

denen von Savary¹⁾), von Haukel u. A. in ein klares Licht zu setzen.

VII. *Ueber die Zersetzung des chlorsauren Kalis bei niederer Temperatur durch Braunstein, eine sogenannte katalytische Erscheinung;*
von Dr. E. Wiederhold,

Lehrer an der höheren Gewerbeschule in Cassel.

Wenn man chlorsaures Kali erhitzt, so schmilzt dasselbe bei einer Temperatur, die über 350° C. liegt und zersetzt sich bei einem noch höher liegenden Wärmegrade unter Abgabe von Sauerstoff. Wird die Temperatur nicht weiter gesteigert, so besteht die alsdann zähflüssig gewordene Masse aus einem Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium. Erst bei erhöhter Wärmezufuhr tritt eine völlige Zersetzung ein, unter Freiwerden der Gesamtmenge des Sauerstoffs. Mischt man dagegen zu dem chlorsauren Kali ein gleiches Volumen gepulverten Braunstein, so tritt schon bei gelindem Erhitzen eine vollkommene Zersetzung ein, die unter Umständen mit einer Licht- und Wärmeentwicklung verbunden ist, ohne dass man eine intermediäre Bildung von überchlorsaurem Kali nachweisen könnte. Diese Thatsache wurde meines Wissens zuerst von Döbereiner

1) In der Veröffentlichung von Savary, wo allerdings von Oscillationen die Rede ist, war es mir nicht möglich, wie Hr. v. Oettingen, die Vorstellung abwechselnd entgegengesetzter *Ströme* zu finden.

Schließlich noch folgende Berichtigungen zu meiner früheren Abhandlung Bd. CXIII dies. Annalen.

S. 438 Z. 1 statt: *eigenthümliche* lies: *irrhümliche*

S. 438 Z. 26 statt: *Bewegung* lies: *Belegung*

S. 441 Z. 17 statt: *Beobachtungsreihe* lies: *Beobachtungsweise*

S. 445 Z. 34 statt: *Flasche* lies: *Fläche*

S. 446 Z. 12 statt: *ziemlich* lies: *zugleich*

S. 453 Z. 10 statt: *Funkenschweife* lies: *die lichtstarken Theile der Funkenschweife*

S. 453 Z. 10 statt: $\frac{1}{2}$ bis 1 Decimeter lies: *gegen 3 Centimeter*

beobachtet'), und da der Braunstein bei diesem Prozesse keine Veränderung erleidet, so wurde die Erscheinung in der Folge zu der Classe der sogenannten katalytischen gerechnet.

Später haben sich, soviel mir bekannt geworden, nur Mitscherlich und Schönbein mit dem Studium dieser Erscheinung beschäftigt. Der erstgenannte Chemiker¹⁾ fügte der Beobachtung von Döbereiner noch hinzu, daß Kupferoxyd und andere Oxyde dieser Art dieselbe Wirkung auf chlorsaures Kali üben, wie Braunstein, daß dagegen Kieselsäure ohne Einfluß auf die Zersetzung bleibt. Schönbein²⁾, dessen Untersuchungen mir nur aus den Referaten in dem Jahresbericht für Chemie von Kopp und Will bekannt sind, nimmt an, daß die Zersetzung des chlorsauren Kalis durch die genannten Körper auf einer Ueberführung des Sauerstoffs in eine allotropische Modification beruhe, daß der im chlorsauren Kali enthaltene active Sauerstoff in nicht activen umgewandelt werde und letzterer, mit schwächerer Verwandtschaftskraft begabt, sich ausscheide. Er vermuthet ferner, daß der gebundene active Sauerstoff gewisser Verbindungen das Vermögen besitze, den activen Sauerstoff anderer Verbindungen in gewöhnlichen umzuwandeln. Der Uebergang des activen Sauerstoffs in gewöhnlichen soll mit einer Wärmeentwicklung verbunden seyn.

Von der Ansicht ausgehend, daß die Zersetzung des chlorsauren Kalis unter den genannten Umständen auf einer physikalischen Eigenschaft der die Zersetzung bewirkenden Körper beruhe, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ich im Folgenden mittheile.

Wenn es richtig ist, daß der gebundene active Sauerstoff gewisser Verbindungen den activen Sauerstoff anderer Verbindungen disponire in nicht activen Sauerstoff überzugehen und daß hierauf die Zersetzung des chlorsauren Kalis beruhe, so folgt hieraus, daß nur durch Sauerstoffverbindungen dieselbe zu bewirken seyn werde. Daß dem nicht

1) Ann. der Pharm. Bd. 1 S. 236, 237.

2) Diese Annalen Bd. 55 S. 220.

3) Jahresb. f. 1855 S. 264, Jahresb. f. 1857 S. 62.

so ist, beweist, daß Platinschwarz in gleicher Weise wie Braunstein das chlorsaure Kali zersetzt. Das Platin erleidet dabei keine chemische Veränderung. Ich habe chlorsaures Kali und Platinschwarz in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Menge des Platins vorher genau gewogen und dann die Mischung in einem Platintiegel bis zur völligen Zersetzung erhitzt. Die geschmolzene aufgeblähte Masse wurde mit Wasser ausgelaugt und das rückständige Platin wiederum gewägt. Das Gewicht desselben hatte keine Veränderung erfahren.

Wenn man, wie es gewöhnlich zur Darstellung des Sauerstoffs geschieht, eine Mischung von chlorsaurem Kali und Braunstein in einer Retorte durch eine Spirituslampe erhitzt, so finden dabei gleichzeitig zwei Vorgänge statt, die des besseren Verständnisses wegen am besten getrennt behandelt werden.

1) Wenn man nämlich in einem Kölbchen reines chlorsaures Kali zum Schmelzen erhitzt, die Temperatur aber nicht über den Schmelzpunkt steigert und dann etwas pulverförmiges Mangansuperoxyd etc. auf die Oberfläche bringt, so tritt sofort eine intensive Sauerstoffentwicklung ein, die vorzugsweise bei dem Mangansuperoxyd mit einer Licht- und Wärmeentwicklung verbunden ist.

2) Mischt man aber vorher Braunstein und chlorsaures Kali und erhitzt das Gemenge in geeigneter Weise, so findet schon weit unterhalb der Schmelztemperatur des chlorsauren Kalis eine wenn auch nicht intensive Sauerstoffentwicklung statt. Es ist einleuchtend, daß bei fortgesetztem Erhitzen einer Mischung von Braunstein und chlorsaurem Kali beide Prozesse neben einander vor sich gehen.

Um die letztgenannte Wirkung der »katalytischen« Körper näher zu studiren, habe ich die Sauerstoffentwicklung aus den Mischungen von chlorsaurem Kali mit folgenden Körpern näher untersucht:

1. Mit schwarzem Mangansuperoxyd, bereitet durch Schmelzen von kohlensaurem Manganoxydul mit chlorsaurem Kali.

2. Mit braunem Mangansuperoxyd, aus Manganchlorür und Chlorkalk auf nassem Wege dargestellt.

3. Mit Kupferoxyd, dargestellt durch Kochen der Lösung von Kupfervitriol mit überschüssiger Kalilauge.

4. Mit natürlich vorkommendem gepulvertem Braunstein.

5. Mit Platinschwarz, aus Platinchlorid in alkalischer Lösung durch Zucker reducirt, und

6. Mit Bleisuperoxyd, dargestellt durch Auflösen von Mennige in Salpetersäure.

Die Mischungen wurden in einem für alle gleichen Verhältnisse dargestellt, auf 1 Gewichtstheil chlorsauren Kalis $\frac{1}{4}$ Gewichtstheil der betreffenden Körper.

Die Bereitung der Mischungen geschah auf die Weise, daß die genau gewogenen Mengen mit Wasser befeuchtet und in einer Achatschale gemengt, die Masse nachher im Wasserbade getrocknet und zum zweiten Male innig zerrieben wurde. Zahlreiche Versuche ergaben, daß nur auf diese Weise sich in der Sauerstoffentwicklung gleich verhaltende Mischungen erzielt werden konnten. Wahrscheinlich verhindert die Adhäsion der Luft zu den feinen pulverförmigen Körpern, daß wenn man sie trocken zusammenreibt, eine innige und gleichmäßige Mischung erfolgt.

Von den Mischungen wurde jedes Mal 1 Grm. zu den Versuchen verwendet. Die Substanz wurde in $3\frac{1}{4}$ " lange Gläschen von $1\frac{1}{2}$ " Durchmesser gebracht und in einem flüssigen Metallbade, welches aus Rose'scher Metalllegirung bestand, die in einem kleinen aus Eisenblech gefertigten Tiegel sich befand, durch eine Spirituslampe erwärmt. Die Temperatur des Bades wurde durch ein in dasselbe gesenktes genaues bis zu 340° C. graduirtes Thermometer beobachtet. Diese Einrichtung, auf welche ich nach längerem Durchprobiren verfiel, bewährte sich sehr gut. Man erhält eine vollkommen gleichmäßige, leicht zu regulirende Temperatur, die bis auf 400° C. gesteigert werden kann, ohne die bekannten Nachtheile und Unannehmlichkeiten anderer Bäder zu besitzen. Sie dürfte sich deshalb, beiläufig bemerkt, noch für viele andere Zwecke empfehlen.

Die Sauerstoff-Entwicklung wurde durch glimmende Spänchen beobachtet, die in entsprechenden Zeitabschnitten in das Gläschen dicht über die Oberfläche der Mischung gehalten wurden. Diese Prüfungsmethode erwies sich ebenfalls vollkommen ausreichend, indem schon sehr geringe Mengen Sauerstoff durch die veränderte Lichtintensität des glimmenden Endes wahrgenommen werden konnten. Man muß nur von Zeit zu Zeit durch Einblasen von Luft die in dem obern Theil des Gläschens befindlichen Kohlenwasserstoffe entfernen, weil das glimmende Ende in dieselben gebracht erlischt, wodurch der in einer tiefer liegende Schicht etwa enthaltene Sauerstoff sich der Beobachtung entziehen kann.

Die Temperaturen, bei welchen Sauerstoff entwickelt wird, sind nicht genau bis zu einem Grade angegeben, weil mir eine solche Angabe, bei so hohen Temperaturen durch ein Quecksilberthermometer gemessen, doch ohne Werth erscheint, während die angeführten Gränzbestimmungen zur Vergleichung sich vollkommen ausreichend erweisen.

Es entwickelt Sauerstoff

die Mischung von chlors. Kali mit schwarzem Mangansuperoxyd bei	200 bis 205° C.
do. mit braunem Mangansuperoxyd bei	200 » 205° C.
do. mit Kupferoxyd bei	230 » 235° C.
do. mit Platinschwarz «	260 » 270° C.
do. mit Braunstein «	260 » 270° C.
do. mit Bleisuperoxyd «	280 » 285° C.

Diese Zahlen sind die Mittel aus zahlreichen Versuchen. Das Sauerstoffgas, welches sich aus den Mischungen entwickelte, bläute Iodkalium-Stärkepapier. Eine Bildung von überchlorsaurem Kali konnte nicht wahrgenommen werden.

Nach diesen Versuchen lag es nahe, die »katalytisch« wirkenden Körper auf ihr Verhalten gegen die Wärme zu prüfen. Ein empfindliches Thermo-Galvanometer stand mir leider nicht zu Gebote. Ich habe mich darauf beschränkt, als Wärmemesser ein ziemlich empfindliches Leslie'sches Differentialthermometer anzuwenden. Die Versuche wur-

den in folgender Weise angestellt: Vor die eine Kugel des Thermometers, die in entsprechender Weise durch Schirme geschützt war, wurde eine Glasplatte gestellt, auf deren einer Seite sich eine dünne Schicht des betreffenden Körpers befand, dahinter in einiger Entfernung eine constante Wärmequelle. Die pulverförmigen Körper wurden in der Weise auf die Glasplatte fixirt, daß sie zuerst mit starkem Weingeist in einer Achatschale angerieben wurden. Die dünne milchige Masse, welche den Körper suspendirt enthielt wurde alsdann, nach Art des Collodiums bei der Photographie auf die Glasplatte gegossen und durch entsprechende Bewegung gleichmäßig vertheilt. Nach dem Verdunsten des Weingeistes haftete das Pulver durch Adhäsion fest an der Glasplatte. Die Versuche wurden nun so angestellt, daß zuerst zwischen Thermometerkugel und Wärmequelle eine einfache Glasplatte (alle Glasplatten waren aus ein und derselben Spiegeltafel geschnitten) gebracht und dann vermittelst einer Sekunden-Uhr gemessen, um wie viel Grade der Aetherfaden in der ersten und zweiten Minute nach Einwirkung der Wärmequelle sich fortbewegte. Wiederholte Versuche ergaben, daß die »katalytischen« Körper sich nahezu gleich verhielten und zwar daß in der ersten Minute die Platte allein einen mehr als *dreifach* größeren Ausschlag hervorbrachte, als wenn dieselbe mit einer dünnen Schicht der »katalytischen« Körper überzogen war, in der Art, daß wenn z. B. bei der mit einem pulverförmigen Körper überzogenen Platte, der Aetherfaden des Thermometers sich in der ersten Minute von $3_{1\frac{4}{7}}^{\circ}$ auf $3_{1\frac{9}{7}}^{\circ}$, in der zweiten auf $4_{1\frac{4}{7}}^{\circ}$ bewegte, bei der Glasplatte allein eine Steigung von $3_{1\frac{4}{7}}^{\circ}$ in der ersten Minute auf $4_{1\frac{9}{7}}^{\circ}$ und in der zweiten Minute auf $5_{1\frac{9}{7}}^{\circ}$ stattfand. Ich bin überzeugt, daß man mit Hülfe eines empfindlichen Thermo-Galvanometers noch Unterschiede zwischen den einzelnen Körpern auffinden wird, und möchte deshalb an einen mit einem guten Instrumente der Art ausgerüsteten Physiker die Bitte richten, sich dieser in Rücksicht auf die Theorie der Contact-Wirkung gewiß nicht uninteressanten Ver-

suche zu unterziehen. Jedenfalls lehren aber die schon mit gröberem Hilfsmitteln angestellten Versuche, daß den »katalytisch« wirkenden Körpern ein großes Wärmeabsorptionsvermögen eigenthümlich ist.

Diese Thatsache könnte meines Erachtens vielleicht mit Erfolg zu einer Erklärung der katalytischen Zersetzung des chlorsauren Kalis benutzt werden. Man müßte annehmen, daß die Wärmestrahlen von den katalytisch wirkenden Körpern absorbirt und von diesen direct auf das chlorsaure Kali übertragen würden, welches dadurch schmelze und entweder sich weiter bis zu seinem Zersetzungspunkt erhitzte oder in der früher angegebenen Weise eine Zersetzung erlitt. Bei diesem Vorgange würde ferner eine Uebertragung von Wärme auf andere Körper, namentlich auf die Substanz unserer Wärmemesser nicht stattfinden (siehe unten!). Wenn hiermit auch im Allgemeinen für die Zersetzung des chlorsauren Kalis ein Anhaltepunkt gefunden ist, so bleibt, da wenigstens nach unserer Bestimmung die »katalytischen« Körper sich in ihrem Wärmeabsorptionsvermögen nahezu gleich verhalten, noch der Unterschied in den Temperaturen, bei welchen die verschiedenen Mischungen Sauerstoff entwickeln, zu erklären übrig. Die Beobachtung bei der Darstellung der Mischungen führte darauf, die Körper rücksichtlich ihres Volumens zu vergleichen. Wägt man von den katalytischen Körpern je 1 Grm. ab, und vergleicht die Volumina, so zeigt schon die einfache Betrachtung, daß dieselben rücksichtlich ihres Volumens in einem der Sauerstoffentwicklungstemperatur entsprechenden Verhältnisse stehen und zwar so, daß Mangansuperoxyd das größte Volumen besitzt, nächst ihm Kupferoxyd, darauf folgen Platinschwarz und Braunstein, die ein anscheinend gleich großes Volumen besitzen; das geringste Volumen besitzt Bleisuperoxyd. Die voluminösesten Körper entwickeln demnach bei der niedrigsten Temperatur, die dichteren bei entsprechend höheren Temperaturen Sauerstoff. Ob die Temperatur genau proportional dem Volumen sey, kann ich nicht angeben, da ich eine Bestimmung des specifischen Ge-

wichts wegen Mangels an einem genauen Instrumente nicht ausführen konnte. Eine Erklärung für dieses Verhalten dürfte vielleicht darin zu suchen seyn, daß bei den voluminösen Körpern von ihren kleinsten Theilchen an Zahl mehr an die kleinsten Theilchen des chlorsauren Kalis zu liegen kommen, daß also hier eine directere Uebertragung von Wärmestrahlen stattfindet, während dieses bei den dichteren Körpern in entsprechenden Verhältnissen abnimmt.

Alle vergleichenden Versuche wurden, wie bemerkt, mit 1 Grm. Mischung angestellt. Sehr kleine Mengen bedürfen, wie sich das vorzugsweise bei den bei niedriger Temperatur entwickelnden Mischungen zeigen läßt, einer höheren Temperatur zum Entbinden des Sauerstoffs, wahrscheinlich, weil durch Strahlung zuviel Wärme verloren geht.

Wenn man die Mischung von Mangansuperoxyd und chlorsaurem Kali einige Zeit bei einer Temperatur von 200° C. hält, so hört die Sauerstoffentwicklung auf und es bedarf dann einer gesteigerten Temperatur, z. B. auf 210° , 220° C., um wieder Sauerstoff zu entbinden. Dieses Verhalten läßt sich bei den Temperaturen von 230° , 240° , 250° , 260° C. sowohl bei dieser Mischung als auch bei der mit Kupferoxyd leicht nachweisen, während es bei den bei höherer Temperatur entwickelnden Mischungen mit dem Quecksilberthermometer nicht so gut zu beobachten ist. Einen Grund für dieses Verhalten könnte man in der Bildung von diathermanem Chlorkalium suchen.

Erhitzt man aber die Mischungen von Mangansuperoxyd und Kupferoxyd mit chlorsaurem Kali rasch auf eine Temperatur von 280° bis 290° C., so tritt eine sehr stürmische Sauerstoffentwicklung ein, die beim Kupferoxyd mit Herausschleudern eines Theils der Masse aus dem Gläschen verbunden ist. Bei den übrigen Mischungen tritt diese stürmische Entwicklung erst bei einer Temperatur ein, die über 340° liegt, und die mit dem Thermometer nicht zu beobachten war. Die Erscheinung war hier gleich der, wenn man auf geschmolzenes chlorsaures Kali die Körper in Pulverform bringt. Der Rückstand wurde durch eine poröse zusam-

mengesinterte Masse gebildet. Erhitzt man reines chlorsaures Kali in einem Gläschen auf 280°, 290°, 300° C., und bringt darauf etwas Mangansuperoxyd oder Kupferoxyd, so tritt nicht die geringste Sauerstoffentwicklung ein.

Um die Wärmevorgänge im Innern der Masse kennen zu lernen, habe ich in die Mischungen ein mit dem Thermometer des Bades übereinstimmendes anderes gestellt. Es zeigte sich dabei, daß es stets einer auffallend langen Zeit bedurfte, bis das in der Masse stehende Thermometer die Temperatur des Bades erreicht hatte, daß ferner eine Veränderung in der Temperatur des Bades sich erst nach einiger Zeit auf das Thermometer der Mischung von Einfluss zeigte. Wurde aber die Mischung von chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd bis zu 250° C. erhitzt, und das Bad einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten, so zeigte das Thermometer der Mischung 254 bis 255° C.; es fand also hier ein Freiwerden von Wärme statt. Dieselbe Temperaturerhöhung läßt sich bei der Kupferoxydmischung bei 290° C. constatiren. Da Kupferoxyd und Mangansuperoxyd allein diese Temperaturerhöhung nicht zeigen, sondern nur in Mischung mit chlorsaurem Kali, so wird der Temperaturüberschuß von der bei der Sauerstoffentwicklung freiwerdenden Wärme abzuleiten seyn. Bei der vorher besprochenen stürmischen Sauerstoffentwicklung bei den Mangansuperoxyd- und Kupferoxydmischungen steigt aber das Thermometer in der Mischung mit einem Mal um 40 bis 50° C.

Ich habe bis dahin die Eigenschaften der »katalytischen« Körper, in ihren Mischungen mit chlorsaurem Kali noch unter dem Schmelzpunkt derselben eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung zu bewirken, besprochen: was dagegen den Vorgang der Sauerstoffentbindung bei der Schmelztemperatur des chlorsauren Kalis durch Aufstreuen der katalytischen Körper betrifft, so erlaube ich mir vorläufig darüber nur eine Ansicht mitzutheilen. In dem schmelzenden chlorsauren Kali ist der Zusammenhang der Elemente gelockert, bringt man die katalytischen Körper in Pulverform auf die Oberfläche, so absorbiren dieselben die »chemische

Verbindungswärme« und die Chlor-Sauerstoff-Verbindung zerfällt (nicht in Sauerstoff und Chlor, sondern es bildet sich auch hier noch eine niedere Chlorsauerstoffverbindung). Der Körper selbst erwärmt sich dabei unter Umständen bis zum Glühen.

Die Resultate meiner Untersuchung lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Es giebt eine Reihe von Körpern, die dem chloresaueren Kali zugemischt, dessen Zersetzung bei einer *unter dem Schmelzpunkt* liegenden Temperatur bewirken, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden.

2. Diese Wirkung ist unabhängig von der chemischen Constitution der betreffenden Körper (sowie von ihrer Farbe).

3. Sie fällt aber zusammen mit einem großen Wärmeabsorptionsvermögen derselben.

4. Die graduelle Verschiedenheit in der Wirkung der Körper selbst steht mit ihrem Volumen in einem gewissen Zusammenhange.

5. Bei der Zersetzung wird kein überchlorsaures Kali gebildet; es wird ferner

6. bei diesem Vorgange Wärme frei.

Die mitgetheilten Thatsachen sind zum größten Theile neu; in wie weit sie sich zur Erklärung »katalytischer« Vorgänge eignen, müssen noch weitere Untersuchungen lehren. Ich möchte mir deshalb erlauben die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf diesen Gegenstand zu lenken, da sich hier ein ganz neues Feld der Beobachtung eröffnet.

Cassel, Mai 1862.
