

Es existiren sechs sowohl krystallographisch, als auch sonst verschiedene Zimmtsäuren, nämlich:

1. Isozimmtsäure von Erlenmeyer sen., Schmp. 37—38°.
2. Allozimmtsäure, Schmp. 68°.
3. Isozimmtsäure von Liebermann, Schmp. 59°.
4. Triklone Zimmtsäure, Schmp. 80°.
5.  $\alpha$  Zimmtsäure aus Storax, Schmp. 134—135°.
6.  $\beta$ -Zimmtsäure aus Storax, Schmp. 132—133°.

Dazu kommen noch die Isozimmtsäure aus dem leichter löslichen Brucinsalz, welche sich nur wenig in der Krystallform von der Liebermann'schen Säure unterscheidet, und die synthetische Säure, deren Verschiedenheit von der Storaxsäure sowohl bei der Krystallisation, als bei der Salzbildung mit Brucin deutlich in Erscheinung tritt.

Strassburg i. Els. Chemisches Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

## 242. Alexis Finkelstein: Die Dissociation des Baryumcarbonats.

(Eingegangen am 10. April 1906.)

Die Spaltung des Baryumcarbonats in Oxyd und Kohlensäure wurde zuerst von Abich<sup>1)</sup> beschrieben. Eine quantitative Messung führte Isambert<sup>2)</sup> aus. Er erhitzte Baryumcarbonat in einem kohlenstoffsaurefreien Gasstrom und bestimmte die Menge Kohlensäure, die ein Liter beim Ueberleiten aufnahm. Die Temperatur war die des schmelzenden Kupfers; die Dissociationsspannung ergab sich zu 22 mm. In neuerer Zeit haben mehrere Forscher versucht, zu ausgedehnteren und genaueren Messungen zu gelangen<sup>3)</sup>, aber ihre Bemühungen scheiterten an den experimentellen Schwierigkeiten des Problems: einerseits ist die Versuchstemperatur sehr hoch, andererseits greift Baryt in der Hitze jedes Gefässmaterial an.

Bei meinen eignen Versuchen bediente ich mich der Methode von Isambert, da ein zuverlässiges Vacuum bei dieser Temperatur fast ein Ding der Unmöglichkeit ist. Die Ausdehnungscoefficienten von Luft und Kohlensäure stimmen soweit überein, dass es erlaubt ist,

<sup>1)</sup> Abich, Pogg. Ann. 26, 314 [1831].

<sup>2)</sup> Isambert, Compt. rend. 86, 332 [1878].

<sup>3)</sup> Herzfeld und Stiepel, Zeitschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie 1898, 830. — Brill, Zeitschr. für anorgan. Chem. 45, 275 [1905]. — Pott, Dissertation, Freiburg 1905.

den Partialdruck der Kohlensäure im erhitzten Gemenge gleich dem im abgekühlten Gemenge zu setzen.

Grosse Schwierigkeiten machte die Wahl des Gefässmaterials, da Platin und andere Edelmetalle stark angegriffen werden. Ich vermuthete, dass Spuren von Feuchtigkeit diesen Angriff begünstigten und versuchte sie auszuschliessen. Ich fand das schwieriger, als man glauben sollte. Baryumcarbonat hält Feuchtigkeit mit einer Hartnäckigkeit zurück, die ihres Gleichen sucht. Langdauerndes Erhitzen im trocknen Luftstrom auf  $600^{\circ}$  entfernt das Wasser nicht; bei  $800^{\circ}$  entweicht zunächst Kohlensäure und basisches Carbonat entsteht; bei  $1000^{\circ}$  entweicht wieder Wasser. Erhitzen im Vacuum bringt keinen besseren Erfolg. Im Kohlensäurestrom bei  $800^{\circ}$  entweicht ganz langsam Wasser, und erst bei  $1000^{\circ}$  geht die Entwässerung rasch vor sich.

Auf solche Weise sorgfältig entwässertes Baryumcarbonat griff, bei seiner Zersetzung, das Platin ebenso stark an, wie wasserhaltiges. Aber auch Porzellan und alle Silicate werden aufgeschlossen, Eisenoxyd, Chromoxyd, Magnesia aufgelöst, Nickel, Eisen, Kohle reduciren die Kohlensäure. Ich musste schliesslich wieder auf Platin zurückgreifen, und es gelang mir, es vor Angriff zu schützen, indem ich den Sauerstoff sorgfältig ausschloss. In reinem Stickstoff wirken Baryumoxyd und Platin nicht auf einander ein.

Die Substanz, etwa 3 g reines Baryumcarbonat, wurde also in ein Platinschiffchen gebracht, dieses wieder in ein Thonschiffchen, das aus einem zersägten Rohre hergestellt war. An Thon klebt Platin in der Hitze nicht an, an Porzellan dagegen leicht, selbst an unglasirtem. Beides zusammen wurde in ein Meissener, innen glasirtes Porzellanrohr von 18 mm lichter Weite und 65 cm Länge geschoben. Das Rohr war auf 30 cm Länge elektrisch beheizt. Dazu diente unterhalb  $1200^{\circ}$  eine Heräus'sche Platinspirale. Oberhalb  $1200^{\circ}$  ist eine solche Spirale wenig haltbar; ich ersetzte sie dann durch einen Kohlenwiderstand, ähnlich dem, den Hr. Hempel<sup>1)</sup> für einen Tiegelofen beschrieben hat. Er bestand aus 35 cm langen, 5 mm dicken Homogenkohlen<sup>2)</sup>. Im Anfang muss man sie von Leuchtgas umspülen lassen; dadurch werden sie vor dem Verbrennen geschützt und kleine Contactfehler heilen zu, indem sich an den heissen Stellen Kohle absetzt. Wenn das Rohr sehr heiss wird, scheidet sich auch hier Kohle ab und Kurzschlüsse entstehen. Um das zu vermeiden,

<sup>1)</sup> Hempel, Ber. des 5. internationalen Congresses für angew. Chem., Berlin 1903, S. 715.

<sup>2)</sup> Vortheilhafter wird man ein Kohlenrohr als Heizwiderstand anwenden, wenn man niedrig gespannten Wechselstrom zur Verfügung hat.

muss man den Leuchtgasstrom rechtzeitig abstellen und statt dessen Stickstoff durchleiten. Die ganze Heizvorrichtung war entsprechend eingepackt und ummantelt.

Die Temperatur wurde durch ein Le Chatelier'sches Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle unverkleidet dicht neben dem Schiffchen lag. Es wurde regelmässig mit einem geachten Instrument verglichen und von Zeit zu Zeit stark ausgeglüht.

Die Temperatur erwies sich im Innern des Rohres auf eine Länge von etwa 15 cm merklich gleich. Mit der Zeit stellte sie sich nur langsam ein; sie wurde daher während der Dauer des Versuches dadurch constant gehalten, dass der Vorschaltwiderstand von Hand regulirt wurde. Abweichungen bis  $5^{\circ}$  nach beiden Seiten vom Mittelwerth kamen vor, daher liegt in der Temperaturmessung die Hauptfehlerquelle.

Die Druckmessung geschah, wie erwähnt, in der Art, dass der Kohlensäuregehalt des austretenden Gasstroms gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die Geschwindigkeit wurde so geregelt, dass ein Liter in etwa 30 Minuten über die Substanz strich, doch konnte diese Zeit auf die Hälfte verkürzt oder verdoppelt werden, ohne dass die Resultate sich änderten, zum Beweis, dass sich das Gleichgewicht rasch genug einstellte und das Thermoelement durch den Gasstrom nicht merklich abgekühlt wurde. Die Methode eignet sich sehr gut für die Messung kleiner Drucke, bei grösseren Drucken verarmt die oberflächliche Schicht schnell, und man muss entweder grosse Mengen anwenden oder sehr kleine Volumina messen, was beides bald seine Grenze findet. Beim Baryumcarbonat tritt dieser Uebelstand besonders stark hervor, weil sich zunächst ein leicht schmelzbares, basisches Carbonat bildet, das geringeren Dissociationsdruck als das normale Carbonat hat und dieses mit einer flüssigen, schützenden Haut überzieht. Ich fand, dass meine Zahlen nur so lange zuverlässig waren, als weniger als 10 pCt. der gesammten, in der Substanz enthaltenen Kohlensäure entwichen waren. Ich benutzte bei höheren Temperaturen den Ausweg, dass ich dem Stickstoffstrom von vornherein Kohlensäure beimischte, und zwar etwas weniger, als dem Gleichgewichtsdruck bei der betreffenden Temperatur entsprach. Dem endgültigen Versuche mussten dann mehrere Tastversuche vorausgehen. Auf diesem etwas umständlichen Wege erhält man übereinstimmende Resultate.

In der folgenden Tabelle bedeutet  $t$  die Temperatur in Celsiusgraden,  $T$  die absolute Temperatur,  $mg$  die im Liter Gasmischung enthaltenen Milligramm Kohlensäure (die Temperatur des Zimmers war annähernd constant  $20^{\circ}$ ),  $p$  die daraus berechneten Partialdrucke

in Millimeter Quecksilber, endlich  $p_{\text{berech.}}$  die Partialdrucke, die nach der Formel berechnet sind:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = 1.43 \cdot 10^4 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}.$$

Curve 1 entspricht den berechneten, die Punkte den gefundenen Werthen. Curve 1a giebt den Anfang von Curve 1 mit zehnfach vergrösserter Ordinate wieder.

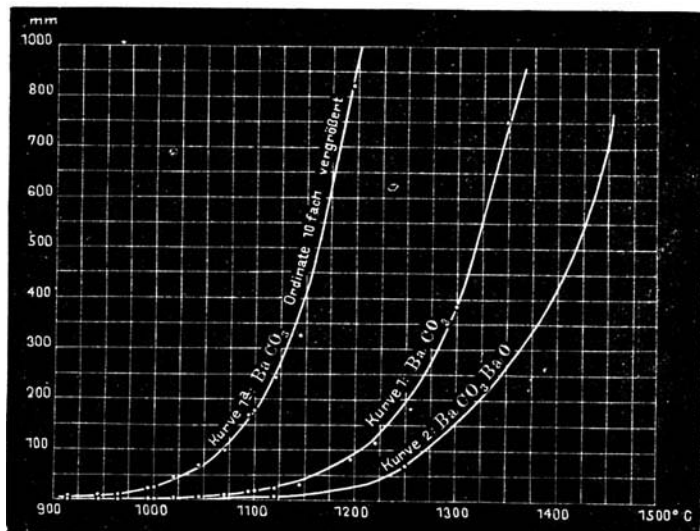
t	T	mg	$p_{\text{beob.}}$	$p_{\text{berech.}}$	Differenz	
					in mm	in °C.
915	1188	1.0	0.4	0.4	—	—
945	1218	1.9	0.8	0.8	—	—
965	1238	2.6	1.1	1.2	— 0.1	— 4
995	1268	5.8	2.4	2.4	—	—
1000	1273	6.5	2.7	2.7	—	—
1020	1293	10.5	4.3	4.0	+ 0.3	+ 5
1045	1318	16.3	6.7	6.5	+ 0.2	+ 1
1070	1343	24.0	10.0	10.4	— 0.4	— 2
1095	1368	40.6	16.8	16.3	+ 0.5	+ 3
1100	1373	42.9	17.6	17.7	— 0.1	—
1120	1393	59	24.4	25.1	— 0.7	— 2
1145	1418	79	32.6	38.3	— 5.7	— 6
1195	1468	200	82.8	84.9	— 2.1	— 2
1220	1493	276	114	122	— 8	— 3
1255	1528	439	182	207	— 25	— 8
1300	1573	920	381	382	— 1	—
1350	1623	—	(750)	735	+ 15	+ 2

Die Messungen lassen sich, wie man sieht, durch die einfache Formel sehr gut ausdrücken. Die Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung sind nicht grösser, als zwischen verschiedenen Beobachtungen bei gleicher Temperatur. Sie betragen, auf die Temperatur bezogen, im Durchschnitt 2.25°. Oberhalb 1100° dürften die Druckmessungen ein wenig zu niedrig ausgefallen sein.

Der Zersetzungspunkt des Baryumcarbonats unter Atmosphärendruck (750 mm) lässt sich aus der Curve extrapoliren zu 1352°. Nach der Ueberleitungsmethode konnte ich ihn nicht bestimmen; ich füllte deshalb das Rohr mit Kohlensäure, schloss es einseitig und beobachtete die Temperatur, bei der eine plötzliche Gasentwicklung einsetzte. Er hob sich scharf ab; zwischen 1250° und 1350° entwickelten sich, der thermischen Ausdehnung entsprechend, 10 ccm Gas, dann, während die Temperatur zwischen 1350° und 1360° schwankte, 40 ccm. Immerhin waren das nur 15 pCt. der in der Substanz enthaltenen Kohlensäure. Nach der Abkühlung zeigte sich, dass die Substanz mit einer geschmolzenen Schicht bedeckt gewesen war.

Diese gute Uebereinstimmung ist eine Bürgschaft dafür, dass die Druckbestimmungen keinen systematischen Fehler enthalten. Um

ganz sicher zu gehen, bestimmte ich den Punkt noch nach einer zweiten, unabhängigen Methode. Ich erhitzte, wieder in Kohlensäure-Atmosphäre, kurze Zeit auf  $1350^{\circ}$ . Es zeigte sich, dass die Zersetzung und Schmelzung etwa bis zur Mitte des Schiffchens fortgeschritten war.



Unzersetztes Baryumcarbonat schmilzt bei  $1350^{\circ}$  noch nicht. In der Literatur findet sich, nach einer Angabe von Le Chatelier<sup>1)</sup>,  $795^{\circ}$  als Schmelzpunkt angeführt. Das entstehende basische Carbonat war bei der niedrigsten Temperatur, bei der ich es erhielt, schon flüssig, schmilzt also jedenfalls unter  $950^{\circ}$ .

Um über die Zusammensetzung des basischen Carbonats etwas zu erfahren, maass ich bei  $1120^{\circ}$  die Dissociationsspannung bei fortschreitender Zersetzung. In der folgenden Tabelle bedeutet p den Druck, g die in der Substanz enthaltene Kohlensäure, ausgedrückt in Procenten der ursprünglich vorhandenen Menge.

g	p	g	p
93.4	25.1	62.9	10.2
87.3	23.6	30.4	10.2
82.2	19.4	27.8	9.9
73.3	15.8	20.9	9.5
69.6	14.0	9.8	7.8
65.6	15.3	8.3	5.3

<sup>1)</sup> Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2] 47, 300 [1887].

Es stellt sich also, wenn etwa 30 pCt. zersetzt sind, wieder ein constanter Druck ein, der so bestehen bleibt, bis etwa 75 pCt. zersetzt sind. Danach könnte es scheinen, als ob ein basisches Carbonat entstünde, das um  $\frac{1}{3}$  weniger Kohlensäure enthielte, als das normale. Bricht man aber bei 30 pCt. Zersetzung den Versuch ab, so lehrt der Augenschein, dass die Substanz nicht homogen ist; unter einer erstarrten Schmelze befinden sich einzelne, ungeschmolzene Brocken. Erst bei 50 pCt. Zersetzung findet man alles homogen geschmolzen. Danach scheint dem basischen Carbonat die Formel  $\text{BaO} \cdot \text{BaCO}_3$  zuzukommen. Dass man die ihm zugehörige Spannung schon vor 50 pCt. Zersetzung erhält, scheint daran zu liegen, dass es das unzersetzte Carbonat mit einer Flüssigkeitshaut überzieht und das Gas am Entweichen hindert. Deshalb gelingt es auch nicht, eine Substanz von constanter Zusammensetzung herzustellen, indem man den Druck constant etwas über der Spannung des basischen Carbonats hält.

Bei  $1300^\circ$  ist die Substanz schon homogen geschmolzen, wenn sie erst zu 20 pCt. zersetzt ist. Auch bei Zersetzungen über 50 pCt. hinaus bleibt alles homogen, sowohl dem Augenschein als dem Verlauf der Druckcurve nach, die langsam gegen 0 fällt.  $\text{BaO} \cdot \text{BaCO}_3$  ist danach im Stande,  $\text{BaO}$  und, bei hoher Temperatur, auch  $\text{BaCO}_3$  zu lösen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass es selbst ein eutektisches Gemenge darstellt, dessen Zusammensetzung zufällig nahe der stöchiometrischen Formel liegt. Jedenfalls entsprechen die in Curve 1 dargestellten Druckwerthe der Zersetzung  $\text{BaCO}_3 \rightarrow$  basisches Carbonat.

Die Druckwerthe, die der Zersetzung des basischen Carbonats in Oxyd und Kohlensäure entsprechen, sind durch Curve 2 dargestellt und in der folgenden Tabelle enthalten. Sie wurden an zu etwa 50 pCt. zersetzten Präparaten gemessen.

t	T	mg	$P_{\text{beob.}}$	$P_{\text{berech.}}$	Differenz	
					in mm	in $^\circ\text{C.}$
1020	1293	4.8	2.0	1.9	+ 0.1	+ 5
1120	1393	24.7	10.2	10.4	— 0.2	— 2
1250	1523	165.5	68.5	67.9	+ 0.6	+ 1
1454	1727	—	—	750	—	—

Die berechneten Werthe sind nach der Formel gewonnen:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = 1.335 \cdot 10^4 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}.$$

Der Zersetzungspunkt unter 750 mm Druck extrapolirt sich daraus zu  $1454^\circ$ , was überraschend genau mit dem Werthe von  $1450^\circ$

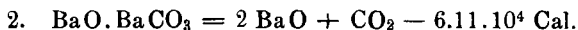
übereinstimmt, den die HHrn. Herzfeld und Stiepel<sup>1)</sup>, sowie Brill<sup>2)</sup> gefunden haben. Ich konnte diesen Punkt nach meiner Versuchsanordnung nicht bestimmen, weil über 1400° die Schutzröhren des Thermoelementes zu leiten begannen.

Wenn  $\text{BaO} \cdot \text{BaCO}_3$  in geschmolzenem Zustande mit  $\text{CO}_2$  unter höherem Druck, als der Zersetzungsspannung entspricht, behandelt wird, so sättigt es sich fast, aber nie ganz vollständig damit. Mit Wasser zerfällt es in Hydrat und Carbonat.

Aus den Constanten der beiden Gleichungen lassen sich in bekannter Weise die Reactionswärmen berechnen. Man findet:

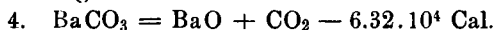


Diese Zahl kann als auf 1 pCt. genau angesehen werden und ist innerhalb dieser Genauigkeit für das ganze untersuchte Intervall von 450° constant.



Diese Zahlen, die nur aus drei Bestimmungen abgeleitet sind, können einen etwa drei Mal grösseren Fehler enthalten. Immerhin bleibt ziemlich sicher, dass sich das basische Carbonat unter Wärmeabsorption bildet. Diese auf den ersten Blick auffallende Thatsache wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Ausgangsmaterialien —  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{BaO}$  — fest sind, die Verbindung aber flüssig ist, die gefundene Wärmetönung also die Differenz aus Schmelz- und Verbindungs-Wärme darstellt.

Schliesslich folgt:



Bei gewöhnlicher Temperatur ist nach Thomsen<sup>3)</sup> die Wärmetönung gleich  $6.22 \cdot 10^4 \text{ Cal.}$ , ein innerhalb der Versuchsfehler identischer Werth.

Aus dieser Constanz der Reactionswärme folgt, dass die spezifische Wärme von  $\text{BaCO}_3$  gleich der von  $\text{BaO} + \text{CO}_2$  ist. Die spezifische Wärme von  $\text{BaO}$  ist nicht gemessen; nimmt man aber, was wohl zulässig ist, die Kopp'sche Regel als gültig an, so unterscheiden sich die Molekularwärmen von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{BaO}$  um 9.8 Cal. Die Molekularwärme von  $\text{CO}_2$  bei constantem Druck ist 9.0 Cal. Die Differenz verschwindet gegen die Fehler der thermochemischen Messungen. Bei höherer Temperatur ist nur die spezifische Wärme von  $\text{CO}_2$  bekannt, die stark zunimmt. Damit die Reactionswärme constant bleibt, muss auch  $\text{BaCO}_3$  denselben Gang zeigen. Der abnorme

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., Bd. 2, S. 256 und S. 262.

Temperaturcoefficient der specifischen Wärme scheint allen C-Verbindungen gemeinsam zu sein.

In der Technik stellt man BaO dar, indem man BaCO<sub>3</sub> mit der äquivalenten Menge Kohle mischt und auf 1100° erhitzt<sup>1)</sup>. Die Kohle setzt den Druck des CO<sub>2</sub> herab, indem sie es partiell zu CO reducirt. Das Gleichgewicht  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$  ist von Boudouard<sup>2)</sup> gemessen. Aus einer Combination seiner und meiner Curven ergeben sich die Temperaturen, bei denen der Druck von CO<sub>2</sub> + CO gleich 750 mm wird:

für BaCO<sub>3</sub> = 1020°, für BaO.BaCO<sub>3</sub> = 1040°.

#### Zusammenfassung.

Die Spaltung des BaCO<sub>3</sub> verläuft in zwei Phasen: es bildet sich zunächst ein leicht schmelzbares, basisches Carbonat, vermuthlich von der Zusammensetzung BaO.BaCO<sub>3</sub>, das aber sowohl BaO, wie BaCO<sub>3</sub> auflöst. Dieses spaltet sich weiter in BaO und CO<sub>2</sub>. Für beide Prozesse wurde die Drucktemperaturcurve aufgenommen.

BaCO<sub>3</sub> schmilzt über 1350°. Die Reactionswärme ändert sich nicht mit der Temperatur; die specifische Wärme von BaCO<sub>3</sub> hat danach denselben Gang, wie die des CO<sub>2</sub>.

Diese Untersuchung wurde im Institut für physikalische Chemie in Leipzig ausgeführt, dessen Hülfsmittel mir Hr. Prof. Luther auf das Liebenswürdigste zur Verfügung stellte; hierfür, sowie für sein Interesse an meiner Arbeit und vielfache Anregung bin ich ihm zum Danke verpflichtet, ausserdem noch besonders Hrn. Prof. Bodenstein für Unterstützung, die er mir mit Rath und That hat angedeihen lassen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

#### 243. O. Loew: Zur Condensation des Formaldehyds. Berichtigung.

(Eingegangen am 14. April 1906.)

In Heft 1 S. 40 dieses Jahrgangs der »Berichte« schrieben Hans und Astrid Euler: »Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein fanden dann in mit Kalk frisch gefälltem Bleihydroxyd ein dem früher bekannten sehr überlegenes Condensationsmittel« (des Form-

<sup>1)</sup> Bauer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 47, 401 [1906].

<sup>2)</sup> Boudouard, Compt. rend. 130, 132 [1900].