

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

In der Technik stellt man BaO dar, indem man BaCO₃ mit der äquivalenten Menge Kohle mischt und auf 1100° erhitzt¹⁾. Die Kohle setzt den Druck des CO₂ herab, indem sie es partiell zu CO reducirt. Das Gleichgewicht CO₂ + C ⇌ 2 CO ist von Boudouard²⁾ gemessen. Aus einer Combination seiner und meiner Curven ergeben sich die Temperaturen, bei denen der Druck von CO₂ + CO gleich 750 mm wird:

$$\text{für BaCO}_3 = 1020^\circ, \quad \text{für BaO} \cdot \text{BaCO}_3 = 1040^\circ.$$

Zusammenfassung.

Die Spaltung des BaCO₃ verläuft in zwei Phasen: es bildet sich zunächst ein leicht schmelzbares, basisches Carbonat, vermutlich von der Zusammensetzung BaO.BaCO₃, das aber sowohl BaO, wie BaCO₃ auflöst. Dieses spaltet sich weiter in BaO und CO₂. Für beide Processe wurde die Drucktemperaturcurve aufgenommen.

BaCO₃ schmilzt über 1350°. Die Reactionswärme ändert sich nicht mit der Temperatur; die specifische Wärme von BaCO₃ hat danach denselben Gang, wie die des CO₂.

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-

¹⁾ Bauer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 47, 401 [1906].

²⁾ Boudouard, Compt. rend. 130, 132 [1900].

aldehyds). Hierzu muss ich bemerken, dass ich lange vor diesen Forschern das Bleioxyd als ausgezeichnetes Condensationsmittel erkannt habe. Ich habe wörtlich geäussert¹⁾: »Auffallend dürfte die stark condensirende Wirkung von Bleioxyd auf Formaldehyd sein«, und beobachtet, dass sogar eine wässrige Lösung von Bleioxyd bei 100° noch condensirende Wirkungen besitzt. Wenn man ferner Bittersalzlösung mit Bleioxyd schüttelt, löst sich etwas Bleioxyd mit alkalischer Reaction auf; diese Lösung condensirt Formaldehyd sehr energisch, und ich muss den hier und da gedruckten Irrthum corrigiren, dass hier Magnesia das condensirende Agens sei. Magnesia condensirte bei meinen Versuchen niemals; es ist das Bleioxyd in jener Lösung, welches condensirend wirkt²⁾.

Ferner äussern sich Hans und Astrid Euler (S. 45), dass die Condensation mit Kalk wenig geeignet sei, den eigentlichen Verlauf der Condensation zu erkennen, weil Kalk Umlagerungen und leicht Zersetzung des gebildeten Zuckers bewirken könne. In dieser Beziehung muss ich jedoch daran erinnern, dass ich den Formaldehyd ebenfalls in ganz neutraler Lösung condensirt habe, nämlich durch Kochen mit granulirtem Zinn, welches etwas Blei enthielt, am Rückflusskühler³⁾. Hier waren also dieselben Bedingungen realisiert, wie bei Euler beim Kochen mit kohlensaurem Calcium. Von einer auch nur spurenweisen Zersetzung des gebildeten Zuckers war nichts zu bemerken, ebenso wenig wie beim recht vorsichtigen Arbeiten mit Kalk.

Bei Euler's Beobachtung wird es sich wahrscheinlich um Condensation durch etwas ameisensaures Calcium handeln, können ja doch auch, wie ich fand, die Acetate von Blei, Calcium und Magnesium langsam bei höherer Temperatur⁴⁾ condensirend wirken.

¹⁾ Diese Berichte 21, 272 und 273 [1888]; ferner 22, 470 [1889].

²⁾ Diese Berichte 22, 471 [1889].

³⁾ Ibid. 21, 274 [1888] und 22, 471 [1889]. Wahrscheinlich beruht auch die Condensation mit käuflichen Zink- und Eisen-Spänen nur auf einer Verunreinigung mit Blei.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 272 [1888] und 22, 473 [1889].