

Steigert man bei diesem Versuche die Temperatur auf 230° oder setzt das Erhitzen auf 180° längere Zeit fort, so scheiden sich unter lebhafter Gasentwicklung aus der heissen Flüssigkeit schwere Krystalle ab, welche sich durch ihre Reactionen als Cyanursäure zu erkennen gaben.

143. F. W. Küster und Max Grüters: Ueber den Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Bergakademie zu Clausthal.]

(Eingegangen am 16. Februar 1903.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Carbonat- und Sulfat-Lösungen wechselnder Zusammensetzung von theoretischen Gesichtspunkten aus erörtert¹⁾ und auch bald darauf über Versuche Mittheilung gemacht, die zur Durchführung der Trennung in Angriff genommen worden waren²⁾. Diese Versuche konnten leider nicht zu Ende geführt werden, weil der betreffende Mitarbeiter (Hr. Bergreferendar Bösenberg) in eine andere Lebensstellung überging. Als dann die Versuche nach langer Pause wieder aufgenommen werden konnten, wurde zur Gewissheit, dass Störungen unbekannter Art die erforderlichen Reaktionsgleichgewichte nicht zur endgültigen Einstellung kommen liessen. Beim Suchen nach dem Wesen dieser Störungen wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass Sodalösungen beim Kochen Kohlendioxyd verlieren. Theoretisch liegt diese Möglichkeit jedenfalls vor, denn es ist bekannt, dass Sodalösungen nicht unbeträchtlich hydrolysiert sind, also in dem entsprechenden Betrage die primären Carbonationen HCO_3' enthalten, und diese wieder setzen die Gegenwart von Kohlensäure und Kohlendioxyd voraus. In der Litteratur sucht man aber vergebens nach Angaben darüber, dass Soda in der That beim Kochen der Lösung Kohlensäure verliere; es ist im Gegentheil beobachtet worden, dass kochende Sodalösung aus der Luft nicht unbeträchtliche Mengen Kohlendioxyd unter Bicarbonatbildung aufnimmt. Noch unlängst hat Hr. Professor Lunge in Zürich laut freundlicher brieflicher Mittheilung diese Thatsache festgestellt.

Dieser Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung ist auch hier wieder nur ein scheinbarer. Ob Sodalösung aus der Atmosphäre

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 22, 161 [1900].

²⁾ Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturf. u. Aerzte 1899, 128.

Kohlendioxyd aufnimmt, oder umgekehrt Kohlendioxyd an die Atmosphäre verliert, hängt lediglich davon ab, ob die Gleichgewichtsspannung des Kohlendioxydes der Lösung kleiner oder grösser ist als der Partialdruck dieses Gases in der umgebenden Atmosphäre. Der Dissociationsdruck einer Sodalösung ändert sich nun mit Concentration und Temperatur; bei einer normalen Lösung von 90° ist er noch beträchtlich kleiner als der Partialdruck des Kohlendioxydes in reiner Luft, der durchschnittlich 0.0004 Atmosphären beträgt. Deshalb nimmt kochende Sodalösung (ebenso wie feste Soda und kalte Lösungen) bei Zutritt der atmosphärischen Luft in der That Kohlendioxyd auf. Noch beträchtlicher ist die Bicarbonatbildung in der durch die zahlreichen Gasflammen und Menschen mehr oder minder verdorbenen Laboratoriumsluft, und sie kann sehr beträchtlich werden, wenn die Lösung in offenen Schalen erhitzt wird, sodass die Flammengase ungehinderten Zutritt haben.

Wir hatten nun bei unseren eingangs erwähnten Versuchen die Soda enthaltenden Lösungen in Silberflaschen (Glas und Porzellan sind wegen ihrer Angreifbarkeit durch Soda ausgeschlossen) am aufgeschraubten Silberkühler andauernd gekocht, die atmosphärische Luft war also ausgeschlossen. Das aus der Sodalösung frei werdende Kohlendioxyd würde durch die ununterbrochen emporsteigenden Wasserdämpfe in den oberen Theil des Kühlers geführt werden und in die Atmosphäre entweichen. Wir haben nun eine Anzahl von Versuchen quantitativ durchgeführt, indem ein aus Natronlauge zwischen Nickelektroden entwickelter Knallgasstrom die im Rückflusskühler nicht condensirten Gase in titirtes Barytwasser leitete, sodass das aus den Flaschen herausgekochte Kohlendioxyd bestimmt werden konnte. In dieser Weise wurden z. B. 25 ccm *n*-Sodalösung 38 Stdn. lang gekocht und das fortgeführte Kohlendioxyd von Zeit zu Zeit durch Titiren mit *n*-Salzsäure bestimmt. In der folgenden Zusammenstellung einer Versuchsreihe ist das übergegangene Kohlendioxyd ausgedrückt als Minderverbrauch von *n*-HCl in ccm:

No.	1	2	3	4	5	6
	Stunden gekocht	Minderverbrauch <i>n</i> -HCl	<i>n</i> -HCl Stunden	in Lösung Na_2CO_3 pCt.	Aequivalente Na OH pCt.	Rubrik 3×5
1	1.25	0.82	0.66	96.7	3.3	2.2
2	3.5	1.34	0.38	94.6	5.4	2.1
3	6.0	1.83	0.31	92.7	7.3	2.2
4	8.5	2.16	0.25	91.4	8.6	2.2
5	23.25	3.26	0.14	87.0	13.0	1.8
6	38.0	4.05	0.11	83.8	16.2	1.7

Obwohl die Stärke des Kochens bei diesem orientirenden Vorversuch ebenso wie andere Bedingungen nicht während der ganzen Versuchsdauer constant blieb, zeigen die Resultate doch eine überraschende Regelmässigkeit, wie namentlich die 3. Spalte erkennen lässt, in welcher die Kohlendioxydmengen verzeichnet stehen, die pro Kochstunde entwichen sind. Je mehr sich das Natriumhydroxyd in der Lösung anreichert (Spalte 5), desto langsamer entweicht das Kohlendioxyd (Spalte 3) und zwar in der Weise, dass das Product aus Entwicklungsgeschwindigkeit (3) mal entstandenem Natriumhydroxyd (5) annähernd constant ist (Spalte 6).

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Kohlensäure aus Sodalösung fortkocht, ist also garnicht so klein. Aus normaler Lösung entweichen in etwa 11 Stunden schon 10 pCt., in 38 Stunden 16 pCt. der Säure. Lösungen, die noch viel grössere Mengen Hydroxyd enthalten, entwickeln doch noch ganz regelmässig Kohlendioxyd. Zwei Mischungen aus je 30 ccm *n*-Soda und je 20 ccm *n*-Natriumhydroxyd verloren, 96 Stunden lang gekocht, 1.41 und 1.16 ccm *n*-Kohlensäure, also im Mittel 0.013 ccm pro Stunde. Zwei andere Lösungen aus je 20 ccm Carbonat und je 30 ccm Hydroxyd verloren in 96 Stunden 0.71 und 0.81 ccm, im Mittel 0.008 ccm pro Stunde. Es geben also selbst noch Lösungen, die schon beträchtlich mehr Hydroxyd als Carbonat enthalten, doch noch zwar sehr langsam, aber regelmässig fortschreitend Kohlendioxyd ab. Mit Hülfe einer sehr kühnen Extrapolation lässt sich berechnen, dass die Lauge nach etwa dreijährigem Kochen praktisch carbonatfrei sein würde.

Die bisher beschriebenen Versuche geben keinen Aufschluss über die Tension des Kohlendioxydes über den fraglichen Lösungen. Um über diese Klarheit zu gewinnen, haben wir gemessene Gasvolumen bei verschiedenen, constant gehaltenen Temperaturen mit den Lösungen ins Gleichgewicht gebracht und das Kohlendioxyd in ihnen bestimmt. Zu dem Zwecke wurden je 300 ccm der Lösungen in ein mit sehr kleinem Anstiege spiralig aufgewickeltes, 7 m langes und 1 cm weites Rohr aus Feinsilber eingefüllt und im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dann wurde wie oben entwickeltes Knullgas hindurchgeleitet, dessen Menge von einem in den Stromkreis eingeschalteten Kupfervoltmeter angezeigt wurde (Stromstärke etwa 1 Ampère). Das Volumen des durch die Lösung streichenden Gases lässt sich aus den Angaben des Voltmeters unter Berücksichtigung der Wasserdampfension der Lösung genügend genau berechnen.

Bei der zuerst gewählten Versuchstemperatur von 25° war nach 6 Tagen im vorgelegten Baryumhydroxyd nur ein Anflug von Carbonat entstanden.

Bei 50° bildete sich binnen 17 Tagen zwar ein kleiner Niederschlag von Baryumcarbonat, jedoch war er zu klein, um durch Titration des unveränderten Hydroxyds sicher bestimmt werden zu können, auch dieser Versuch wurde deshalb als zu zeitraubend aufgegeben.

Bei 90° kam die Reaktionsgeschwindigkeit in den Bereich der bequemen Messbarkeit. Die drei ersten Messungen mögen hier angegeben werden:

No.	1	2	3	4	5
	Stunden	Minderverbrauch <i>n</i> -HCl	$\frac{n\text{-HCl}}{\text{Stunden}}$	in Lösung Aequivalente Na ₂ CO ₃ pCt.	NaOH pCt.
1	38	0.52	0.0137	99.83	0.17
2	183	2.62	0.0143	99.13	0.87
3	358	5.10	0.0142	98.30	1.70

Die Geschwindigkeit der Kohlendioxydentwicklung bleibt hier innerhalb der Versuchsfehler constant (Spalte 3). Die durch das Fortgehen des Gases entstehende Natronlauge (Spalte 5) tritt eben in ihrer Wirkung zurück gegen die Menge, welche durch Hydrolyse von vornherein vorhanden war.

Hier kann nun die Concentration des Kohlendioxydes berechnet werden. In einer Stunde treten in die Lösung $626.5 \cdot \frac{76}{71.5} \cdot \frac{363}{273} = 885$ ccm Knallgas ein (durchschnittlicher Barometerstand in Clausthal 71.5 cm). Da die Lösung bei 90° einen Dampfdruck von 50 cm hat, so ergeben diese 885 ccm Knallgas $885 \cdot \frac{71.5}{21.5} = 2940$ ccm Gasraum. Dieser enthält 0.0142 ccm Normal-Kohlendioxyd, also ist das Kohlendioxyd $0.0142 : 2940 = 0.0000048$ -normal. Es übt demnach einen Druck von 0.000072 Atmosphären oder 0.0055 cm Quecksilber aus.

Auch Normallösungen, die 90 Aeq.-Procente Carbonat und 10 Aeq.-Procente Hydroxyd enthalten, geben bei 90° noch regelmässig, wenn auch sehr langsam, Kohlendioxyd ab, wie folgende Versuche zeigen:

No.	1	2	3	4	5
	Stunden	Minderverbrauch <i>n</i> -HCl	$\frac{n\text{-HCl}}{\text{Stunden}}$	in Lösung Aequivalente Na ₂ CO ₃ pCt.	NaOH pCt.
1	162	0.83	0.0051	89.72	10.28
2	358	1.78	0.0050	89.41	10.59

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Kohlendioxyd aus der Lösung bei 90° entweicht, ist also durch Zusatz von 10 pCt. Normalnatriumhydroxydlösung zur Normalsodalösung auf rund ein Drittel gesunken. Das austretende Gas ist in Bezug auf Kohlendioxyd 0.0000017-normal, der Partialdruck des Letzteren ist 0.000026 Atmosphären oder 0.0019 cm Quecksilber.

Wir sind damit beschäftigt, die vorstehend geschilderten Versuche nach den verschiedensten Richtungen hin auszudehnen. Bei der sehr langen Dauer der Einzelversuche kann es aber noch Jahr und Tag dauern, ehe unsere Arbeit abgeschlossen ist. Wir halten es deshalb für angemessen, obige Resultate jetzt schon zu veröffentlichen.

Nachschrift. Nach Niederschrift vorstehender Mittheilung erhalten wir heute von Hrn. Professor Dr. G. Lunge in Zürich, mit dem wir seit Monaten über unsere, ihn sehr interessirenden Resultate correspondirten, die Abschrift eines vor wenig Tagen erschienenen Artikels von Arthur E. Leighton¹⁾ über sodahaltiges Kesselspeisewasser. Dieser Artikel, der uns ohne die grosse Liebenswürdigkeit des Hrn. Professor Lunge ohne Zweifel entgangen wäre, enthält eine schöne Bestätigung unserer Beobachtungen und zeigt ihre Bedeutung für die Praxis. Leighton hat nämlich beobachtet, dass sodahaltiges Speisewasser nach langem Einkochen im Dampfkessel einen Ueberschuss an freiem Alkali enthält. Dieses Verhalten ist wichtig wegen der damit verbundenen Corrosion des Kessels. Leighton hebt ausdrücklich hervor, dass es gegenwärtig noch nicht möglich sei, das angegebene Verhalten des sodahaltigen Kesselspeisewassers zu erklären. Unsere oben mitgetheilten Resultate werden ihm die gewünschte Aufklärung geben.

144. Arthur Rosenheim: Zur Kenntniss der Molybdänsäure.

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

In der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 9. Febr. d. J. berichtete ich über eine gemeinsam mit Dr. A. Bertheim ausgeführte Untersuchung über »Die Hydrate der Molybdänsäure und einige ihrer Verbindungen«. Die dem Vortrage zu Grunde liegende Arbeit ist am 12. Februar an die Redaction der Zeitschrift für anorganische Chemie abgegangen und wird, ihrer Stellung im Einlaufe der Zeitschrift entsprechend, in einigen Wochen erscheinen.

¹⁾ Chem. News 87, 64, Nr. 2254 (6. Februar 1903).