

Reihe der oben beschriebenen. Das Ergebniss meiner Analyse dieses Salzes deutet auf die von Wöhler angegebene Formel. Ich kann aber nicht umhin zu erwähnen, dass meine Resultate für Thallium und Eisen gleich denen von Wöhler nur annähernd stimmen.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

557. Alex. Naumann und Carl Pistor: Ueber das Verhalten von Kohlenoxyd zu Wasser bei hoher Temperatur.

[Dritte¹⁾ Versuchsreihe zur Bereitung von Heizgas und insbesondere von Wassergas.]

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Beantwortung der dritten a. a. O. S. 1648 aufgeworfenen Frage nach der Temperatur der Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf wurde bei drei ersten Versuchen das Gemenge beider Gase durch eine in einer Glasröhre erhitzte 80 cm lange Schicht von Bimssteinstückchen geleitet. Zur Vermeidung eines allzu grossen Ueberschusses von Wasserdampf strich das Kohlenoxyd durch auf etwa 80° erhitztes Wasser. Da bei dieser Temperatur die Spannung des Wasserdampfes dem halben Atmosphärendruck gleichkommt, so entstand durch diese Anordnung eine Gasmischung von ungefähr gleichviel Molekülen Kohlenoxyd und Wasser. Diese trat nunmehr in das in einem Verbrennungssofen erhitzte Rohr ein. Das Kohlenoxyd war aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure dargestellt worden und enthielt nach der Reinigung vermittels Kali und Phosphor weder Kohlendioxyd noch Sauerstoff. Die Temperaturen wurden in der früher (a. a. O. S. 1648) beschriebenen Weise bestimmt.

Bei dem ersten Versuche wurde die Temperatur als zwischen dem Schmelzpunkt des Silberjodids (530°) und demjenigen des Silberpyrophosphats (585°) liegend gefunden. Das aufgefangene Gas enthielt kein Kohlendioxyd und gab nach der Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff auch kein Anzeichen der Anwesenheit von Wasserstoff. Ein zweiter Versuch bestätigte dieses Ergebniss, dass bei einer zwischen 530° und 585° liegenden Temperatur Kohlenoxyd und Wasser noch nicht auf einander einwirken.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1648—1657 und 2724—2727.

Bei dem dritten Versuche lag die Temperatur der Bimssteinschicht zwischen 602° und 634° , da Silberpyrophosphat (Schmp. 585°) und Lithiumchlorid (Schmp. 602°) geschmolzen waren, nicht aber Kaliumjodid (Schmp. 634°). Das aus dem Versuchsrohr austretende Gas gab bei der Analyse durch Absorptionsmittel 1.5 pCt. Kohlendioxyd und weiter nach Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff, Absorption des hierdurch aus dem Kohlenoxyd entstandenen Kohlendioxyds und Vergleichung der jeweilig abgelesenen und reducirten Volume gegen 3 pCt. Wasserstoff. Nimmt man aus diesen beiden gefundenen Volumen das Mittel, da bei der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser gleiche Volume Kohlendioxyd und Wasserstoff entstehen sollen, so wären etwa 2 pCt. des Kohlenoxyds auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Kohlendioxyd verbrannt worden. Hiernach darf man den Beginn der Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auf ungefähr 600° setzen. Damit soll selbstverständlich nicht gesagt sein, dass ein Molekül Kohlenoxyd und ein Molekül Wasser, welche beide hinsichtlich der kinetischen Energie der Atombewegung innerhalb des Moleküls eine Temperatur von 600° besitzen, nach sonst genügender Annäherung sich umsetzen, was keineswegs der Fall ist. Der bei 600° merkliche Beginn der Umsetzung besagt nur, dass bei dieser Mitteltemperatur¹⁾ der Moleküle ein kleiner Bruchtheil derselben die eigentliche, indess unbekannt und jedenfalls viel höher liegende Umsetzungstemperatur erreicht und überschreitet und in Folge dessen in chemische Wechselwirkung tritt.

Um nun bei noch höheren Temperaturen den Betrag der Umsetzung kennen zu lernen wurden die Vorrichtungen für zwei weitere Versuche zweckentsprechend abgeändert. Die Gasmischung wurde durch ein nur 8 mm weites Porzellanrohr geleitet und die Erhitzung im Fletcherofen vorgenommen. Die Undurchlässigkeit des Porzellanrohres für Kohlendioxyd bei den erzeugten Temperaturen ist nach Beendigung der Versuche in geeigneter Weise festgestellt worden. Das zu den Versuchen benutzte Kohlenoxyd wurde in Glasgasometern vor dem Gebrauche längere Zeit mit Natronlauge und suspendirtem Eisenhydroxydul durchschüttelt um es vollständig von Kohlendioxyd und Sauerstoff zu befreien. Ueberdies wurde es noch durch ein mit Kalihydratstückchen gefülltes Rohr sowie durch alkalische Pyrogallolösung geführt. Eine Probe ergab keine Volumenverringering weder nach Einführung einer Phosphorkugel noch in Berührung mit Kalihydrat. Das also gereinigte Kohlenoxyd ging durch ein schräg liegendes kurzes weites Glasrohr, welches mit dem erhitzten Porzellanrohr in Verbindung stand. In das nämliche schräge Glasrohr strömte

¹⁾ Siehe diesbezügliche eingehendere Darlegungen in Alex. Naumann's Lehr- und Handbuch der Thermochemie S. 108—113 und S. 560.

gleichzeitig durch eine andere Oeffnung Wasserdampf ein, dessen durch die stattfindende Abkühlung condensirter Theil durch ein am unteren Ende des schrägen Rohres befindliches Seitenröhrchen von Zeit zu Zeit mittels Oeffnen eines Quetschhahnes abgelassen wurde, während der nicht condensirte Theil des Wasserdampfs mit Kohlenoxyd vermischt in das Porzellanrohr eintrat. Die aus dem Porzellanrohr austretenden Gase gingen nach unten durch einen senkrecht stehenden Kühler, dessen Dampfleitungsrohr in ein Fläschchen mit dreifach durchbohrtem Korkstopfen mündete, welches in der zweiten Durchbohrung des Korkes ein Heberrohr zum zeitweisen Ablassen des Wassers und in der dritten Korkdurchbohrung ein Fortleitungsrohr für die nicht verdichteten Gase hatte. An dieses schloss sich das a. a. O. S. 1651 erwähnte Quecksilbersauggasometer an zur Ansammlung der zu analysirenden Gase.

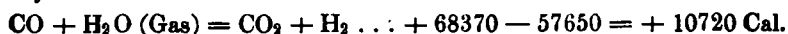
Bei dem in dieser Weise angestellten vierten Versuche enthielt das Porzellanrohr nur die zur Temperaturbestimmung erforderlichen Körper, nämlich zwei Röhrchen mit Natriumsulfat (Schmp. 861°), zwei lange Silberdrahtspiralen (Schmp. 954°) und zwei lange Kupferdrahtspiralen (Schmp. 1054°). Nach Beendigung des Versuches fand sich nur das Natriumsulfat geschmolzen, die Kupfer- und Silberspiralen waren brüchig geworden. Demnach lag die Temperatur zwischen 861° und 954°. Nachdem der Versuch bereits eine halbe Stunde im Gange war wurden während weiterer 10 Minuten 100 ccm Gas im Quecksilbersauggasometer aufgefangen und ein Theil hiervon sofort in ein Absorptionseudiometer übergeführt. Die Analyse ergab 8.2 Volumenprocent Kohlendioxyd, also auch eine Umwandlung von Kohlenoxyd durch Wasser in Kohlendioxyd im Betrag von etwa 8 pCt. bei etwa 900°. Es bedarf wohl kaum eines näheren Nachweises, dass der äusserst geringfügige Einfluss der Absorption der Gase durch das nach dem Austritt aus dem Versuchsrohr verflüssigte Wasser vernachlässigt werden durfte einerseits schon wegen des verhältnissmässig geringen Volums des flüssigen Wassers und andererseits auch wegen der geringen Absorbirbarkeit des Kohlenoxyds an sich und des Kohlendioxyds bei seinem geringen Partialdruck.

Für den sonst in gleicher Weise ausgeführten fünften Versuche wurde das Porzellanrohr auf eine Länge von 25 cm mit Bimssteinstücken gefüllt und in Entfernungen von je 5 cm abwechselnd Kupfer- und Silberspiralen eingelagert. Das in das Rohr eintretende Gas wurde bei einer Prüfung ganz frei von Kohlendioxyd befunden. Nachdem eine viertel Stunde lang im Fletcherofen ohne Gebläse erhitzt worden war, wurde dieses in Bewegung gesetzt und später wurden während 12 Minuten 100 ccm des aus dem Porzellanrohre austretenden Gases aufgefangen, von welchen zwei Antheile auf den Kohlendioxydgehalt geprüft wurden. Die erste Analyse ergab 10.6 Volumen-

procent Kohlendioxyd, die zweite 10.27 pCt. Nach dem Erkalten des Porzellanrohres fand sich eine der Silberspiralen zu einer Kugel zusammengesmolzen, die beiden anderen waren an den Spiralwindungen zusammengebacken. Die Kupferspiralen waren nicht geschmolzen. Demnach waren bei ungefähr 954° von dem Kohlenoxyd 10.5 pCt. in Kohlendioxyd übergeführt worden durch den Sauerstoff des Wassers.

Nach den vorbeschriebenen Versuchen ist eine Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasser bis zu ungefähr 560° nicht nachweisbar; bei ungefähr 600° waren 2 pCt., bei ungefähr 900° waren 8 pCt. und bei ungefähr 954° waren 10.5 pCt. des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd verwandelt worden.

Alle die Umstände, welche als der Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff entgegenstehend a. a. O. S. 2726 aufgeführt wurden, begünstigen dagegen die Einwirkung von Wasser auf Kohlenoxyd. Man hat nämlich



Indem also die Umsetzung selbst unter Wärmeentbindung vor sich geht kommt ihr ferner bei sehr hoher Temperatur noch zu statten die grosse Beständigkeit des Umsetzungsproducts Kohlendioxyd gegen Hitze und das leichtere Zerfallen des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, welcher letztere dann Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd verbrennen würde.

Giessen, 3. November 1885.

558. K. B. Hofmann: Beitrag zur spectralanalytischen Bestimmung des Lithiums.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Aprilhefte des Amer. chem. Journal (Vol. VII, p. 35) theilt L. Bell ¹⁾ eine spectroscopische Methode zur Bestimmung des Lithiums mit. Es ist ihm offenbar — was bei der Ausdehnung der chemischen Litteratur entschuldbar ist — entgangen, dass dieselbe Methode schon vor 10 Jahren durch meinen damaligen Assistenten Dr. Ballmann auf meine Veranlassung ausgearbeitet und in Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie XIV, 297 veröffentlicht worden ist. Die Vortheile

¹⁾ Diese Berichte, Ref. S. 390 und 511.