

Beitrag zur Kenntniss der Massenwirkung.

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Januari-Juni 1885, pp. 344-346.)

Herr A. Polilitzin hat in diesen *Berichten* (XVII, S. 1308) eine höchst interessante Abhandlung über die Verdrängung des Chlors durch das Brom veröffentlicht. Auch werden in dieser Arbeit, welche als Ergänzung einer schon vor drei Jahren erschienenen zu betrachten ist, die von einer Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen einer kritischen Prüfung unterworfen.

Ich hatte mich im Jahre 1879 mit demselben Gegenstand beschäftigt. Leider boten mir die Localverhältnisse des chemischen Laboratoriums der hiesigen Universität beim Arbeiten solche Schwierigkeiten, dass ich die begonnene Arbeit provisorisch hatte aufgeben müssen.

Dennoch glaube ich, dass die damals von mir erhaltenen Resultate durch das Erscheinen der Abhandlung des Herrn Polilitzin an Actualität gewonnen haben und dass die Veröffentlichung derselben meinen geehrten Fachgenossen, insbesondere Herrn Polilitzin von Nutzen sein könnte.

Es sind im folgenden nur die beobachteten Thatsachen ohne etwaige theoretische Betrachtungen zusammengestellt.

1. Leitet man reinen Stickstoff über bei 400-500° erhitztes Chlorblei, so entweicht Chlor in einem allerdings schwachen, aber doch regelmässigen Strom.

2. Kohlensäure übt eine ähnliche Wirkung aus.

3. Ebenso Sauerstoff, nur derart, dass Bleioxyd gebildet wird.

4. Chlorblei wird schon bei 110° durch Wasserdampf langsam

zersetzt, indem sich Salzsäure bildet; bei 150° geht die Reaktion schneller voran und beim Schmelzpunkt der Chlorbleis entweicht die Salzsäure in grosser Menge.

5. PbO.PbCl₂ dem Wasserdampf ausges. giebt HCl ab bei 140-200°
6. 2PbO.PbCl₂ » » » 312-355°.
7. 3PbO PbCl₂ » » » 420-450°.
8. 4PbO PbCl₂ » » » 500-550°.

9. 5PbO.PbCl₂ dem Wasserdampf ausges. giebt HCl ab bei der höchsten Hitze des Ofens.

10. Leitet man Wasserstoffgas über Kaliumchlorid oder Natriumchlorid, welche sich in einem Platinschiffchen befinden und erwärmt zur Rothgluth, so entweicht Salzsäure und man erhält Kalium, resp. Natrium, welche sich mit dem Platin verbinden.

Es gelang mir von dieser Platinkalium- oder Platinnatriumlegirung eine genügende Quantität zu erhalten, um eine Zersetzung des Wassers hervorbringen zu können. Die Entweichung des Wasserstoffgases war eine regelmässige wie sie mit Quecksilberamalgam stattfindet.

11. Unter denselben Bedingungen findet mit Sauerstoff keine Reaktion statt. (Vergl. 1 bis 3.)

12. Je weniger sich Kaliumhydrat schon gebildet hat, je energischer wird das Chlorkalium durch Wasserdampf zersetzt.

13. Es muss in einem solchen Gemisch mindestens 7KCl für 1KOH vorhanden sein, damit eine Zersetzung in Salzsäure durch Wasserdampf unter 400° stattfinden kann. Selbst bei Rothgluth bildet sich keine Salzsäure, wenn man nur 3KCl für 1KOH hat.

14. Für 7KCl + KOH beginnt die Reaktion bei 400°.
15. Für 8KCl + KOH » » 340°-350°.
16. Für 9KCl + KOH » » 290°-300°.
17. Für 11KCl + KOH » » 200°.

18. Wasserdampf verhält sich gegen ein Gemisch von 10NaCl und 1NaOH wie folgt :

- bei 140° ... nichts,
- bei 255° ... es entweicht Salzsäure nur während kurzer Zeit,
- bei 350° ... eine langsame Entwicklung von Salzsäure, welche bald aufhört,
- bei 410° ... eine langsame Entwicklung von Salzsäure, welche bald aufhört,

bei 500° ... regelmässige Salzsäureentwicklung.

19. 2^{gr}484 NaCl dem Wasserdampf ausgesetzt, gaben nach 1 1/2 Stunde 0,0148 NaOH und 0,01555 HCl. Es folgt hieraus :

$$\frac{2,4840 \text{ NaCl}}{0,0148 \text{ NaOH}} = 168 \text{ oder } 6 \text{ p. Ct. NaOH.}$$

20. 0^{gr}878 NaCl gaben nach zwölfstündiger Reaktion und wiederholtem Pulverisiren 0,0111 NaOH.

$$\frac{0,878}{0,0111} = 79,1 \text{ oder } 12,6 \text{ p. Ct.}$$

21. Ein Gemisch von NaOH und NaCl schmilzt leicht und giebt keine Salzsäure im Wasserdampfstrom.

22. 2NaCl + NaOH schmilzt leicht und giebt noch keine Salzsäure.

25. 4NaCl + NaOH schmilzt, aber das Natriumchlorid löst sich nicht vollständig in der geschmolzenen Masse auf. Es wird noch keine Salzsäure gebildet.

24. 6NaCl + NaOH ... verhält sich ebenso,

25. 8NaCl + NaOH ... sehr schwache Salzsäureentwicklung,

26. 10NaCl + NaOH ... sehr deutliche Salzsäureentwicklung.

Die Grenze scheint also zwischen 7 und 8NaCl auf 1NaOH zu liegen.

Nähere Details über die Bedingungen, unter welchen die oben erwähnten Reaktionen stattgefunden haben, ebenso über andere Reaktionen, deren Resultat schon vorliegt, welche aber noch näher geprüft werden müssen, werden so bald wie möglich in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden.