

das Niveau im Steigrohr mit den drei Niveaus der Messröhren coincidiren zu lassen.

Man hat sich zweckmässig vor der Vorlesung den Coëfficienten ausgerechnet, mit welchem ein feucht gemessenes Volumen unter dem herrschenden Atmosphärendruck und bei der im Hörsaale vorhandenen Temperatur multiplicirt werden muss, um in das Normalvolumen verwandelt zu werden.

Multiplicirt man damit die abgelesenen Volumina, so erhält man, wenn man möglichst reine Metalle angewendet hatte, die Normalvolumina von 2, 4 und 6 mg Wasserstoff mit grosser Genauigkeit, woraus sich nach den vorstehenden Gleichungen die Ein-, Zwei- und Dreiwerthigkeit der angewandten Metalle ohne weiteres ableiten lässt.

Damit der Versuch gelinge, ist es nothwendig, dass die Salzsäure völlig trocken sei, man muss daher in dem Entwicklungs- wie in dem Trockenapparat ganz concentrirte Schwefelsäure anwenden, sowie jede Feuchtigkeit sowohl aus dem Leitungsrohr<sup>1)</sup> *d* wie auch aus dem Verbrennungsrohr fernhalten, da nur ganz trockene Säure die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreift. Der Versuch erläutert natürlich umgekehrt die wichtige oben erwähnte Atomgewichtsbestimmungsmethode, welche vor anderen den Vorzug hat, dass die Bestimmung der Gewichtsmenge des gebildeten Wasserstoffs auf volumetrischem Wege, dieses leichtesten aller Stoffe, eine sehr grosse Genauigkeit gestattet, welche auch diesem Vorlesungsversuche zu gute kommt. Auch die Erläuterung des Substitutionsgesetzes lässt sich mit demselben verbinden. Der Versuch dauert ungefähr 30 Minuten.

Frankfurt a./M., 13. Februar 1888.

---

**95. Christian Göttig: Ueber bis jetzt unbekannt  
Verbindungen des Aetznatrons mit Methylalkohol, welche sich  
auf der Wasseroberfläche bewegen.**

(Eingegangen am 17. Februar.)

Wenn man eine Lösung von Aetznatron in Methylalkohol auf gewisse Concentration eindampft, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer breiartigen Masse von krystallinischer Structur, welche sich leicht zwischen Fliesspapier abpressen lässt und in getrocknetem Zustande

---

<sup>1)</sup> Wenn das Leitungsrohr nach dem Gebrauch des Apparates nicht sofort verschlossen wird, füllt es sich immer mit Feuchtigkeit an.

die früher<sup>1)</sup> von mir bei Verbindungen von Natronhydrat und Kalihydrat mit Aethylalkohol bereits beobachtete Reaction bei Berührung mit Wasser und einigen anderen Flüssigkeiten zeigt, indem sie auf deren Oberfläche unter gleichzeitiger Zersetzung und Auflösung sich lebhaft bewegt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche sehr oft unter ungleichen Verhältnissen dargestellt und analysirt wurde, ist nicht immer constant, sondern differirt unter verschiedenen Bedingungen folgendermaassen:

1. Bei Benutzung von ganz wasserfreiem Methylalkohol und Beobachtung sorgfältigen Abschlusses jedweder Feuchtigkeit<sup>2)</sup> entspricht die Zusammensetzung bei langsamer Krystallisation<sup>3)</sup> etwa der Formel  $5\text{NaHO} + 6\text{CH}_4\text{O}$ .

2. Verwendet man einen Methylalkohol, welcher wenig Wasser enthält, so entsteht eine Verbindung, die meistens gemäss der Formel  $\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$  resp.  $2\text{NaHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_4\text{O}$  zusammengesetzt ist.

3. Besitzt der Methylalkohol einen grösseren Wassergehalt, so ist die Zusammensetzung der entstehenden Alkoholate sehr verschieden und scheint hauptsächlich abhängig zu sein von dem specifischen Gewicht der erstarrenden Flüssigkeit sowie von dem Mengenverhältniss des Methylalkohols zum Wasser in derselben.

ad 1. Chemisch reiner Methylalkohol von der Firma Kahlbaum wurde mit Aetznatron, welches vor der Benutzung durch starkes Erhitzen vollständig wasserfrei gemacht war, 1—2 Stunden in einem Kolben gekocht, welcher in Verbindung stand mit Rückflusskühler, dessen Destillationsrohr zur Abhaltung der Feuchtigkeit mit einem Trockenapparat communicirte. Von der auf diese Weise erhaltenen, nach längerem Stehen klar abgegossenen methylalkoholischen Lauge, deren specifisches Gewicht bei den verschiedenen Versuchen etwa zwischen 0.962 und 1.020 variirte, wurde etwa die Hälfte so abdestillirt, dass der Zutritt von Feuchtigkeit und Kohlensäure durch Aetz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 544, 1094 und 1908; Journ. f. prakt. Chemie 35, 560 und 36, 56.

<sup>2)</sup> Wenn die für Darstellung dieser Substanzen zu benutzenden Stoffe nicht sehr behutsam vor Feuchtigkeit geschützt sind, so wird scheinbar, wie sich auch aus dem Siedepunkt der von dem Alkoholat abdestillirten Flüssigkeit ergibt, ein kleiner, variabler Theil des Methylalkohols durch Wasser ersetzt.

<sup>3)</sup> In einem Fall wurden bei schnellerem Erkaltenlassen Resultate erhalten, die mit der Formel  $\text{NaHO} + \text{CH}_4\text{O}$  im Einklang standen, bei einem anderen Versuch, als die Krystalle 24 Stunden in der Mutterlauge gestanden hatten, solche, die der Formel  $\text{NaHO} + 1\frac{1}{2}\text{CH}_4\text{O}$  entsprechen.

kali- und Chlorcalciumröhren abgeschlossen war, wobei der Siedepunkt der Lösung auf etwa  $95^{\circ}$  C. stieg. Die Substanz wurde bis zum Erkalten hermetisch verschlossen und darauf die ausgeschiedene, in grossen, dünnen Tafeln krystallisirende Masse in einem möglichst kohlenstofffreien Raum zwischen Fliesspapier getrocknet und untersucht, wobei die nachstehenden Werthe erhalten wurden, die im Ganzen der Formel  $5\text{NaHO} + 6\text{CH}_4\text{O}$  entsprechen.

Berechnet nach der Formel $5\text{NaHO} + 6\text{CH}_4\text{O}$		Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Na	29.34	28.88	29.32	29.24	29.41	28.38	28.62 pCt.
C	18.36	—	—	16.9	16.8	15.57	15.8 »
H	6.12	—	—	6.3	6.8	7.2	6.9 »
$\text{CH}_4\text{O}$	48.90	—	50.2	—	—	51.3	— »
$\text{CO}_2$	0.00	—	—	0.6	0.42	0.84	1.2 »

Zu diesen Resultaten wird Folgendes bemerkt:

Bei den Natriumbestimmungen wurde die Verbindung in Chlornatrium übergeführt, welches jedoch nicht geglüht, sondern nur längere Zeit im Luftbad auf ca.  $350^{\circ}$  C. erhitzt wurde. Von jeder Natriumbestimmung wurde eine Parallelbestimmung ausgeführt und meistens das arithmetische Mittel dieser beiden sich immer sehr nähernden Resultate benutzt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs geschah nach gewöhnlicher Methode durch Verbrennung mittelst Kupferoxyds, doch wurde die Substanz in einem mit Asbest verschlossenen silbernen Röhrechen in das Verbrennungsrohr gebracht und sehr allmählich erhitzt, nachdem das Kupferoxyd glühend war. Trotzdem scheint nicht aller Kohlenstoff verbrannt zu sein. Die in der Silberöhre nach der Verbrennung zurückgebliebene Substanz wurde nach vollständigem Erkalten in kohlenstofffreier, trockner Luft zu einer Bestimmung der während der Verbrennung etwa chemisch gebundenen Kohlensäure benutzt. Bei dieser Nachbestimmung wurde die Kohlensäure durch Schwefelsäure unter Benutzung eines Aspirators in einen Kaliapparat geleitet und der aus der Gewichtszunahme berechnete sehr geringe Kohlenstoffwerth dem durch Verbrennung gefundenen hinzu addirt, soweit er den in der unverbrannten Substanz durch Anziehung aus der Luft herbeigeführten Gehalt, welcher bei den Analysen III—VI auch festgestellt wurde, übertraf. Bei der Bestimmung des aus Methylalkohol oder Methylalkohol und Wasser bestehenden Destillationsverlustes wurde die Substanz unter Benutzung des Luftbades auf etwa  $360^{\circ}$  C. erhitzt.

Die geringe Verschiedenheit in den Resultaten der Analysen I—IV ist dadurch zur Genüge erklärbar, dass meine für die einzelnen Bestimmungen benutzten Präparate während des Trocknens ungleiche

kleine Mengen Kohlensäure und Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hatten. Bei den unter V und VI angegebenen Resultaten, welche vorher gewonnen wurden, hat die grössere Differenz wohl zum Theil darin ihren Grund, dass hier bei der Bereitung und Versiedung der methylalkoholischen Lösung die Aufnahme von Wasser aus der Luft nicht so sorgfältig vermieden wurde, so dass die hier in Frage kommenden Substanzen höchst wahrscheinlich etwas Krystallwasser neben dem Methylalkohol enthalten.

Hiermit stehen folgende Ergebnisse im Einklang: die in einer Silberröhre aufbewahrte Substanz, deren Zusammensetzung sub V und VI angegeben ist, wurde in ein Gefäss aus schwer schmelzbarem Glase gebracht, welches durch Röhren mit einer abgekühlten, vor Feuchtigkeit geschützten Vorlage in Verbindung stand, und, nachdem längere Zeit trockene Luft hindurchgeleitet war, so lange allmählich unter diesem trockenen Luftstrom auf 360—400° C. erhitzt, als noch Feuchtigkeit in das abgekühlte Gefäss überging. — Bei der Prüfung des Destillats mittelst eines, von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Normalthermometers ergaben sich Siedepunkte, welche zwischen 66 und 68° C. lagen, während die Destillate der für die Analysen I und II benutzten Substanzen bei 65° C. siedeten und der benutzte Methylalkohol, mit demselben Thermometer untersucht, den Siedepunkt 64.5° C. zeigte.

ad 2. Ein Methylalkohol, dem ich einen geringen Zusatz von Wasser gegeben hatte, wurde, wie ad 1 beschrieben, zur Auflösung von Aetznatron verwendet und die Lösung von ähnlicher Concentration auf etwa ein Drittel eingedampft. Die Resultate der Analysen waren den ad 1 und sub V und VI angegebenen sehr ähnlich, doch lassen dieselben, wie a priori zu erwarten war, auf einen geringen Gehalt an Krystallwasser schliessen, welcher auch dadurch nachgewiesen ist, dass die von der Verbindung abdestillirte Flüssigkeit einen höheren etwa bei 70° C. liegenden Siedepunkt zeigte. Bei der Untersuchung wurden Resultate gefunden, aus denen die Formel  $\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$  gefolgert werden kann.

Berechnet nach der Formel	Gefunden				
	I.	II	III.	IV.	V.
$\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$					
Na 28.39	—	—	28.26	27.41	26.8 pCt.
C 14.81	14.57	14.89	—	—	»
H 7.4	7.3	7.52	—	—	»
$\text{CH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 50.6	—	50.89	—	52.1	»
$\text{CO}_2$ 0.00	0.76	—	0.81	—	»

Die Ausführung der einzelnen Bestimmungen geschah genau, wie bei 1 beschrieben.

ad 3. Aehnliche Versuche, wie sie unter 1 und 2 angegeben sind, wurden mittelst Methylalkohols mit 10—20 pCt. Wassergehalt ausgeführt mit Laugen, deren specifisches Gewicht zwischen 0.958 und 1.018 variierte. Bei diesen Experimenten ergab sich, dass zur Erzielung einer Ausscheidung fester Substanz mehr Flüssigkeit durch Versieden entzogen werden musste, als bei Benutzung von annähernd wasserfreiem Methylalkohol. Auch nahm die Farbe der Alkoholate bei wachsendem Wassergehalt der Lauge immer mehr gelbliche Nüancen an. Die Resultate der Analysen dieser Verbindung näherten sich zum Theil den Werthen, die der Formel  $\text{NaHO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$  entsprechen, waren jedoch sehr ungleich. Der Natrongehalt lag zwischen 21.52 und 27.81 pCt., der Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 11.78 und 14.64, der Gehalt an Wasserstoff zwischen 7.6 und 8.2 pCt., die Menge der bei  $360^\circ$  abdestillirten Flüssigkeit betrug 62.1—67.2 pCt., der Siedepunkt derselben lag zwischen  $72.5$  und  $75^\circ$  C.

Jedenfalls lässt sich aber aus der höheren Lage des Siedepunktes der von diesen Alkoholaten abdestillirten Flüssigkeit folgern, dass dieselben neben Methylalkohol einen höheren Wassergehalt besitzen, als die aus annähernd wasserfreiem Methylalkohol dargestellten Substanzen.

Sämmtliche hier besprochene Verbindungen des Aetznatrons mit Methylalkohol haben eine nur wenig grössere Dichtigkeit, als das Wasser und bewegen sich unter Zersetzung auf dessen Oberfläche, doch treten diese Erscheinungen bei den ad 3 besprochenen Körpern weniger energisch auf, als bei den unter 1 und 2 näher bezeichneten. Auch auf einigen anderen Flüssigkeiten, wie z. B. verdünnte Salpetersäure und Ammoniaklösung wurden diese Bewegungserscheinungen beobachtet. Alle hier erwähnte Verbindungen werden schon durch Kohlensäure leicht zerlegt. Ein Rest der unter 1 beschriebenen Alkoholate, welcher 18 Stunden in einem offenen Tiegel auf der Wage gestanden hatte, enthielt 8.91 pCt. Kohlensäure. Beim Erhitzen gaben diese Verbindungen schon den grösseren Theil ihres Krystallalkohols unter  $100^\circ$  C. ab, diejenigen aber, welche neben dem Methylalkohol noch Wasser gebunden enthalten, verlieren letzteres erst bei weit höherer Temperatur.

Zum Schluss dieser Abhandlung erlaube ich mir noch zu bemerken, dass der Methylalkohol auch Verbindungen mit Kalihydrat eingeht, welche ich im Begriff bin zu untersuchen, sowie, dass sich auch viele andere Alkohole, wie normaler Propylalkohol, Isobutylalkohol u. s. w. mit Kali- und Natronhydrat zu ähnlichen Körpern vereinigen, deren Untersuchung ich mir vorbehalte.

Berlin, den 30. Januar 1888.