

Er hat Aufschwemmungen der in Essigsäure unvollständig gelösten Base verwendet. Die Dosierung ist deshalb nicht genau. Die physiologischen Wirkungen sind sehr wenig ausgesprochen. Beim Frosch führt allerdings ca. 0.01 g Lähmung des Zentralnervensystems und des Herzens (keine Lähmung der motorischen Nervenendigungen und der Muskeln) herbei. Beim Kaninchen war aber sogar 1 g subcutan ohne irgend welche deutliche Wirkung, ebenso wenig 1 g innerlich. Es scheint die schlechte Resorbierbarkeit die Ursache der Wirkungslosigkeit beim Kaninchen zu sein.

Hr. Prof. A. Pittini berichtet über die Untersuchung des Diäthyldihydrochinins Folgendes:

Alle Versuche sind mit Chlorhydratlösung vorgenommen worden. Bei Fröschen tritt die Wirkung zuerst auf die Atmung, auf die willkürlichen Bewegungen und dann auf die Reflexbewegungen ein. Die tötliche Dosis wird zu 2 mg (Lebendgewicht 20 g) gefunden.

Auf Säugetiere übt das Diäthyldihydrochinin eine paralyisierende Wirkung aus; von da erstreckt sie sich auf die Atmung. Die tötliche Dosis liegt bei etwa 0.055 g für 5 kg Gewicht. Die alkoholische Gärung, die Milchsäuregärung, die Gärung des Harns wird durch Zusatz von Diäthyldihydrochinin stark beeinträchtigt, ebenso ist die Wirkung auf andere Bakterien sehr ausgesprochen, stets aber nicht in dem Maße, wie beim Chinin. Im ganzen zeigt das Diäthyldihydrochinin eine stärkere Giftigkeit gegenüber Säugetieren als das Chinin, eine schwächere in antifermentativer Beziehung. Eine curareartige Wirkung, wie sie der Eintritt von 2 Äthylresten wahrscheinlich machte, wurde nicht beobachtet.

### 693. M. Le Blanc und L. Bergmann<sup>1)</sup>: Die Einwirkung von Metallen auf geschmolzenes Ätznatron. I.

(Eingegangen am 23. November 1909.)

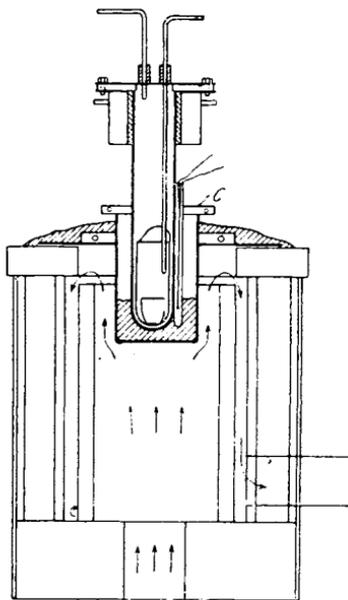
Über das Verhalten von geschmolzenem Ätznatron, sowie über die Einwirkung von Metallen darauf bei höherer Temperatur ist bisher wenig Zuverlässiges bekannt. Da das Thema in mancher Hinsicht Interesse bot, so wurde seine Bearbeitung in Angriff genommen und zunächst angestrebt, eine allgemeine Übersicht über die Reaktionen der Metalle zu erhalten. Dabei auftretende merkwürdige Einzelheiten wurden deswegen noch nicht näher verfolgt, sondern ihre Aufklärung wurde einer weiteren Arbeit vorbehalten.

<sup>1)</sup> Vorliegende Arbeit bildet einen Auszug einer ausführlichen Abhandlung, die Hr. Bergmann, der die Experimente ausgeführt hat, später als Dissertation benutzen will.

M. Le Blanc.

## Apparatur.

Der nach manchen Verbesserungen schließlich benutzte Apparat (Fig. 1) bestand aus einem Porzellanrohr von 25 cm Länge und 4 cm lichtigem Durchmesser, das ähnlich wie ein Reagenrohr unten rund geschlossen und nur außen glasiert war. An seinem oberen Ende war eine Kühlvorrichtung aus Messing mittels eines leicht schmelzbaren Kittes (2 Teile Schellack auf 3 Teile Kolophonium) befestigt. Die obere ringförmige Messingplatte ragte über die anderen Teile des Apparates seitlich hervor, auf sie wurde zur Abdichtung des Porzellanrohres, dessen oberes Ende mit der Platte auf gleichem Niveau lag, ein Gummiring und hierauf der Messingdeckel gelegt und mit fünf Schrauben fest angezogen. Durch den Deckel ging ein Silberrohr von 3.0 mm lichter Weite bis ungefähr 45 mm vom Boden des Gefäßes, während ein anderes, als Ausgangsrohr für die Gase dienendes Rohr nur wenig in den Apparat hineinragte. Beide Silberrohre waren in Messingführungen auf dem Deckel mittels Bleiglätte-Glycerin-Paste festgekittet.



$\frac{1}{8}$  natürl. Größe.

Im Porzellanrohr stand ein unten geschlossenes Silberrohr von 90 mm Höhe, 36 mm lichtigem Durchmesser und 1 mm Wandstärke, das zur bequemen Handhabung oben einen Henkel trug. Das Silberrohr nahm den Tiegel mit dem Ätznatron auf und diente zum Schutze des Porzellanrohres, indem es verhinderte, daß gelegentlich übergelaufenes oder mitgerissenes Ätznatron mit jenem in Berührung kam. Der Apparat erwies sich bei verschiedenen Proben als gasdicht. Er wurde angeheizt und in einem blinden Versuch ohne Ätznatron wurden 100—100.1 ccm (bei 20°) trocknen Wasserstoffs innerhalb 5 Minuten langsam hindurch geleitet bei einer Innentemperatur von 745°. Ein angeschlossener Kupferoxydofen ergab 0.0765 anstatt 0.0754 g Wasser.

Gearbeitet wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre. Der direkt aus einer Bombe oder aus einem Gasometer entnommene Stickstoff wurde mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von nahezu 1 l in einer

Stunde zunächst zur Reinigung über glühende Kupferspiralen geleitet und sodann durch Wasser, über festes Kaliumhydroxyd, durch konzentrierte Schwefelsäure und über festes Chlorcalcium in den Apparat geführt. Da es sich bei den Versuchen stets um die Bestimmung von Wasserstoff und Wasser handelte, so passierte der Gasstrom nach seinem Austritt aus dem Apparat ein mit Bimsstein bzw. Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Absorptionsgefäß und ein Chlorcalciumrohr (im folgenden Absorptionsapparat *a* genannt) und gelangte dann in ein mit Kupferoxyd gefülltes und erhitztes Verbrennungsrohr, an das sich wiederum ein Schwefelsäure-Absorptionsgefäß mit einem Chlorcalciumrohr schloß (Absorptionsapparat *b*).

Da die hinter dem Apparat befindlichen Absorptionsgefäße während eines Versuches öfters gewogen werden mußten, so waren sie in doppelter Garnitur vorhanden und die Einrichtung vermittelst eines T-Stückes so getroffen, daß die eine arbeitete, während die andere gewogen wurde.

Zur Heizung diente ein kleiner Gasofen; er wurde gefertigt mit Hilfe von zwei in einander gestellten Schamötterohren, indem der zwischen den Wandungen befindliche Raum mit Schamottemehl ausgefüllt und durch Schamötterringe, die durch Wasserglas und Asbest an obigen Rohren befestigt waren, abgeschlossen wurde. Im unteren Teil des Ofens führte ein Kaminrohr von 5 cm Durchmesser seitlich durch die Wandung. Das zu heizende Sandbad, in dem sich das Porzellanrohr befand, ragte durch die Öffnung des oberen Ringes in den Ofen hinein und wurde von einem breiten Eisenring dicht umschlossen, der seinerseits auf den Schamöttering aufgekittet war. In dem freien inneren Raum war ein drittes Schamötterrohr von 25 cm Höhe und 13 cm lichter Weite hineingestellt und am unteren Schamöttering mit Wasserglas und Asbest aufgekittet. Dieses Rohr war ca. 1 cm kürzer als die beiden anderen.

Geheizt wurde mit zwei großen Teclu- und einem Bunsen-Brenner; die heißen Gase strömten durch die 6 cm weite Öffnung des unteren Schamötterringes am inneren kürzeren Schamötterrohr entlang bis zum Sandbad in die Höhe, dann um dieses Rohr herum nach unten zur Kaminöffnung.

Außen war der Ofen mit Aluminiumblech umgeben; seine obere Fläche war mit Sand bedeckt.

Das Sandbad bestand aus einem mit autogen verschweißtem Boden versehenen Eisenrohr von 13 cm Höhe und 9 cm äußerer Weite bei 3 mm Wandstärke. Da die ursprüngliche Absicht, die Innentemperatur des Porzellanrohres zu messen, aus technischen Gründen zu

schwer ausführbar war, und wir uns deswegen mit der Messung der Temperatur des Sandbades begnügen mußten, so trugen wir dafür Sorge, daß die Lage des in einem kleinen Porzellanröhrchen steckenden Thermoelementes am großen Porzellanrohr unverrückbar war und auch letzteres stets die gleiche Stelle im Sandbad einnahm, d. h. stets gleichen Abstand von den Wandungen behielt. Dies geschah durch den eisernen Halter *c*, der mit Einschnitten versehen war, die in besondere Einschnitte des Sandbades paßten; er hielt das Porzellanrohr im Sandbad und diente gleichzeitig zur Befestigung des Thermoelementes. Die Höhe der Lötstelle des Thermoelementes im kleinen Röhrchen entsprach genau der Mitte der Schmelze im Tiegel, der im großen Porzellanrohr bzw. im Silberrohr stand.

Es war nun noch nötig eine Tabelle aufzustellen, die angab, welche Innentemperatur einer bestimmten Außentemperatur entsprach. Zu diesem Zwecke wurde ein zweites Thermoelement in den mit Sand gefüllten Goldtiegel des großen Porzellanrohres gesteckt und durch letzteres wie bei den Versuchen Stickstoff geleitet. Die Lötstellen beider Thermoelemente befanden sich auf ziemlich derselben Höhe. Darauf wurde sehr langsam erhitzt und von Zeit zu Zeit, um konstante Verhältnisse herbeizuführen, die Temperatur konstant gehalten; man erhielt so die gewünschte Tabelle, die im Laufe der Arbeit öfters kontrolliert und unverändert gefunden wurde. Im Folgenden sind stets die berechneten Innentemperaturen angegeben, die jeweils mit genügender Genauigkeit als die tatsächlichen Temperaturen der Schmelze anzusehen sind.

#### Verhalten des Ätznatrons bei Temperaturen bis 726°.

Das zu den Versuchen benutzte Ätznatron war Natrium hydricum purum (alcoh. depur.) in bacillis von Merck. Es bestand nach wiederholten Titrationen aus 92.6 % Natronlauge und 4.95 % Carbonat; der Rest von 2.45 % ist als Wasser zu betrachten, wenn wir von Spuren anderer Verunreinigungen absehen. Ein völliger Ausschluß von Carbonat wurde nicht angestrebt, in der Annahme, daß seine Gegenwart von geringer Bedeutung wäre; zudem kommen in der Praxis nur carbonathaltige Schmelzen vor. Jedenfalls beziehen sich alle Resultate auf Schmelzen mit ca. 5 % Carbonat.

Zunächst handelte es sich um die Frage, ob sich ein der Formel  $\text{NaOH}$  genau entsprechendes Ätznatron herstellen läßt und ob dies event. auch bei hohen Temperaturen beständig ist. In der Literatur gibt es darüber nur Widersprüche. Deville<sup>1)</sup> behauptet, daß Ätz-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1857, 60.

natron beim Schmelzpunkt des Gußeisens in seine Bestandteile Natrium, Sauerstoff und Wasserstoff zerfiel. Im Handbuch von Abegg (Band II, 1, 244) findet sich ohne Literaturnachweis die Angabe, daß Ätznatron bei Rotglut schmilzt und bei höherer Temperatur ohne Zersetzung verdampft. In neuerer Zeit will J. Johnston<sup>1)</sup> einen merkbaren Dissoziationsdruck von Ätznatron schon bei Temperaturen von wenig über 400° gemessen haben, allerdings äußert er selbst Zweifel, ob sein Präparat wirklich wasserfrei gewesen sei.

Die Entscheidung dieser Frage und zugleich die Prüfung der ganzen Apparatur auf ihre Zuverlässigkeit war nur möglich, wenn es gelang, ein Material zu finden, das jeder Einwirkung des Ätznatrons standhielt. Diese Eigenschaft zeigte einzig das Gold.

Der zu den Versuchen verwendete Feingoldtiegel von Heraeus hatte eine Höhe von 3.3 cm, einen oberen Durchmesser von 2.6 und einen unteren von 1.6 bei einer Wandstärke von 0.2 mm. Als Beispiel dafür, wie die Versuche ausgeführt wurden, sei nachstehend ein Versuch eingehend beschrieben.

Zunächst wurden Silberrohr und Goldtiegel gewogen, dann 9.582 g Ätznatron in den Tiegel getan, dieser zusammen mit dem Silberrohr sofort in den Apparat gebracht und letzterer geschlossen. Durch blinde Versuche war festgestellt worden, daß bei dieser Manipulation nur ca. 0.02 % Wasser aufgenommen wurde, so daß der Wassergehalt sich auf 2.44 % erhöhte. Die angewandten Ätznatronmengen betragen gewöhnlich ca. 9 g, in einzelnen Fällen 7 bzw. 11 g.

Nachdem eine halbe Stunde lang gereinigter trockener Stickstoff durch den Apparat geleitet war, wurde langsam auf ca. 400° geheizt und diese Temperatur längere Zeit konstant gehalten. Dabei zeigten die Absorptionsgefäße *a* und *b* folgende Zunahme:

	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach 4 Stunden bei 401° . . . .	0.2230 g	0.0000 g
» einer weiteren 1/2 Stunde . .	0.0000 »	0.0000 »

Die aufgenommene Wassermenge entspricht einem Wassergehalt des Ätznatrons von 2.33 %. Darauf wurde die Temperatur auf 612° erhöht und es wurden erhalten:

	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach 2 Stunden bei 612° . . . .	0.0003 g	0.0000 g
» einer weiteren Stunde . . . .	0.0000 »	0.0000 »
» » » » . . . .	0.0000 »	0.0000 »

Die Temperatur wurde auf 726° gesteigert:

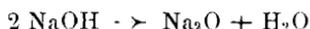
Nach 2 Stunden bei 726° . . . .	0.0000 g	0.0000 g
» 2 weiteren Stunden . . . .	0.0000 »	0.0000 »

Beim Öffnen des Apparates und Auflösen des Ätznatrons bemerkte man Goldfitterchen in der Lösung im Gewicht von 0.0488 g; um ebensoviel

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. 62, 330 [1908].

hatte der Goldtiegel abgenommen. Der Goldtiegel wurde also bei diesen und ebenso bei vielen späteren Versuchen nicht unwesentlich angegriffen.

Mehrere in der geschilderten Weise wiederholte Versuche ergaben, daß bei 400° der Wassergehalt des angewandten Ätznatrons im durchschnittlichen Betrag von 2.44 % (in voller Übereinstimmung mit der Titration) quantitativ in wenigen Stunden entfernt werden kann, und das zurückbleibende wasserfreie Ätznatron bei weiterem Erhitzen auf über 700° keine meßbare Wasserabspaltung bezw. keinen meßbaren Dissoziationsdruck entsprechend der Formel



zeigt.

Ferner geht aus den Versuchen hervor, daß Gold auf Ätznatron bei diesen Temperaturen weder unter Wasser-Abspaltung noch Wasserstoff-Entwicklung einwirkt. Eine Verflüchtigung des Ätznatrons bei 700° tritt, wie Versuche mit Eisen (s. diese) beweisen, nicht ein.

#### Versuche mit Silber.

Schon bei der Suche nach einem für geschmolzenes Ätznatron unangreifbaren Tiegelmateriale waren Versuche mit einem Silbertiegel angestellt worden, denn nach Angaben in der Literatur soll dieses Metall bei Luftabschluß nicht angegriffen werden<sup>1)</sup>. Dabei wurde die merkwürdige Erscheinung beobachtet, daß neue Silbertiegel bereits nach ca. fünfstündigem Erhitzen undicht wurden. Die Schmelze sickerte durch den Tiegel hindurch in das silberne Rohr, das mit der Zeit ebenfalls undicht wurde, so daß die Schmelze mit dem Porzellanrohr in Berührung kam und dieses unter Wasserabspaltung heftig angriff.

Die Versuche über die Angreifbarkeit des Silbers konnten also nur mit Hilfe des Goldtiegels ausgeführt werden. Benutzt wurde ein 0.2 mm dickes Silberblech von Heraeus, das sich bei der Behandlung mit Wasserstoff bei hoher Temperatur als oxydfrei erwiesen hatte und zu Schnitzeln zerschnitten wurde. Von diesen wurden 0.6915 g zu 10.500 g Ätznatron, das bei 400° entwässert war, gegeben, indem der Apparat bei dieser Temperatur geöffnet und das Silberrohr mit dem Goldtiegel in die Höhe gehoben wurden. Nach Verschluß des Apparates wurde bei 400° noch einige Zeit Stickstoff durchgeleitet, um die geringe Menge Feuchtigkeit, die bei Öffnung des Apparates aufgenommen wurde, zu vertreiben; es waren dies stets nur wenige Milligramm. Darauf wurde die Temperatur erhöht. Die Zunahme der Absorptionsgefäße betrug:

<sup>1)</sup> Dittmar, Ztschr. f. analyt. Chem. **24**, 76 [1885]. Er erwähnt auch, daß Silber für geschmolzenes Ätznatron etwas durchlässig ist.

	a	b
Nach 1 Stunde bei 565° . . . . .	0.0000 g	0.0000 g.
Nach einer weiteren Stunde . . . . .	0.0000 »	0.0005 »
Nach 2 Stunden bei 710° . . . . .	0.0000 »	0.0065 »
Nach einer weiteren Stunde . . . . .	0.0000 »	0.0010 »
» » » » . . . . .	0.0000 »	0.0000 »
Also im ganzen nach 4 Stunden bei 710° . . . . .	0.0000 g	0.0075 g

Nach dem Erkalten in Stickstoff-Atmosphäre wurde die hellrosa Schmelze in Wasser gelöst, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfiel. Außerdem waren stark vergoldete Silberschnitzel vorhanden, deren Gewicht um 0.0845 g gegenüber dem ursprünglichen zugenommen hatte. Der schwarze Silberückstand wurde nach Auswaschen und nach Behandeln mit Alkohol und Äther an der Luft stehen gelassen, gewogen, in Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber bestimmt. 0.0318 g Rückstand gaben 0.0393 g Chlorsilber, entsprechend 0.0296 g Silber; soviel Silber war also durch die Schmelze gelöst. Zugleich zeigte die Analyse, daß der schwarze Rückstand Silberoxyd war.

Aus den Schnitzeln wurden 0.1140 g Gold gewonnen. Der Goldtiegel hatte um 0.1195 g abgenommen, das Silberrohr zeigte einen Goldring an der Stelle, wo der Tiegel gestanden hatte, und wies eine Gewichtszunahme von 0.0055 g auf.  $0.1140 \text{ g} + 0.0055 \text{ g} = 0.1195 \text{ g}$ , das Gold war also quantitativ vorhanden.

Ebenso stimmte die Menge des Silbers: in den Schnitzeln war noch 0.6915 g + 0.0845 g = 0.1140 g = 0.6620 g Silber, was einem Verlust von 0.0295 g entsprach, welche Menge in Form von Silberoxyd vorher nachgewiesen war.

Zwei weitere Versuche wurden in gleicher Weise angestellt. Nachstehende Tabelle gibt die bei allen 3 Versuchen erhaltenen Resultate.

Tabelle 1.

	Angew. NaOH g	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O %	Angew. Ag g	Durch Einwerfen von Ag entstand		In Reak- tion ge- tretenes Ag	Zunahme des Ag- Rohres an Gold
				H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> g		
1	10.531	2.42	0.6915	0.0000	0.0075	0.0296	0.0055
2	10.884	2.51	0.7355	0.0000	0.0093	0.0385	0.0375
3	9.850	2.38	0.7630	0.0000	0.0082	—	0.0223

Temperatur 705—710°.

Den letzten Versuch hatten wir mit besonderer Vorsicht wesentlich zu dem Zweck unternommen, um volle Sicherheit zu gewinnen, daß tatsächlich Gold aus dem Goldtiegel in das Silberrohr überging. Es wurde ein neues Silberrohr und ein sauber gereinigter Goldtiegel benutzt und sorgfältig darauf geachtet, daß kein Ätznatron auf die Außenseite des Tiegels kam. Das Resultat entsprach den früheren: das Silberrohr zeigte einen deutlichen Goldring und eine Gewichtszunahme von 22 mg. Die Erscheinung ist rätselhaft, denn ohne

Zugabe von Silberschnitzeln ist sie nicht aufgetreten. Bei Zugabe von Schnitzeln anderer Metalle werden wir sie nur noch bei Nickel wiederfinden.

Das Ätznatron, das wir als Typus einer starken Basis anzusehen gewohnt sind, verhält sich also bei hohen Temperaturen wie eine Säure und löst ein Metall unter Wasserstoff-Entwicklung. Nabeliegend ist für die Deutung dieses Befundes die Annahme der Reaktion  $\text{Ag} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaOAg} + \text{H}$ . Dann müßten auf 1 Teil Wasserstoff 108 Teile Silber in Reaktion getreten sein; tatsächlich war aber das Verhältnis zwischen der in Form von Silberoxyd vorhandenen Silbermenge und dem entwickelten Wasserstoff 35.7 : 1 bzw. 37.4 : 1, so daß es den Anschein hat, als ob das Silber dreiwertig bei der hohen Temperatur reagiert hat. Da es aber nach Auflösung der Schmelze in Wasser als Silberoxyd vorlag, so müßte Sauerstoff bzw. ein Oxydationsprodukt bei der Abkühlung oder Auflösung der Schmelze auftreten. Auf diesen Punkt ist bei der Ausführung der Versuche noch zu wenig geachtet worden, so daß die endgültige Beantwortung dieser Frage hinausgeschoben werden muß.

Andererseits ist darauf hinzuweisen, daß es sich nur um geringe Wassermengen handelt, die jeweils nur ca. 1 mg entsprechen, so daß jene zwei Versuche als Grundlage für eine Wertigkeitsbestimmung doch zu unsicher sind.

#### Versuche mit Kupfer.

In der Literatur ist über die Einwirkung von Kupfer auf geschmolzenes wasserfreies Ätznatron nichts Zuverlässiges zu finden. In den ersten Versuchen wurde sogenanntes Schablonenkupfer von 0.1 mm Dicke benutzt, das nach der Analyse einen Kupfergehalt von 97.85% hatte.

Die Versuche wurden ähnlich wie beim Silber gemacht. Nach dem Trocknen des Ätznatrons wurde der Apparat zur Aufnahme der Schablonschnitzel kurze Zeit geöffnet, dann wieder geschlossen und die Temperatur noch einige Zeit bei 400° gehalten, damit die geringen Mengen aufgenommener Feuchtigkeit vertrieben wurden. Eine Einwirkung des Kupfers war bei 435° nicht zu bemerken, diese trat aber ein bei Erhöhung der Temperatur auf 568° und steigerte sich bei weiterer Temperaturerhöhung. Die Versuche wurden stets solange fortgeführt, bis bei der angegebenen Temperatur keine (oder höchstens eine minimale) Einwirkung mehr stattfand. Die Schmelze war dunkelblau und löste sich unter Zurücklassung eines Rückstandes im Wasser. Beim Wiederwägen des Goldtiegels nach der Reaktion ergab sich eine beträchtliche Gewichtszunahme, indem sich ein Teil des Kupfers mit dem Gold legiert hatte. Durch Kochen mit Salpetersäure konnte nur ein kleiner Teil des Kupfers entfernt werden. Wurde der Tiegel nun von neuem mit Ätznatron in gewohnter Weise behandelt ohne neue Zugabe von Kupferschnitzeln, so erlitt der Tiegel eine erhebliche Abnahme, die Schmelze färbte sich abermals

dunkelblau, und es fand eine Einwirkung auf das Ätznatron wie bei Kupferschnittzeln statt, aber auch erst bei Temperaturen, die über 400°, der Entwässerungstemperatur des Ätznatrons, lagen.

In folgender Tabelle sind die Versuche mit Kupferschnittzeln und die Reinigungsversuche (R) in der Reihenfolge angegeben, wie sie auf einander folgten. Zu Versuch 1 ist zu bemerken, daß er wegen Versagens der Kühlvorrichtung vorzeitig abgebrochen werden mußte. Der Reinigungsversuch 2 wurde nur bei 640° ausgeführt. An ihn schloß sich Versuch 3 und daran Reinigungsversuch 4 bei einer Endtemperatur von 715°. Bei dem letzten Versuch 5 wurde nach Entwässerung des Ätznatrons der Apparat bis auf ca. 100° erkalten gelassen, das Schablonenblech zugegeben und dann wieder erhitzt.

Tabelle 2.

	Angew. NaOH		Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O	Angew. Cu	Durch Einwerfen von Cu entstand		Goldtiegel + Zu- nahme - Ab- nahme g
	g				H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub>	
			%	g	g	g	g
1	(625°)	8.348	2.83	0.5077	0.0143	0.0130	+ 0.0685
2	(R 640°)	9.969	2.33	—	0.0305	0.0237	— 0.1240
3	(715°)	8.697	2.55	0.2790	0.1082	0.0615	+ 0.0176
4	(R 715°)	6.968	2.46	—	0.0215	0.0407	— 0.1943
5	(705°)	11.188	2.37	1.0660	0.2755	0.0408	+ 0.3894

Da der Goldtiegel bei jedem Versuch mit Kupferschnittzeln erhebliche Kupfermengen aufnahm, so wurde zugesehen, ob sich das Gold mit dem Kupfer auch ohne Vorhandensein von Ätznatron legiert. Zu dem Zweck wurde ein Stück Schablonenblech von 0.0233 g auf ein Stück Goldblech von 0.4278 g gelegt und im Apparat unter Stickstoff bei 715° vier Stunden lang gehalten. Nach Abkühlung hatten sich die Gewichte der beiden Stücke nicht geändert. Ein zweiter Versuch ergab das gleiche Resultat. Es ist also bemerkenswerter Weise die Gegenwart von geschmolzenem Ätznatron nötig, damit diese Verkupferung eintritt. Vielleicht wird sie durch eine wirkliche Lösung von Kupfer in Ätznatron vermittelt.

Zwei weitere Versuchsreihen wurden noch mit elektrolytisch reinem Kupfer angestellt, das zu Platten von 0.05 mm Dicke ausgewalzt war. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom erfuhr es eine Gewichtsabnahme, indem sich etwas Wasser bildete, entsprechend einem Oxydgehalt von 0.13 %. Das zu den Versuchen benutzte Kupfer wurde infolgedessen zuerst mit Wasserstoff und dann mit Stickstoff genügend lange bei hoher Temperatur behandelt. Die dunkelblaue

Schmelze löste sich im Wasser unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes (neben unangegriffenem Kupferblech), also einer Oxydulverbindung. Der Rückstand enthielt 0.0675 g Kupfer. Da der Tiegel in diesem Versuch um 0.1460 g zugenommen hatte, Goldflitter in der Schmelze nicht nachzuweisen waren und 0.4035 g Kupfer unangegriffen geblieben waren, so gaben diese drei Beträge (0.0675 g + 0.1460 g + 0.4035 g) zusammen 0.6170 g Kupfer, während 0.6175 g in guter Übereinstimmung angewandt waren.

Nach Versuch 6 wurde der innen wieder stark verkupferte Goldtiegel mit entwässertem Ätznatron ohne Zugabe neuer Kupferschnitzel während 4 Stunden auf 705° gehalten, ohne daß auffallender Weise irgend eine Zunahme der Absorptionsgefäße *a* und *b* zu bemerken war, im Gegensatz zum Schablonenkupfer. Die Gegenwart geringerer Mengen fremder Metalle scheint im letzteren Falle die Angreifbarkeit der Goldkupferlegierung zu steigern. Alles Übrige ist aus Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 3.

	Angew. NaOH	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O	Angew. Cu	Durch Einwerfen von Cu entstand		Gold- tiegel- Zunahme	In der Schmelze gelöstes Cu
	g	%	g	H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> g		
6	10.384	2.41	0.4490	0.0325	0.0085	0.2130	0.0630
7	10.176	2.33	0.6175	0.0420	0.0090	0.1460	0.0675

Temperatur 705°.

Berechnet man das Verhältnis zwischen gelöster Kupfermenge und entwickeltem Wasserstoff, so ergibt sich 67.0 bzw. 67.5 : 1, das entspricht also ganz gut der Reaktion  $\text{Cu} + \text{NaOH} = \text{NaOCu} + \text{H}$ .

Woher stammen nun aber die gleichzeitig auftretenden Wassermengen, die zumal beim Schablonenkupfer ganz erheblich werden? Auch im Verhältnis zu dem überhaupt in Reaktion mit der Schmelze getretenen Kupfer erscheinen sie auffallend stark. Man könnte zunächst daran denken, daß durch die Gegenwart von Kupfer die Reaktion  $2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , die sonst zu langsam erfolgt, beschleunigt wird. Zu unwahrscheinlich aber wäre es dann, daß diese Reaktion in Gegenwart von Gold und Silber überhaupt nicht von statten gehen sollte. Man müßte doch erwarten, daß derartige Gleichgewichtseinstellungen in Schmelzen bei so hohen Temperaturen sich nicht mit solcher Langsamkeit abspielen. Plausibler ist es, an eine Mitwirkung des in der Schmelze gelösten Kupfers zu denken in der Form etwa, daß die Verbindung NaOCu mit Na<sub>2</sub>O eine Komplexver-

bindung bildet und dadurch eine Wasserabspaltung ermöglicht. Und zwar müßte die Verbindung auf  $1\text{NaOCu}$  etwa  $2\text{Na}_2\text{O}$  enthalten, da in Versuch 6 und 7 auf 63 bzw. 67.5 Teile Kupfer 32.5 bzw. 42.0 Teile Wasser kamen. Eine andere Erklärung<sup>1)</sup> haben wir nicht ausfindig machen können, denn eine etwaige Oxydation des Kupfers im Augenblick des Hereinwerfens, wo die Luft nicht ausgeschlossen war, und eine mit Hilfe dieses Oxyds vor sich gehende Wasserbildung, sei es durch Reaktion mit Ätznatron oder durch Reduktion mit dem durch Auflösen von Kupfer in der Schmelze entwickelten Wasserstoff, kann in einem in Betracht kommenden Maße nicht vorhanden sein, dazu sind die erhaltenen Wassermengen zu groß, die gelösten Kupfermengen zu klein und die Übereinstimmung zwischen diesen und dem entwickelten Wasserstoff zu gut. Auch zeigen die Reinigungsversuche bei Schablonenkupfer, die unter völligem Ausschluß von Luft vorgenommen wurden, ebenfalls Wasserbildung, ebenso wie Versuch 5, bei dem das Schablonenkupfer in den Tiegel zum entwässerten Ätznatron bei  $100^\circ$  gebracht wurde. Schließlich zeigten quantitative Versuche beim Eisen (s. diese), daß bei diesem viel leichter oxydierbaren Metall keine merkbare Oxydation auftrat.

#### Versuche mit Eisen.

Von Scheurer-Kestner<sup>2)</sup> liegen einige Angaben über die Einwirkung von Ätznatron auf Eisen bei höherer Temperatur vor, doch wurden bei den Versuchen weder Luft noch Feuchtigkeit ausgeschlossen, so daß ihre Ergebnisse für uns nicht verwertbar sind. Bei Weißglut kann nach Deville<sup>3)</sup> metallisches Natrium erhalten werden.

Zu unseren Versuchen wurde Ferrum metall. in lamin. pro analysi von Merck verwandt. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom erlitt es einen Gewichtsverlust unter Wasserbildung entsprechend 0.33 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ein Gehalt, der für unsere Zwecke nicht störte.

Die Versuche wurden in gewohnter Weise angestellt. Das Eisen reagierte bei  $400^\circ$  nicht in merklicher Weise, bei  $700^\circ$  wurde die Reaktion aber sehr lebhaft. Nach dem Erkalten sah die Schmelze dunkelrot aus und hinterließ beim Lösen im Wasser einen dunkelroten Rückstand. In diesem war das angewandte Eisen quantitativ enthalten.

Bei zwei Versuchen wurden Kontrollbestimmungen in der Weise vorgenommen, daß der Goldtiegel mit Inhalt auch nach der Reaktion gewogen wurde. Wir setzen das ein Beispiel hierher:

<sup>1)</sup> Vergleiche jedoch noch das in der Zusammenfassung Gesagte.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1897, I, 221.    <sup>3)</sup> Dammer II, 2, S. 111.

Wägegias + Ätznatron + Goldtiegel (vor dem Erhitzen) . . . . .	48.2605 g
Bei der Entwässerung wurde Wasser abgegeben . . . . .	0.2415 »
Es blieben . . . . .	48.0190 g
Dazu kam an Eisen . . . . .	0.6110 »
Summa . . . . .	48.6300 g
Wägegias + Ätznatron + Goldtiegel (nach Erhitzen auf 700°) . . . . .	48.5145 »
Differenz . . . . .	0.1155 g
An Wasser wurde während der Reaktion aufgefangen . . . . .	0.0895 »
Differenz . . . . .	0.0260 g

Dieser Rest von 26 mg sollte Wasserstoff sein. An Wasser von verbranntem Wasserstoff erhielten wir 0.2485 g, entsprechend 0.0276 g Wasserstoff, also eine äußerst befriedigende Übereinstimmung, die zugleich beweist, daß Ätznatron bei 700° nicht flüchtig ist<sup>1)</sup> und beim Hereinwerfen des Eisens in die Schmelze, in welchem Moment die Luft nicht ausgeschlossen war, merkliche Mengen Sauerstoff nicht mit aufgenommen wurden. Die zweite Kontrollbestimmung fiel gleich günstig aus: die durch Berechnung erhaltene Menge Wasserstoff war 0.0442 g, die in Form von Wasser gewogene 0.0451 g.

Tabelle 4 enthält die Resultate dreier Versuche mit Eisen.

Tabelle 4.

	Angew. NaOH	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O	Angew. Fe	Durch Einwerfen von Fe entstand		In Reaktion getretenes Fe
	g	%	g	H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> g	g
1	9.479	2.55	0.6110	0.0895	0.2485	—
2	8.473	2.52	0.9690	0.0560	0.4058	0.969
3	10.756	2.33	0.9170	0.0543	0.3860	0.917

Temperatur 702—712°.

Die durch die Reaktion entstandene Wassermenge ist verhältnismäßig gering gegenüber der in Reaktion getretenen Eisenmenge. Nehmen wir zu ihrer Erklärung wieder die Bildung einer Verbindung zwischen Na<sub>2</sub>O und FeO bezw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an, so würde folgen, daß nur ein Teil des Eisenoxyds in diese Verbindung eingetreten ist.

Die Eisenmenge steht zum entwickelten Wasserstoff im Verhältnis von 22.1 bezw. 21.5 bezw. 21.3 : 1, es läßt sich dies so deuten, daß nahezu  $\frac{2}{5}$  des angewandten Eisens zweiwertig und ca.  $\frac{3}{5}$  dreiwertig reagiert haben. In der Tat erwies sich auch der beim Auflösen der Schmelze im Wasser hinterbleibende Rückstand als aus zwei- und dreiwertigem Eisen bestehend.

<sup>1)</sup> Die Dampfdruckverminderung, die durch Auflösung der Eisenverbindung hervorgerufen ist, dürfte nicht in Betracht kommen.

## Versuche mit Nickel.

Nickel gilt als recht widerstandsfähig gegen geschmolzene Ätzalkalien, und der eine von uns hatte in Gemeinschaft mit Brode (l. c.) auch früher gute Erfahrungen bei Temperaturen von wenig über 400° gemacht. Nach Dittmar<sup>1)</sup> soll es selbst bei Rotglut noch unangreifbar sein. Da chemisch reines Material käuflich nicht zu erhalten war, wurde Nickel elektrolytisch auf eine Nickelkathode nach einem von Langbein<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren gefällt. Der Niederschlag ließ sich durch vorsichtiges Biegen der dünnen Kathode mit Hilfe von 2 Pinzetten und Pinsel ablösen. Beim Erhitzen im Stickstoffstrom zeigte er einen Wasserstoffgehalt von 0.24 %. Vor Gebrauch wurde das Nickel von ihm befreit.

Bei 400° konnte, wie zu erwarten, eine Einwirkung nicht bemerkt werden. Die Resultate bei höherer Temperatur gibt Tabelle 5.

Tabelle 5.

	Angew. NaOH	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O	Angew. Ni	Durch Einwerfen von Nickel entstand		In Reaktion getretenes Ni
	g	%	g	H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> g	
1	8.911	2.43	0.0915	0.0530	0.0153	—
2	8.992	2.43	0.5725	0.0450	0.0135	0.4474
3	11.019	2.43	0.6155	0.0540	0.0146	0.4243

Temperatur 715°.

Auch bei diesen Versuchen bildete sich wie bei den Versuchen mit Silber im Silberrohr ein Goldring, und das Rohr nahm bei den verschiedenen Versuchen um 3.5—16 mg zu. Etwas vom Tiegel stammendes Gold war in der Schmelze als Blattgold vorhanden.

Die Schmelze war grün und hinterlies beim Auflösen im Wasser einen schwarzen Rückstand, der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, einen Nickelgehalt entsprechend der Verbindung NiO aufwies. Die Menge dieser Verbindung war sehr beträchtlich wie die Tabelle zeigt. Damit stimmt garnicht die geringe Menge Wasserstoff, die man bei zweiwertig reagierendem Nickel in den letzten beiden Versuchen etwa zehnmal so groß erwarten müßte. Auffällig ist auch, daß Wasser und Wasserstoff in allen 3 Versuchen nahe gleich sind, trotzdem bei 1 viel weniger Nickel als bei 2 und 3 verwandt wurde.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **24**, 76 [1885].

<sup>2)</sup> Handbuch der elektrolyt. Metallniederschläge, Leipzig 1903, S. 233.

## Versuche mit Platin.

Dittmar<sup>1)</sup> kam bei seinen Versuchen zum Resultat, daß Ätznatron Platin nur bei Luftzutritt angreift. An anderer Stelle findet sich aber in der Literatur die Angabe, daß Ätzalkalien das Platin bei erhöhter Temperatur auch bei Ausschluß von Luft oxydieren<sup>2)</sup>.

Das angewandte Reinplatinblech stammte von Heraeus und änderte sein Gewicht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom und nachfolgenden Erhitzen im Stickstoffstrom nicht. Auch war kein Wasser entstanden.

Bei 400° fand noch keine Einwirkung statt, erst bei höherer Temperatur, die bis über 700° getrieben wurde.

Tabelle 6.

	Angew. Na OH	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O	Angew. Pt	Durch Einwerfen von Pt entstand		In Reaktion getretenes Pt
	g	%	g	H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> g	
1	8.664	2.48	0.4712	0.0480	0.0065	—
2	9.500	2.63	0.5260	0.0367	0.0120	0.0122
3	8.950	2.69	0.4508	0.0313	0.0092	0.0088

Nach dem Erkalten sah die Schmelze dunkel aus und hinterließ beim Lösen in Wasser einen schwarzen Rückstand. Der Goldtiegel wies einen schwarzen Beschlag auf, der mit einem Gummispatel abgerieben werden konnte. Dieser Rückstand und der Rückstand aus der Lösung wurden getrocknet und gewogen; ihr Gewicht, vermehrt um das der unangegriffenen Platinschnitzel, ergab gerade das Gewicht des angewandten Platins, wenn man das Gewicht der kleinen beigemischten Goldfitterchen berücksichtigte, das aus der Differenz der Gewichte des Goldtiegels vor und nach der Reaktion leicht festgestellt werden konnte. Der schwarze Rückstand muß demnach als reines Platin angesprochen werden; damit stimmt überein, daß er beim Erhitzen im Wasserstoffstrom sein Gewicht nicht änderte. Das Gewicht dieser Rückstände ist in der letzten Rubrik angegeben unter der Bezeichnung, in Reaktion getretenes Platin.

Wenn man zur Erklärung dieser ganz merkwürdigen Verhältnisse auch annimmt, daß etwa die bei hoher Temperatur gebildete Platin-oxydnatriumverbindung bei niedriger Temperatur bezw. beim Auflösen

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **24**, 76 [1885].

<sup>2)</sup> Muspratts Handbuch der Chemie 1900, Bd. 7, 310 ohne Literaturangabe.

in Wasser wieder in metallisches Platin unter gleichzeitiger Bildung eines Oxydationsproduktes zerfällt, so wird dadurch noch nicht verständlich, wie auf 9.4 bezw. 8.6 Tle. in Reaktion getretenes Platin 1 Tl. Wasserstoff in Freiheit gesetzt werden kann.

#### Versuche mit Zink.

Während bei den bisher angewandten hochschmelzenden Metallen die Bildung eines Eutektikums mit Gold bei Temperaturen von  $700^{\circ}$  nach den vorliegenden Erstarrungspunktkurven nicht zu befürchten war, lagen die Verhältnisse bei den leicht schmelzenden Metallen ungünstiger, bei ihnen konnte die Temperatur nicht so hoch gesteigert werden. Speziell bei Zink-Gold-Legierungen ist über die Lage des Eutektikums nichts bekannt; es muß recht niedrig liegen, denn trotzdem wir über  $420^{\circ}$  nicht hinausgingen, war der Goldtiegel nach Beendigung des Versuches durchlocht. Immerhin zeigte der Versuch, daß Zink unter Wasserstoffentwicklung auf das Ätznatron eingewirkt hatte, während Wasser, wenn überhaupt, nur in geringem Maße aufgetreten war. Im Rückstand war nach Auflösen der Schmelze in Wasser Zinkhydroxyd, und die Menge des Wasserstoffs, verglichen mit der des in Reaktion getretenen Zinks, schien angenähert diejenige zu sein, welche man für zweiwertiges Zink zu erwarten hat.

#### Versuche mit Aluminium.

Da nach Heycock und Neville<sup>1)</sup> der eutektische Punkt für Gold-Aluminium bei  $527^{\circ}$  liegt, so konnten wir bei unsern Versuchen höchstens bis  $500^{\circ}$  gehen. In der Literatur konnten wir über eine etwaige Einwirkung von Aluminium auf geschmolzenes, wasserfreies Ätznatron bei Luftabschluß nichts finden.

Chemisch reines Aluminiumblech war nicht zu erhalten; das von uns benutzte stammte von der Firma L. Weil & Reinhardt aus Mannheim. Es wurde analysiert, indem es mit verdünnter Natronlauge übergossen und der entwickelte Wasserstoff verbrannt und gewogen wurde. Hierbei erwies es sich als 99-prozentig. Daneben waren Eisen und Kieselsäure vorhanden; in Betracht kommende Mengen von Aluminiumoxyd fehlten demnach.

Der Goldtiegel wurde während der Reaktion nicht angegriffen, sein Gewicht war ungeändert ebenso das des Silberrohres.

In folgender Tabelle stehen die Ergebnisse; bei Versuch 1 ist die Höchsttemperatur  $450^{\circ}$ , bei 2 und 3  $500^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1900, I, 166.

Tabelle 7.

	Angew. NaOH	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O	Angew. Al	Durch Einwerfen von Al entstand		In Reaktion getretenes Al
	g	%	g	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub>	
1	8.632	2.16	0.7605	0.0180	0.0275	—
2	6.970	2.45	0.9530	0.0150	0.0355	0.0419
3	7.349	2.57	0.6080	0.0170	0.0265	0.0354

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Alkohol unter Luftabschluß gelöst, die zurückbleibenden Schnitzel in verdünnte Natronlauge gebracht und der Wasserstoff quantitativ bestimmt. Auf diese Weise konnte die Menge des in Reaktion getretenen Aluminiums bequem ermittelt werden. 10.6 bzw. 12 Tle. Aluminium kamen auf 1 Tl. Wasserstoff, also etwas mehr als dreiwertigem Aluminium entspricht<sup>1)</sup>. Die aus dem Ätznatron entwickelte Wassermenge ist im Verhältnis zu dem in Reaktion getretenen Aluminium nicht unbedeutend.

#### Versuche mit Magnesium.

Das von Kahlbaum bezogene Magnesiumband wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und der Wasserstoff bestimmt. Danach berechnete sich der Magnesiumgehalt zu 98.5 %, der auch den weiteren Rechnungen zugrunde gelegt wurde. Eine qualitative Prüfung auf andere Metalle hatte negatives Ergebnis; außer geringen Mengen von Kieselsäure enthielt also das Band höchstwahrscheinlich über 1 % Magnesiumoxyd.

Ein Versuch im Nickeltiegel, der ja bis 500° auf Ätznatron nicht einwirkt, zeigte, daß schon beim Hereinbringen des Magnesiums bei 400° eine starke Gasentwicklung auftrat, und daß auch die nach dem Versuch in Wasser gelöste Schmelze Wasserstoff entwickelte. Bei den weiteren Versuchen mit dem Goldtiegel wurde demnach so verfahren, daß das Ätznatron nach dem Entwässern bis auf 300° abgekühlt, das Magnesium zugegeben und dann die Temperatur wieder auf 400° gesteigert wurde.

Die weiße Schmelze wurde in Wasser gelöst und der dabei entstehende Wasserstoff quantitativ bestimmt. Da keine Magnesiumschnitzel mehr zu sehen waren und auch kompaktes metallisches Magnesium sich in verdünnter Natronlauge nur äußerst langsam löst,

<sup>1)</sup> Ob hier vielleicht auch ähnlich wie beim Eisen das Aluminium z. T. zweiwertig reagiert hat oder nur Ungenauigkeit vorliegt, kann nur durch genauere Messungen entschieden werden.

so lag der Gedanke nahe, daß man es in der Schmelze z. T. mit einwertigem Magnesium zu tun hatte, wie solches ja auch bei der anodischen Auflösung von metallischem Magnesium in gewissen Elektrolyten auftritt<sup>1)</sup>. Allerdings könnte es sich auch um eine Lösung von metallischem Magnesium in geschmolzenem Ätznatron handeln, das bei der Auflösung in Wasser in äußerst feiner Verteilung sich ausscheiden und unter diesen Umständen wohl mit der Lösung reagieren würde.

Der Goldtiegel hatte erheblich zugenommen — bei dem einen Versuch um 86, bei dem anderen um 80 mg —; er zeigte im Inneren kleine, schön geformte oktaedrische Kryställchen einer Gold-Magnesium-Legierung.

Addierte man den bei der Reaktion des Magnesiums mit der Schmelze erhaltenen Wasserstoff zu dem bei der Reaktion der Schmelze mit Wasser erhaltenen, rechnete ihn auf zweiwertiges Magnesium um und addierte dazu die Gewichtszunahme des Goldtiegels, so erhielt man quantitativ bis auf wenige pro Mille das Gewicht des angewandten Magnesiums.

Zu nachstehender Tabelle ist zu bemerken, daß in der letzten Rubrik die zu 98.5 % gerechnete angewandte Magnesiummenge vermindert um die mit dem Gold legierte Menge steht. Unter Angew. Mg stehen die abgewogenen Mengen Magnesiumband.

Tabelle 8.

	Angew. Na OH g	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O %	Angew. Mg g	Durch Einwerfen von Mg entstand		In Reaktion getretenes Mg g
				H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> g	
1	8.011	2.62	0.5920	0.0120	0.3212	0.4969
2	8.470	2.49	0.7275	0.0105	0.4014	0.6366

Die Wassermenge der drittletzten Rubrik ist im Verhältnis zur Magnesiummenge unbedeutend und stammt z. T. jedenfalls von der Einwirkung von Magnesiumoxyd auf Ätznatron her.

#### Versuche mit Natrium.

Über die Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Ätznatron gehen die Meinungen auseinander.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Baborowsky, Ztschr. f. Elektrochem. 11, 465 [1905].

Nach Davy<sup>1)</sup> entsteht durch die Einwirkung von Natrium auf Ätznatron  $\text{Na}_2\text{O}$ . Beketoff<sup>2)</sup>, der die Versuche wiederholte, konnte dies nicht bestätigen. Im Handbuch von Dammer<sup>3)</sup> steht ohne Literaturnachweis die Angabe: »Na wirkt auf NaOH bei Rotglut nicht ein. Diese Reaktion geht unter Wärmeabsorption vor sich, so daß vielmehr  $\text{Na}_2\text{O}$  leicht durch H in NaOH übergeführt wird.« Sie entspricht den Ausführungen Beketoffs (l. c.). Im Handbuch von Abergg<sup>4)</sup> findet man ohne Literaturnachweis die Formel  $2 \text{NaOH} + 2 \text{Na} = 2 \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$ , während Jaubert<sup>5)</sup> noch neuerdings betont, daß diese Angabe der Lehrbücher unrichtig sei.

Aus den Arbeiten von Le Blanc und Brode<sup>6)</sup> folgt, daß bei Temperaturen von  $400^\circ$  Natrium neben Ätznatron bestehen kann.

v. Hevesy<sup>7)</sup>, der Gemische von Natrium und Ätznatron bis auf  $800^\circ$  erhitze und die Löslichkeit des Natriums bestimmte, erwähnt von einer chemischen Einwirkung des Natriums unter Wasserstoff-Entwicklung nichts.

Da sich Gold in schmelzendem Natrium löst, so wurde ein Nickeltiegel verwandt, der bei allen Versuchen bis ca.  $550^\circ$  nicht angegriffen wurde und konstantes Gewicht behielt. Auch das Silberrohr änderte sein Gewicht nicht.

Ein blinder Versuch sollte uns zunächst darüber Aufschluß geben, ob sich das Natrium bei den angewendeten Temperaturen nicht schon in merkbarer Weise verflüchtigt und dadurch in die Absorptionsgefäße gelangt. Zu diesem Zweck wurde ein Stück Natrium (von Kahlbaum) im Nickeltiegel auf  $550$ – $585^\circ$  erhitzt und ein Absorptionsgefäß mit titrierter Schwefelsäure vorgeschaltet; eine Neutralisation der Säure war nicht zu konstatieren.

Um sicher zu entscheiden, ob schon bei  $400^\circ$  eine Reaktion des Natriums stattfindet, haben wir die Schmelze nach der Entwässerung auf ca.  $200^\circ$  abgekühlt, dann das Natrium (1 g Natrium von Kahlbaum) zugegeben und die Temperatur wieder auf  $400^\circ$  erhöht; dabei wurden nur 3 mg Wasser von dem Absorptionsgefäß *a* aufgenommen, die sicherlich von der geringen Menge Feuchtigkeit herrührte, die beim Öffnen des Apparates hineingekommen war. Das Gefäß *b* zeigte keine Zunahme, Wasserstoff enthielt also das Natrium nicht. Erst

1) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der anorgan. Chem. 1906, II, 284.

2) Diese Berichte **16**, 1854 [1833].

3) Dammer II, 2, 116 [1894].

4) II, 1. 247 [1908].

5) Diese Berichte **41**, 4116 [1908].

6) Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 697 [1902].

7) Ibid. **15**, 529 [1909].

bei 450° setzte eine Reaktion des Natriums ein und zwar lediglich unter Wasserstoffentwicklung; bei 550° verstärkte sie sich, und hierbei war auch eine kleine Zunahme von  $a$  zu konstatieren, doch rührte sie von einem gelblich-weißen Pulver her, das aus dem Apparat emporstieg, in Wasser leicht löslich und offenbar  $\text{Na}_2\text{O}$  war.

Die Lösung der Schmelze ging im Wasser ohne Gasentwicklung von statten. Berechnete man aus dem entwickelten Wasserstoff die angewandte Menge Natrium, so kam man auf eine mit der angewandten Menge Natrium sehr gut stimmende Zahl.

Zwei weitere Versuche verliefen insofern anders, als die Schmelze nach der Reaktion sich unter Wasserstoff-Entwicklung in Wasser löste. Bei ihnen blieb auch der während der Reaktion des Natriums auf die Schmelze entwickelte Wasserstoff um 10—20 % hinter dem zurück, der nach der angewandten Menge Natrium zu erwarten war. Rechnete man jedoch noch den in der wäßrigen Lösung entwickelten Wasserstoff hinzu, so wurde die Übereinstimmung bis auf ca. 1—3 %, also völlig befriedigend, hergestellt. Offenbar hatte bei diesen letzten Versuchen nur ein Teil des Natriums auf die Schmelze gewirkt, während der Rest erst bei der Auflösung der Schmelze in Wasser in Reaktion trat.

Tabelle 9.

	Angewandtes NaOH g	Bei 400° erhaltenes H <sub>2</sub> O %	Angewandtes Na g	Durch Einwerfen von Na entstand	
				H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> g
1	10.163	2.79	1.60	—	0.6265
2	9.963	2.39	0.94	—	0.3625
3	10.233	2.98	1.40	—	0.5332

## Zusammenfassung.

Ätznatron läßt sich durch Erhitzen im Goldtiegel auf 400° im trocknen Stickstoff leicht entwässern und gibt bei Erhöhung der Temperatur auf 720° keine wägbare Wassermenge mehr ab. Eine merkbare Dissoziation, entsprechend dem Vorgang  $2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , findet demnach bei diesen Temperaturen nicht statt.

Von den untersuchten Metallen wirkte allein das Gold gar nicht auf das wasserfreie, geschmolzene Ätznatron bei Ausschluß von Luft in jenem Temperaturgebiet ein. Silber und Natrium wirkten unter Wasserstoff-Entwicklung, Platin, Kupfer, Eisen, Nickel, Aluminium, Zink und Magnesium unter Wasserstoff-Entwicklung und Wasser-Abspaltung ein. Diese doppelte Reaktion läßt sich in einfachster Weise durch die Annahme erklären, daß die etwa durch die Reaktion  $\text{Me} + x\text{NaOH} = \text{Me}(\text{ONa})_x$  entstandene Metall-Natrium-

oxydverbindung mit  $\text{Na}_2\text{O}$  eine mehr oder weniger komplexe Verbindung eingeht, wodurch die Abspaltung von Wasser gemäß der Reaktion  $2\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  von statten gehen kann. Eine Prüfung der Richtigkeit dieser Auffassung wird sich auf anderem Wege ermöglichen lassen.

Man könnte auch daran denken, daß letzterer Vorgang schon durch geringe, kaum nachweisbare Oxydmengen des hereingebrachten Metalls, die ebenfalls mit  $\text{Na}_2\text{O}$  einen Komplex bilden, hervorgerufen wird, und das Metall dann auf das entstehende Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung und weiterer Oxydbildung einwirkt; unter diesen Umständen würde der entwickelte Wasserstoff gar nicht durch direkte Reaktion von Metall auf Natronlauge entstanden sein. Gegen diese Annahme als der allein maßgebenden — in gewissem Umfang kann sie wohl zutreffen —, spricht außer anderen Gründen die Beobachtung, daß bei Silber, einem der edelsten, d. h. wenig reaktionsfähigsten der untersuchten Metalle, gar kein Wasser, sondern nur Wasserstoff gefunden wurde; ferner die Tatsache, daß Natrium Wasserstoff entwickelt und letzterer kaum auf die angegebene Weise entstanden sein kann.

Die nach der Wasserstoff-Entwicklung berechnete Wertigkeit lieferte bei Natrium, Magnesium, Kupfer, Eisen, Aluminium und Zink keine besonders auffallenden Ergebnisse, ganz merkwürdige hingegen für Silber, Nickel und Platin, die einer weiteren Prüfung und Klarstellung bedürfen.

Der Goldtiegel nahm beim Erhitzen mit Ätznatron und Kupferschnitzeln auf  $700^\circ$  nicht unerhebliche Kupfermengen unter Legierungsbildung auf, die ohne Ätznatron nicht eintrat. Bei den Versuchen mit Silberschnitzeln wurden diese vergoldet, und gleichzeitig nahm das Silberrohr Gold aus dem in ihm stehenden Goldtiegel auf, eine Erscheinung, die auch regelmäßig bei den Versuchen mit Nickelschnitzeln, sonst aber niemals, beobachtet wurde.

Bei den Versuchen mit Magnesiumschnitzeln bildete sich eine Gold-Magnesium-Legierung.

Die Untersuchung wird weiter geführt. Zunächst sollen die erwähnten auffallenden Resultate von neuem bestätigt und eingehender studiert werden; sodann werden nicht metallische Elemente in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, die sich weiterhin auch auf geschmolzenes Ätzkali usw. ausdehnen soll. Es ist beabsichtigt, fortan möglichst carbonatfreies Ätznatron zu verwenden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Ende November 1909.