

erwärmt, oder arbeitet man mit unverdünntem Anilin, so resultieren dunkelblaue Farbstoffe. Mit gewissen aromatischen Verbindungen, z. B. Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, liefern die Sulfinsäurechloride Sulfoxyde und Sulfoniumsalze — eine Reaktion, die sich vielleicht zur Gewinnung gemischter Sulfoxyde brauchbar erweisen wird.

Das größte Interesse verdienen die Sulfinsäurechloride, vor allem jedoch die Verbindung $C_6H_5 \cdot SO \cdot Cl$, im Hinblick auf ihre nahen Beziehungen zur Phenylsulfoxylsäure, $C_6H_5 \cdot SOH$, die bisher noch nicht dargestellt, aber als Zwischenprodukt schon bei zahlreichen Reaktionen angenommen worden ist. In der Hoffnung, daß uns die Isolierung der gesuchten Verbindung vielleicht gelingen könnte, wollen wir die Einwirkung von Metallen und anderen reduzierenden Mitteln auf die Sulfinsäurechloride studieren, und wir bitten deshalb, uns die Untersuchung der Sulfinsäurechloride und ihrer Reaktionen noch für einige Zeit zu überlassen.

London, University College.

637. George F. Jaubert: Über eine neue Bildung flüssiger Legierungen von Natrium und Kalium.

(Eingeg. am 29. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

In den meisten Lehrbüchern der Chemie findet man die unrichtige Angabe, daß bei der Einwirkung von metallischem Natrium oder Kalium auf ihre eigenen Hydroxyde sich ein Monoxyd nach der Gleichung



bildet.

Ganz im Gegensatz hierzu ist nur die umgekehrte Reaktion möglich, denn nach den thermochemischen Daten und nach den genauen experimentellen Versuchen von Beketoff hat sich ergeben, daß Wasserstoff die Monoxyde der Alkalimetalle nach folgender Gleichung reduziert:



Ich habe die Untersuchung der Einwirkung der Alkalimetalle auf ihre Hydroxyde wieder aufgenommen, aber dieses Mal Natrium auf Kaliumhydroxyd und umgekehrt Kalium auf Natriumhydroxyd einwirken lassen. Man erhält unter diesen Bedingungen ganz verschiedene Resultate.

In beiden Fällen, also bei der Einwirkung von Kalium auf Natron, wie von Natrium auf Kali erhält man flüssige Legierungen von Kalium mit Natrium, die bis zu 80 % Kalium enthalten können.

Wie ist diese Reaktion zu erklären? Besteht hierbei eine Analogie mit der Grundlage des Thermitverfahrens?

Die Verbrennungswärme des Natriums ist noch nicht absolut sicher bestimmt, die einen (Berthelot und Beketoff) geben an, daß sie einen höheren Wert besitze, als die des Kaliums, während andere Autoren (Joannis und de Forcrand) sie für niedriger halten¹⁾.

Unter diesen Verhältnissen ist es schwierig, sich von vornherein ein Bild vom Verlauf der Reaktion zu machen. Aber ich glaube, daß man überhaupt von der Berücksichtigung dieser Angaben Abstand nehmen kann, da beide Reaktionen vor sich gehen; man hat also eine neue Reaktion vor sich, die auf dem speziellen Gleichgewicht zwischen der Verbrennungswärme der Legierungen²⁾ und der Bildungswärme der geschmolzenen Hydroxyde (resp. Oxyde) beruht.

In der Tat habe ich bei zahlreichen Versuchen, selbst bei erheblichen Änderungen der Versuchsbedingungen und der Mengenverhältnisse der angewandten Substanzen, immer Legierungen erhalten, die ziemlich genau den Formeln NaK und NaK₂ entsprechen, d. h. die ungefähr 62.9—77.2 % Kalium enthielten, deren Bildungswärme eine recht erhebliche ist und bis 3890 cal. (für die Verbindung NaK₂) erreichen kann.

Die Hauptreaktion von metallischem Kalium und Natron kann also durch die nachstehende Gleichung ausgedrückt werden:



Ferner gilt die Gleichung: $3Na + 2KOH = 2NaOH + NaK_2$, oder, wenn man weniger erhitzt, $2Na + KOH = NaOH + NaK$; diese

¹⁾ Berthelot hat die Verbrennungswärme des Natriums zu 100.2 bestimmt, Beketoff gibt 101.34 oder 99.034 an (Compt. rend. 128, 1519). De Forcrand fand 92.035 (unter Anwendung der Zahlen von Thomsen) und Joannis 89.955 (Compt. rend. 128, 1519). Die Bildungswärme von K₂O würde 97.80 oder 92.00 sein.

²⁾ Reaktionswärme bei der Vereinigung von Kalium und Natrium:

| | | |
|----------------------------|------------------------------|-----------|
| 2 Na (fest) + K (fest) | = Na ₂ K (flüss.) | = - 2.930 |
| 1 Na » + K » | = NaK » | = - 0.140 |
| 1 Na » + 2 K » | = NaK ₂ » | = + 1.940 |
| 1 Na » + 3 K » | = NaK ₃ » | = + 1.160 |
| 2 Na (flüss.) + K (flüss.) | = Na ₂ K » | = - 0.860 |
| 1 Na » + K » | = NaK » | = + 1.200 |
| 1 Na » + 2 K » | = NaK ₂ » | = + 3.890 |
| 1 Na » + 3 K » | = NaK ₃ » | = + 3.720 |

letztere Reaktion läßt sich im Laboratorium leicht unter Benutzung von Glasgefäßen ausführen¹⁾.

Die beiden Legierungen NaK und NaK_2 sind flüssig; ich werde von ihnen weiter unten die Analysen geben.

Da jedes Atom Natrium (Atomgew. 23), das man heute technisch zu billigem Preise herstellen kann, ein Atom Kalium (Atomgew. 39) mit fast theoretischer Ausbeute in Freiheit setzt, so sieht man, daß die beiden letzten Gleichungen vorteilhaft für die Darstellung von sehr kaliumreichen Legierungen (bis zu 80 % Kalium) benutzt werden können, denen man das Kalium wieder leicht entziehen kann.

Man weiß ja, daß das Kalium oft ganz verschieden vom Natrium reagiert, und daß man oft mit Kalium noch Reaktionen erzielen kann, bei denen das Natrium versagt; daher dürften die mitgeteilten Versuche einiges Interesse besitzen.

Experimenteller Teil.

Die zu beschreibenden Reaktionen bieten bei der Ausführung im Laboratorium einige Schwierigkeiten, da bei Anwesenheit von Sauerstoff (oder Luft) die flüssigen Legierungen sofort Feuer fangen. Da ferner sowohl Kali wie Natron wohl fast nie völlig wasserfrei sind, so wird bei den Reaktionen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, der zur Bildung explosiver Gasgemische Anlaß geben kann. Man muß also die Anwesenheit von Luft völlig ausschließen. Dies kann auf folgenden Wege geschehen:

1. Man arbeitet unter Anwendung einer deckenden Paraffinschicht in einem Nickeltiegel. Die Temperaturen, die man hierbei anwenden kann, lassen sich jedoch nicht über 200° steigern, und selbst hierbei gibt Kalium und Natrium mit dem Paraffin des Handels braune Zeretzungsprodukte, die die Ausbeute vermindern.

2. Man arbeitet im Vakuum ohne Paraffin, unter Benutzung runder Gefäße aus Jenenser Glas. Diese Methode gibt in ausgezeichneter Ausbeute eine Legierung von hervorragender Reinheit. Aber es bereitet große Schwierigkeiten, im Laboratorium erhebliche Mengen von zwei Substanzen von großem Unterschied in der Dichte durch Schütteln im Vakuum mit einander zu vermischen. Daher muß man sich bei der Verwendung von Kali und Natrium auf Mengen von 30—50 g beschränken, bei diesen Quantitäten kann man noch Mischung durch Hin- und Herschwenken des Kolbens leicht erzielen.

¹⁾ Man hat schon vor 45 Jahren die Bildung von Legierungen, die an Kalium sehr arm waren, beim Behandeln von Kaliumacetat oder -hydroxyd mit metallischem Natrium beobachtet. Chem. News 1861.

1. Einwirkung von Kalium auf Natriumhydroxyd.

Man gibt in einem Kolben aus starkem Jenenser Glas, der in einem Ölbad steht und mit einer Vorrichtung zum Evakuieren versehen ist, 4 Teile reines und sehr gut getrocknetes Natron und 12 Teile metallisches Kalium. Gegen 200—250° beobachtet man eine recht lebhaftere Reaktion unter Entwicklung von Gasblasen (Wasserstoff?), dann beruhigt sie sich und man kann die Temperatur auf 300° steigern. Nachher läßt man erkalten. Man findet nun auf dem Boden des Kolbens eine Schicht von kaustischem Alkali und darüber eine flüssige Legierung, die man abgießen und unter gut getrocknetem, frisch destilliertem Petroleum aufbewahren kann.

Wenn man 12 g Kalium anwandte, so erhält man etwa 10 g der flüssigen Legierung, während die Theorie 10.1 g verlangt.

Diese Legierung gleicht völlig im Äußeren dem Quecksilber, sie oxydiert sich unter Petroleum allmählich, denn das Kalium ist viel oxydabler als Natrium, und Petroleum löst etwas Sauerstoff aus der Luft auf. Man bemerkt daher, wenn man die Legierung unter Petroleum in verschlossenen Flaschen aufhebt, bald darin ein deutliches Vakuum.

Gleichzeitig bilden sich braune Produkte; man findet auch bei der Analyse Zahlen, die für Kalium etwas zu klein sind, wenn man bis zur Analyse einige Zeit verstreichen läßt. Das ist z. B. in folgenden Fällen der Fall gewesen.

Einige Gramme der Legierung wurden mit einer Pipette herausgenommen und durch Salzsäure in ihre Chloride verwandelt. Bei der Chlorbestimmung erhielt man dann folgende Werte (1 g in 100 ccm Wasser gelöst):

10 ccm verbrauchten 14.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat.

14.6 ccm = 0.0516 g Cl, daraus folgt 25 % Na und 75 % K.

Die Theorie verlangt einen Kaliumgehalt von 77.22 % für die Formel NaK_2 ; man sieht also, daß die gefundene Zahl der verlangten sehr nahe kommt. Wenn man übrigens die ganze erhaltene Menge der Legierung in Chlorid verwandelt, ohne sie vorher mit Petroleum in Berührung gebracht zu haben, so findet man für Na 23 und aus der Differenz für K 76.9, eine Zahl, die in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der für die erwähnte Formel verlangten steht.

2. Einwirkung von Natrium auf Kaliumhydroxyd.

Je nach der eingehaltenen Temperatur und den angewandten Mengen kann man die beiden Legierungen NaK und NaK_2 erhalten. Die Gesetze der Thermochemie besagen, daß die letztere sich vorzugsweise bilden sollte; nichtsdestoweniger ist sie schwierig zu er-

halten, doch rührt diese Schwierigkeit nur davon her, daß man Glasgefäße bei ihrer Herstellung im Vakuum mit geschmolzenem Kali auf hohe Temperaturen erhitzen muß.

A. Man erhitzt im Vakuum eine Mischung von 6 Teilen Kali und $5\frac{1}{2}$ Teilen Natrium. Gegen 225° (Außentemperatur) tritt eine lebhaftete Umsetzung ein; hierauf kann man die Reaktion im wesentlichen beendet betrachten. Zur größeren Sicherheit erhitzt man jedoch noch auf $250\text{--}275^{\circ}$, läßt erkalten und gießt die flüssige Legierung ab.

Bei Anwendung von 11 g Natrium erhält man 10 g Legierung, die man unter Petroleum aufhebt.

Ein Teil der Legierung wurde wie oben analysiert. Bei der Auflösung von 0.9690 g der Chloride in 100 ccm Wasser verbrauchten 10 ccm 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat, entsprechend 0.0580 g Cl, daraus folgt 44 % Na und 56 % K.

Die Theorie verlangt für die Formel NaK 62.9 % K. Es besteht also eine Differenz von etwa 7 %, die sich jedoch auf 0.9 % vermindert, wenn man die ganze Menge der Legierung und die auf ihr befindliche bläuliche Kruste verwendet, die, wie wir später sehen werden, aus einem Kaliumoxyd (Suboxyd?) besteht. In einem Falle habe ich sogar 76 % K gefunden, eine Zahl, die ziemlich genau der von der Formel NaK_2 verlangten entspricht.

B. Man erhitzt im Vakuum eine Mischung von 16 Teilen Kali von 90 % und 7.4 Teile Natrium, indem man wie im vorigen Beispiel verfährt, aber unter Steigerung der Temperatur bis auf 350° .

So erhält man 11.7 Teile der flüssigen Legierung mit einem Kaliumgehalt von 77 %, einer Ausbeute von 95 % entsprechend.

Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Legierungen sind flüssig, gleichen im Ansehen dem Quecksilber und erstarren nicht bei einer Abkühlung auf 10° . Sie oxydieren sich an der Luft in der Kälte oder Hitze sehr stark, besonders wenn man durch Rühren für eine Erneuerung der Oberfläche sorgt; es bildet sich hierbei zuerst eine indigoblaue, fast schwarze Masse, die bald Feuer fängt und sich in höhere Oxyde umwandelt, die in der Hitze braunschwarz, in der Kälte chromgelb sind.

Die flüssige Legierung NaK_2 wird durch die Société d'Electrochimie in ihrem Werk in les Clavaux (Isère) technisch dargestellt. Man erhält sie dort in eisernen Autoklaven, die mit Rührwerk versehen sind und auf 350° erhitzt werden, aus Natrium und entwässertem Kali. Die so erhaltene Legierung enthält 77 % Kalium und 23 % Natrium.

Paris, den 28. Oktober 1908, Privatlaboratorium.