhitzt wird, es mit grosser Energie Kohlensäure absorbiert und in dieser Form ein ausgezeichnetes Mittel für Kohlensäureabsorption bei organischen Analysen ist. Diese Beobachtung scheint leider ganz in Vergessenheit gerathen zu sein. Es führt vielleicht davon her, dass Kreusler's Methode, Baryhydrat

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1866, 292.

darzustellen, nicht ganz geeignet ist, Vertrauen zu erwecken. Es kann namentlich leicht vorkommen, dass die Erhitzung zu kräftig gewesen ist, in welchem Falle beinahe gar keine Kohlensäure absorbirt wird. Aber wenn auch der Methode Kreusler's genau gefolgt wird, ist es doch beinahe ein Zufall, wenn der Aetzbaryt gut Kohlensäure absorbirt. Die Ursache hiervon ist ganz deutlich. Die Bedingungen für grosse Intensität der Kohlensäureabsorption bei Baryhydrat in fester Form sind, dass es Porosität hat und nicht zu wenig Wasser enthält.

Zuerst theilte mir Hr. Hulcanssou mit, dass, wenn zu wasserfreiem Baryhydrat etwas Wasser zugesetzt wird, es sehr fähig zur Kohlensäureabsorption wird. Durch Wasserzusatz tritt namentlich die Porosität stark ein. Ich habe schon seit längerer Zeit auf solche Weise bereitetes Baryhydrat nicht nur bei organischen Analysen, sondern auch für andere Zwecke der Kohlensäureabsorption angewandt und es immer als sehr gut befunden.

Das Baryhydrat wird einfach gelinde erhitzt bis eine ganz trockne Masse daraus geworden ist. Es ist nicht gut, wenn man so kräftig erhitzt, dass die Masse von neuem zu schmelzen anfängt, weil sie dann sehr hart wird. Man zerschlägt die Masse in bohnengrosse Stücke, welche auf etwas Filtrerpapier gelegt werden, und jedes Stück mit so viel Wasser (ungefähr 2—4 Tropfen) befeuchtet, bis das Fliesspapier unten eben durchnässt ist. Die in solcher Weise erhaltenen Stücke werden ganz locker in Röhren eingelegt, welche natürlicherweise jede beliebige Form haben können, z. B. gerade oder U-förmige Chlorcalciumröhren, nur dürfen sie nicht allzu klein im Durchmesser sein, weil Baryhydrat bei der Kohlensäureabsorption in ein feines Pulver zerfällt, welches die Röhren leicht verstopfen kann. Vor und hinter der Barytschicht muss sich ein wenig Chlorcalcium befinden, durch etwas Baumwolle vom Baryhydrat getrennt, vorn nur einige ziemlich grobe Stücke, hinten jedoch eine 2—3 Cm. lange feinkörnige Schicht. Das Chlorcalcium dient dazu, das bei der Kohlensäureabsorption freigemachte Wasser zu binden. Solche Röhren wiegen im allgemeinen 40—60 Grm. Wenn ich im Sauerstoffstrom verbrenne oder andere Kohlensäurebestimmungen mache, gebrauche ich U-förmige Röhren, in oben genannter Weise gefüllt, welche, um Propfen entbehren zu können, an beiden Enden ausgezogen werden, so dass ein Kautschukrohr darüber geschoben werden kann. Durch diese ausgezogenen Enden wird zuletzt etwas Baumwolle eingefügt. In der Regel brauche ich zwei solche Röhren. Das hintere nimmt selten an Gewicht zu und niemals über 5 Mgr., welche Zunahme vom freigewordenen Wasser im ersten Rohre herrührt. Will man nur ein Rohr anwenden, so muss die letzte Chlorcalciumschicht also etwas länger sein. Das erste Rohr kann so lange angewandt werden,

bis das zweite ein paar Mal mehr als 5 Mgr. an Gewicht zugenommen hat (8 Analysen ungefähr). Man braucht nicht, wie Kreusler angiebt, jedesmal neues Baryhydrat einzulegen. Um den Gasstrom zu beobachten, füge ich eine kleine Röhre hinter beide Röhren ein. Wenn man nur mit Kupferoxyd verbrennt, so ist es am besten, die beiden Absorptionsmittel zu vereinigen, so dass man anstatt des kleinen Rohrs mit festem Kalihydrat ein solches mit Baryhydrat nimmt, wodurch man, wenn nöthig, den Kaliapparat vereinfachen kann, um den Druck zu verringern.

Mehr als 100 Analysen, welche mit solchem Baryhydrat ausgeführt wurden, lieferten immer sehr gute Resultate. Im Universitätslaboratorium zu Lund ist nun dies Verfahren drei Jahr im Gebrauch.

Um aber die allgemeine Anwendbarkeit zu zeigen, habe ich im November und December vorigen Jabres in Lund 31 Kohlensäurebestimmungen aus der Luft damit gemacht. Die Luft wurde erst durch Baumwolle und Chlorcalcium geleitet, darnach durch zwei gewogene Röhren, die eine mit festem Baryhydrat, die andere mit Chlorcalcium gefüllt, und zuletzt durch Baryhydratlösung. Jedesmal wurden 50 Liter Luft in 5 Stunden vermittelst eines Aspirators durchgeleitet. In der Baryhydratlösung hatte sich nur eine kaum wägbare Menge kohlensaures Barium gebildet, obgleich im Ganzen 1550 Liter Luft durchgeleitet waren. Ich will nicht den Raum in Anspruch nehmen, jede einzelne Bestimmung anzuführen, nur das Mittel 2.79 Vol., das Maximum 3.27 Vol. und das Minimum 2.37 Vol. gebe ich an, alles auf 1000 Vol. gerechnet. Das Resultat stimmt beinahe ganz mit den Beobachtungen, welche nach Pettenkofer's Methode von Schulze¹⁾ in Rostock gemacht worden sind. Er erhielt als Mittel von mehr als 1600 Bestimmungen 2.92 Vol. Kohlensäure. Kohlensäurebestimmungen aus der Luft sind somit sehr leicht ausführbar und können vielleicht in die meteorologischen Institute eingeführt werden. Man braucht ja nur zwei Wägungen an jedem Tage zu machen.

Uebrigens ist es leicht, die intensive Kohlensäureabsorption zu zeigen, dadurch dass man Kohlensäure in beliebig starkem Strome durch ein solches Barytrohr leitet, welches vorn und hinten mit einer Flasche verbunden ist. Man kann geraume Zeit die Säure durchleiten, ohne dass sich ein einziges Bläschen in der hinteren Flasche zeigt.

Ich glaube somit die allgemeine Anwendbarkeit des Baryhydrats, in obengenannter Weise präparirt, als Absorptionsmittel für Kohlensäure, sei es zur quantitativen Bestimmung derselben oder zur Reinigung der Luft oder anderer Gasarten davon, z. B. im Reinigungsapparat bei organischen Verbrennungen, nachgewiesen zu haben.

¹⁾ Chem. C. Bl. 1872 und 1875.