

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1910, Heft 5. Braunschweig 1912.
1902. Meyer, R. J. und Hauser, O., Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. — Die chemische Analyse (Sammlung Margosches), Band 14/15, Stuttgart 1912.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. Emil Fischer, Kurt Hess und Alex. Stahlschmidt: Verwandlung der Dihydrofuran-dicarbonensäure in Oxy-pyridin-carbonsäure. — Vorgetragen von Hrn. E. Fischer.
2. A. Rosenheim: Die Konstitution der Heteropolysäuren. — a) J. Felix: Über Molybdänsäure-aquate. — b) J. Jaenicke. Die Hydrate der Heteropolysäuren. — c) R. Bilecki: Über Molybdänsäure-Alkylarsinate. — Vorgetragen von Hrn. A. Rosenheim.

Der Vorsitzende:
M. Delbrück.

Der Schriftführer:
A. Bannow.

Mitteilungen.

283. M. Le Blanc und O. Weyl: Die Einwirkung einiger Elemente auf geschmolzenes Ätzkali. II¹⁾.

(Eingegangen am 25. Juni 1912.)

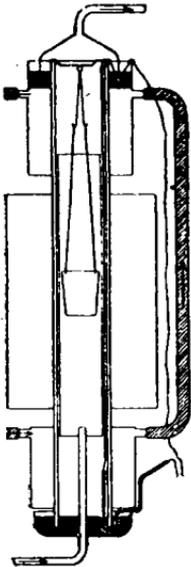
In Anknüpfung an die unten zitierte Arbeit von M. Le Blanc und L. Bergmann, welche die Einwirkung von Metallen auf geschmolzenes Ätznatron in einer Stickstoffatmosphäre behandelte, schien es uns zweckmäßig, die Untersuchung zunächst auf Ätzkali auszuweiten, um einen Vergleich dieser beiden Schmelzen anstellen zu können.

Apparatur.

Die früher beschriebene Versuchsanordnung wurde, abgesehen von einigen kleinen Verbesserungen, wie Überziehen der zur Wägung

¹⁾ Siehe B. 42, 4728 [1909]. Spezielle Einzelheiten sind in der Dissertation von O. Weyl-Leipzig 1912 zu finden.

gelangenden Chlorcalciumrohre mit einer dünnen Wachsschicht und dergleichen, beibehalten.



Der mit Gas geheizte Ofen zur Erhitzung der Schmelze wurde jedoch durch einen neuen elektrisch geheizten ersetzt (Fig. 1) und die innere Einrichtung völlig verändert. Die Berührung des Goldtiegels mit Silber, die Unzuträglichkeiten mit sich brachte, wurde ganz vermieden. Ein einseitig glasiertes Porzellanrohr von 350 mm Länge, 35 mm lichter Weite und 3 mm Wandstärke wurde im mittleren Teil auf einer Strecke von 130 mm mit Nickelheizdraht von 35 m Länge und 1 mm Dicke umwickelt, in ein genügend weites Aluminiumgehäuse gepackt und der Zwischenraum mit Magnesia und Asbestabfällen ausgefüllt. An beiden Enden war eine Wasserkühlung mittels eines Kolophonium-Schellack-Gemisches aufgekittet, derart, daß das obere Ende des Porzellanrohres um 20 mm, das untere um 15 mm hervorragte. Auf der oberen Kühlung war noch ein Blechring ebenfalls mit Kolophonium und Schellack befestigt, der mit dem Porzellanrohr zusammen eine Rinne für Quecksilber bildete. In diese Rinne tauchte als oberer Abschluß eine Glasglocke, die zur leichten

Befestigung an der Kühlung mit zwei kleinen (nicht gezeichneten) Glashäkchen versehen war; den unteren Abschluß bewirkte ein mit Quecksilber gefülltes Blechschälchen, durch dessen Mitte ein Glasröhrchen zum Einleiten von Stickstoff geführt war. Das Porzellanrohr tauchte 8–10 mm in das Quecksilber ein. Innen war das Porzellanrohr durch einen Goldzylinder von 210 mm Höhe und ca. 0.13 mm Wandstärke ausgekleidet, der die heißen Teile des Rohres vor den Ätzkalidämpfen schützte und zur Sicherheit noch einige Millimeter in die gekühlten Enden reichte. Der Zylinder schmiegte sich dem Porzellanrohr ohne Zwischenraum an, bis auf eine Einbuchtung der Länge nach für ein ganz enges Quarzglas- oder Tonröhrchen, welches das Pt-PtRh-Thermoelement enthielt. Die Lötstelle befand sich in der Mitte des Ofens. Der eine Schenkel des Elementes führte nach oben unter dem Abschlußquecksilber hindurch; der andere, nach unten gehende war zur Sicherheit gegen das untere Quecksilber isoliert, indem er ein ebenfalls mit Quecksilber gefülltes Glasröhrchen passierte, dessen Form aus der Figur ersichtlich ist.

Der Goldtiegel hatte vier 100 mm lange Aufhängekräfte aus Gold, vermittels deren er von einem Halter aus Nickeldraht getragen wurde. Er hing völlig frei, ohne den Goldzylinder zu berühren, und war gegenüber der oben erwähnten Einbuchtung im Zylinder etwas eingebault. Bei den Versuchen mit Nickeltiegel war die Verkleidung aus Nickel, die Aufhängekräfte aus Silber.

Das Kühlwasser haben wir zunächst in das untere und von dort in das obere Gefäß geleitet, um dieses durch Regulierung des Wasserzuflusses nach

Bedarf etwas wärmer halten zu können, sobald sich an den oberen Teilen des Ofens Wassertröpfchen kondensierten. Die beiden Quecksilberverschlüsse erwärmten sich niemals wesentlich, eine Verdampfung von Quecksilber kam also nicht ins Spiel. Die auf Gasdichtigkeit und Zuverlässigkeit wie früher (l. c.) ausgeführten Proben lieferten tadellose Resultate. Das Porzellanrohr und der Goldzylinder wurden nach jedem Versuch mit Wasser ausgespült und getrocknet. Die Stelle, an welcher sich stets die Lötstelle des Thermoelementes befinden sollte, war gekennzeichnet. Eine Tabelle, welche angab, welche Temperatur im Innern des Tiegels der gemessenen Temperatur entsprach, wurde wie früher aufgestellt. Die Temperaturen dürften bis ca. 5° genau sein.

Verhalten des Ätzkalis bei Temperaturen bis 670°.

Es wurden zwei Sorten Ätzkali verwendet, die nahezu gleiche Zusammensetzung hatten, die eine stammte von Merck, die andere von Kahlbaum.

Kieselsäure enthielten sie nicht in merklicher Menge. Als Mittelwert verschiedener Titrations ergaben sich 84.59% KOH und 2.89% K_2CO_3 bzw. 83.64% und 3.09%. Der Rest von 12.52% bzw. 13.27% konnte als Wasser betrachtet werden. Eine Kontrolle dafür ergab sich beim Erhitzen. Der Tiegel wurde mit Inhalt vor und nach dem Erhitzen in einem Wägegglas gewogen und auf diese Weise der Wasserverlust ermittelt. Die Versuche wurden zuerst im Goldtiegel angestellt, sodann auch einige im Nickeltiegel, da letzterer späterhin benötigt wurde. Wegen des hohen Wassergehaltes des Kalis war es unthunlich, das ziemlich rasch freiwerdende und sich in den oberen Teilen des Ofens kondensierende Wasser in ein Chlorcalciumrohr zu drängen, weil dieses zu viel Zeit beansprucht hätte. Deshalb wurde nach kurzer Erhitzungsdauer die Glasglocke einige Augenblicke entfernt und die Feuchtigkeit mit Fließpapier abgetupft. Erst nach dieser Operation wurden die Absorptionsgefäße angeschlossen und deren Zunahme beobachtet. Da es sich bei all diesen Versuchen um die Bestimmung von Wasser und Wasserstoff handelte, so passierten die den Ofen verlassenden Gase, bestehend aus Wasserdampf, Wasserstoff und Stickstoff, ein Chlorcalciumrohr A, das zur Aufnahme des Wassers diente, und wurden dann nach Verbrennung des Wasserstoffs mit glühendem Kupferoxyd durch ein Chlorcalciumrohr B geleitet. Dessen Gewichtszunahme ließ die Menge des entstehenden Wasserstoffs erkennen.

Angewendet wurden Kalimengen zwischen 7 und 10 g; der Stickstoffstrom hatte eine Geschwindigkeit von 1—2 l pro Stunde. Die Versuche zeigten, daß man stark wasserhaltigem Ätzkali durch Erhitzen auf 400° in mehreren (ca. 6) Stunden den Überschuß an Wasser entziehen und ein der Formel KOH entsprechendes Produkt erhalten kann. Der durch Erhitzen ermittelte Wassergehalt stimmte gut mit dem nach der Titration berechneten überein. Die letzten kleinen Wassermengen wurden reclit fest gehalten, so daß es ratsamer

war, zur völligen Entwässerung eine höhere Temperatur (ca. 500°) anzuwenden. Ein weiterer Verlust von Wasser war bis 670° nicht festzustellen, so daß eine Reaktion $2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ in merklicher Weise nicht eintrat. Zu höheren Temperaturen ließ sich nicht gut übergehen, da das Ätzkali dann beträchtlich zu verdampfen begann.

Der Goldtiegel wurde etwas angegriffen, in der Schmelze fand man stets kleine Goldflitterchen; das Gold konnte aber quantitativ wiedergewonnen werden. Ein chemischer Angriff war nicht zu konstatieren.

Im Gegensatz dazu wurden beim Erhitzen im Nickeltiegel bei Temperaturen von 475—568° stets 20—30 mg Nickel in mehreren Stunden gelöst, die sich als $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in der wäßrigen Auflösung der Schmelze befanden. Gleichzeitig traten ständig kleine Mengen von Wasser auf, nur wenige mg pro Stunde, wie aus der andauernden geringen Zunahme der Absorptionsgefäße *A* zu erkennen war. Eine Wasserstoffentwicklung bezw. eine Zunahme von *B* fand nicht statt.

Einwirkung von Kalium und Natrium auf Ätzkali und Ätznatron.

Nach einer Angabe im Gmelin-Kraut¹⁾ entsteht beim Erhitzen (eine genauere Temperaturangabe fehlt) von $2\text{K} + 1\text{H}_2\text{O}$ oder von $1\text{K} + 1\text{KOH}$ unter Luftabschluß Kaliumoxyd. Es würde dies der von Le Blanc und Bergmann festgestellten Einwirkung von Natrium auf Ätznatron (l. c.) entsprechen, bei der eine dem Natrium äquivalente Wasserstoffentwicklung gefunden wurde.

Versuche über die Reaktion von Kalium auf Ätznatron, sowie von Natrium auf Ätzkali liegen, abgesehen von den älteren von Williams²⁾, aus neuerer Zeit von G. F. Jaubert³⁾ vor. Dieser ließ beide Reaktionen unter einer Paraffinschicht bezw. im Vakuum vor sich gehen bei Temperaturen von 200—250° und von 350° und erhielt bei Anwendung bestimmter Mengenverhältnisse NaK-Legierungen, denen er lediglich nach dem annähernd stimmenden analytischen Befund die Formeln NaK und NaK₂ zuschrieb.

Zunächst wurde die Einwirkung von Kalium auf wasserfreies Ätzkali, das in gewohnter Weise durch Erhitzen hergestellt war, näher untersucht. Da flüssiges Alkalimetall Gold löst, mußte im Nickeltiegel gearbeitet werden. Zur Anwendung kamen ca. 6—7 g wasserfreies Ätzkali und 1—1.2 g Kalium, das zu der wasserfreien, auf 40° abgekühlten Schmelze gegeben wurde. Unter stetigem Durchleiten von Stickstoff wurde die Temperatur sodann schnell auf 525—555° gebracht und die Zunahme der Absorptionsgefäße *A* und *B*

¹⁾ Bd. II, 1, 12 [1906].

²⁾ J. 1861, 168.

³⁾ B. 41, 4116 [1908].

von Zeit zu Zeit verfolgt. *A* hatte in 4 Stunden 18 mg, bei einem zweiten Versuch in 3 Stunden 22 mg zugenommen infolge Eindringens eines weißen, nicht näher untersuchten Pulvers (Stickstoffkalium?) und von Kalium, das sich beim Abnehmen des Chlorcalciumrohres entzündete. Auch über der Schmelze waren während des Versuches blaugrüne Kaliumdämpfe bemerkbar, und auf dem Halter des Tiegels hatten sich zum Schluß zahlreiche Kaliumperlchen abgesetzt.

Eine die Versuchsfehler übersteigende Zunahme von *B* war nicht vorhanden, zum Zeichen, daß eine Wasserstoffentwicklung nicht stattfand, entgegen obiger allgemein gehaltener Angabe von Davy und entgegen dem Verhalten von Na gegenüber NaOH. Kalium wirkt also bei Temperaturen bis 555° nicht auf KOH ein.

Bei der Einwirkung von Na auf KOH (ca. 1.1 g auf 9–10 g) zeigte das Absorptionsgefäß *A* eine ähnliche Zunahme, wie vorhin aus denselben Gründen. Freies Wasser kann ja bei diesen Versuchen natürlich nicht auftreten. Im Innern des Ofens waren wiederum Metallperlchen sichtbar. Hingegen zeigte *B* eine, wenn auch kleine, so doch deutliche Zunahme, in einem nahezu 3 Stunden dauernden Versuch fast 7 mg. Bei der Einwirkung von K auf NaOH (ca. 0.7 g K auf 7–8 g NaOH) war die Zunahme von *A* geringer als zuvor, auch waren im Ofeninnern keine Kaliumperlchen mehr wahrnehmbar. *B* zeigte eine recht deutliche Zunahme, die nach mehreren Stunden noch nicht beendet war. (In einem Versuch nahezu 100 mg.)

Um diese letzten Versuchsergebnisse zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß, worauf die Versuche von Williams und Jaubert (l. c.) deuten, sich jedenfalls ein Gleichgewicht mit ziemlicher Geschwindigkeit einstellt: $K + NaOH \rightleftharpoons Na + KOH$. Über diese Gleichgewichtseinstellung lagern sich zwei andere Vorgänge, nämlich die Reaktion $Na + NaOH = Na_2O + H$ und die Verdampfung des Kaliums¹⁾; beide haben eine Verringerung und schließlich das Verschwinden der Metallphase zur Folge. Bei den Versuchen mit Na und KOH kamen auf je 1 Atom Na 5–6 Mol. KOH. Da KOH im Überschuß war, so wird man a priori vermuten können, daß die Umwandlung solange vor sich ging, bis der größte Teil des Natriums verschwunden und die äquivalente Menge K dafür aufgetreten war. Im Gleichgewicht bestand dann die Metallphase aus mehr Kalium als Natrium, die Hydroxydschmelze größtenteils aus KOH, das ja von vornherein in großem Überschuß zugegen war, und wenig NaOH. Wie wir gesehen haben, wirkte K auf KOH nicht ein; es konnte

¹⁾ Die Dampfdrucke von Na, K, Rb, Cs sind bis 400° von L. Hackspill (C. r. 154, 877 [1912]) untersucht worden. Danach ist K wesentlich flüchtiger als Na.

daher nur das durch das Kalium verdünnte Natrium auf das durch KOH stark verdünnte Ätznatron langsam unter Wasserstoffentwicklung reagieren. Der Überschuß von Kalium in der Metallphase begünstigte hingegen eine starke Verdampfung von Kalium. Beide Folgerungen sind durch die erwähnten Versuchsergebnisse bestätigt worden.

Bei den Versuchen mit K und NaOH kamen auf je 1 Atom K 7 Mol. NaOH. Wegen der verhältnismäßig großen Menge NaOH dürfte hier verhältnismäßig viel K durch die äquivalente Menge Na ersetzt worden sein, so daß die Metallphase vorzugsweise aus Na bestand. Da in der Hydroxydphase das NaOH immer noch in beträchtlichem Überschuß vorhanden war, so war die ganze Zusammensetzung des Systems günstig für die Reaktion $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$, und tatsächlich wurde in diesen Fällen eine beträchtliche Wasserstoffentwicklung festgestellt. Andererseits konnte die Verdampfung von Kalium wegen seiner geringen Konzentration in der Metallphase nur wesentlich langsamer vor sich gehen. Auch damit stimmt das Experiment überein.

Daß Gleichgewichte, wie



eine wesentliche Rolle spielen, erscheint wenig wahrscheinlich, weil eine K_2O -Bildung bei der Einwirkung von K auf KOH unter den angewandten Versuchsbedingungen überhaupt nicht erfolgte.

Einwirkung von Aluminium und Mangan auf KOH.

In der Literatur finden sich Angaben von Beketow¹⁾, nach denen bei der Reduktion von KOH durch Aluminium freies Kalium gewonnen werden kann, jedoch nur die Hälfte der Gesamtmenge, während die andere Hälfte als Aluminat gebunden bleibt. Die Temperatur scheint helle Rotglut gewesen zu sein. Weiter berichtet St. Claire Deville²⁾, daß Aluminium auf KOH von starker Rotgluthitze ab einwirke. Nach einer Angabe im Gmelin-Kraut³⁾ schließlich wirkt völlig entwässertes KOH und NaOH bei Rotglut nicht auf Aluminium ein; letzteres behält in der geschmolzenen Masse seinen Metallglanz. Über Mangan konnten keine Angaben gefunden werden.

Die Versuche wurden bei allen Metallen, wie hier nochmals hervorgehoben sei, stets in der Weise ausgeführt, daß wasserfreies KOH hergestellt, die Temperatur genügend stark erniedrigt und das zu untersuchende Metall möglichst schnell in den das Ätzkali enthaltenden Tiegel gebracht wurde. Bei der

¹⁾ B. 21, 425 (Referat) [1888]; J. 1865, 161. ²⁾ J. 1857, 153.

³⁾ Bd. II, 2, 579 [1906].

Öffnung des Ofens nahm das Ätzkali regelmäßig einige mg Wasser auf, was in Rücksicht gezogen wurde. Die Temperatur wurde dann wieder erhöht, und die vorgeschalteten Absorptionsgefäße wurden von Zeit zu Zeit gewogen. Das Gewicht des Tiegels allein, sowie von Schmelze und Tiegel wurde vor und nach der Reaktion ermittelt; bei etwaiger Differenz wurde die Schmelze auf das zur Untersuchung dienende Metall quantitativ analysiert.

Die Metalle wurden so rein wie möglich bezogen und, falls überhaupt ein Angriff erfolgte, entweder selbst quantitativ analysiert oder ihre gelöste Menge quantitativ bestimmt und identifiziert. Der Reingehalt war stets hoch und völlig genügend.

Im vorliegenden Falle wurden 0.3325 g Al mit ca. 3.5 qcm Oberfläche mit wasserfreiem KOH in einem Nickeltiegel auf 550° und 0.3836 g Al mit wasserfreiem KOH in einem Goldtiegel auf 500° mehrere Stunden lang erhitzt. Eine Entwicklung von Wasser oder Wasserstoff konnte in merkbaren Mengen nicht konstatiert und das Aluminium mit einem Verlust von weniger als 1 mg wiedergewonnen werden.

Um den Einwand zu entkräften, daß eine dünne Schicht von Oxyd das Aluminium vor weiterem Angriffe schützte, wurde nachgewiesen, daß, wenn man KOH an der Luft unter Rotgluthitze hält und etwas Aluminiumoxyd hinzutut, sich letzteres schnell völlig auflöst.

Die analog ausgeführten Versuche mit Stücken von geschmolzenem Mangan von ca. 1 qcm Oberfläche ergaben bei Temperaturen von 662° auch kein Wasser und keinen Wasserstoff. Nur wenige mg von Mangan gingen während mehrerer Stunden in die Schmelze und kamen beim Auflösen der Schmelze in Wasser als flockiger, dunkelbrauner Niederschlag zum Vorschein.

Einwirkung von Chrom, Molybdän und Wolfram auf Ätzkali.

Über die Angreifbarkeit der genannten drei Metalle durch KOH liegen nur kurze Angaben vor. Dammer¹⁾ berichtet, daß sich Chrom nach Wöhler leicht oxydiere, wenn es mit KOH an der Luft erhitzt werde, und daß Molybdän nach Berzelius²⁾ in schmelzendem Kali löslich sei (ob bei oder ohne Luftzutritt ist nicht gesagt); ebenso unbestimmt ist die Angabe bei Wolfram³⁾, das sich langsam lösen soll.

Angewandt wurden Chromium metallicum fusum von Merck mit einem Gehalt von 98.36 % Chrom, Molybdän von Th. Schuchardt, das nach Moissan hergestellt war, mit 97.68 % Molybdän und zwei Sorten von Wolfram, pulverförmiges von Kahlbaum und Wolframium

1) Handb. d. anorg. Chem., Bd. III, 525.

2) ibid. III, 590.

3) ibid. III, 633.

metallicum nach Moissan von Th. Schuchardt. Bei letzteren Versuchen wurden die gelösten Wolframmengen analytisch festgestellt.

Die Versuche wurden gewöhnlich mit 0.4—0.9 g Metall mit ca. 1—2 qcm Oberfläche bei 660° im Goldtiegel angestellt. Wasserbildung konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, hingegen trat stets eine geringe Wasserstoffentwicklung ein, indem Gefäß *B* pro Stunde eine Zunahme von wenigen mg zeigte. Nur bei einem Versuch mit über 0.7 g Wolframpulver war die Gewichtszunahme stärker (in 1½ Stunden 28 mg). Jeder Versuch dauerte mehrere Stunden. Mit der Zeit verringerte sich wohl die Wasserstoffentwicklung, sie hörte aber nicht auf. Die Schmelzen wurden auf ihren Metallgehalt analysiert, Chrom war in der gelblich gefärbten Schmelze fast stets als Chromat, einmal teilweise auch in der Chromiform enthalten, das Molybdän als Molybdat (nur einmal war eine schwach blaue Färbung der wäßrigen Alkalilösung bemerkbar), das Wolfram als Wolframat.

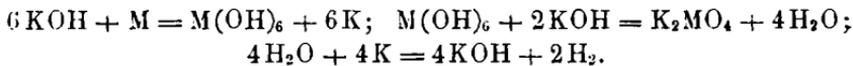
Interessant war, daß sich bei Molybdän und Wolfram stets reichliches Auftreten von freiem Kalium feststellen ließ; bei Chrom wurde nur bei einem Versuch etwas Kalium gefunden, bei einem zweiten, der in Hinblick auf diesen Punkt unternommen war, konnte kein Kalium gefunden werden.

Das Vorhandensein von Kalium ließ sich folgendermaßen nachweisen. Der nach Beendigung des Versuches bis zum Ausbleiben einer alkalischen Reaktion gut ausgewaschene Goldtiegel wurde im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen; sodann geglüht, wiederum ausgewaschen und gewogen. War das Gewicht das gleiche wie vorher, so zeigte auch das letzte Waschwasser keine alkalische Reaktion. Trat jedoch eine Gewichtsabnahme ein, so reagierte das Waschwasser alkalisch, und aus ihm konnte durch Eindampfen mit etwas Schwefelsäure schwefelsaures Kalium erhalten und gewogen werden.

Das entstandene Kalium legiert sich, wie aus diesen Beobachtungen hervorgeht, mit dem Goldtiegel und kann nur sehr schwer quantitativ aus ihm wieder entfernt werden. Das graugrüne Aussehen des Tiegellinnern war ein fast untrügliches Kennzeichen für die Bildung der Legierung. In einem Falle, bei dem eine geringe Menge (3.8 mg) freies Kalium im Tiegel auf die soeben geschilderte Weise nachgewiesen wurde, war vorher die Schmelze in Wasser gelöst und die aufsteigenden kleinen Gasbläschen gesammelt worden. Sie machten 0.3 ccm aus und enthielten weniger als 0.1 ccm an Wasserstoff, entsprechend weniger als 0.2 mg Kalium. Es kann dieser Versuch als Beweis dafür angesehen werden, daß das Kalium nahezu völlig der Schmelze durch den Tiegel entzogen wird. Natürlich ist zu berück-

sichtigen, daß ein Teil des entstandenen Kaliums durch Verdampfen und beim ersten Auswaschen verloren geht, es kann sich demnach nur um einen qualitativen Nachweis handeln, der sich aber als recht empfindlich erwies. Zuviel Kalium durfte sich bei der Reaktion nicht bilden, da sonst der Tiegel zerstört wurde, was auch mitunter vorkam. Es erwies sich deshalb als zweckmäßig, in zweifelhaften Fällen Vorversuche im Nickeltiegel zu machen, oder nur kleine Metallmengen anzuwenden.

Wie hat man sich nun die Reaktion dieser Metalle auf KOH vorzustellen; bei der sowohl K wie auch H frei wird? Soll man annehmen, daß ein Teil des Metalles K, ein anderer H freimacht? Man wird eher geneigt sein, beide Phänomene in einen inneren Zusammenhang zu bringen. Berücksichtigt man, daß selbst metallisches Kalium aus dem Ätzkali den Wasserstoff nicht frei macht, so möchte man es diesen Metallen erst recht nicht zutrauen, und es erscheint, da die Metalle fast stets als Chromate, Wolframate bzw. Molybdate in der Schmelze vorhanden waren, nachstehendes Reaktionsschema am plausibelsten:



2 Atome K und 4 Atome H würde danach jedes Metallatom freimachen. An Kalium konnte natürlich die zu erwartende Menge nicht gefunden werden, da die Methode nicht für quantitative Bestimmungen geeignet war; 0.8—0.85 Atome auf 1 in Lösung gegangenes Metallatom wurden bei Wolfram und Molybdän gefunden. Beim Wasserstoff hätte man auf gute Übereinstimmung hoffen können, man bekam jedoch bei einzelnen Versuchen nur 2.5—3.5 Atome auf 1 Metallatom. Woher kann diese Differenz rühren? Einmal ist zu berücksichtigen, daß überhaupt insgesamt nur Wassermengen zwischen 7 und 25 mg, entsprechend noch nicht 3 mg Wasserstoff in maximo, gewogen wurden, nicht unerhebliche Versuchsfehler also in Betracht kommen können. Sodann kann ja aber neben dieser Reaktion noch eine andere einherlaufen, bei der das Metall unter geringerer oder gar keiner Wasserstoff-Entwicklung in Reaktion tritt. Auf S. 2303 wurde schon bei Besprechung des Nickeltiegels darauf hingewiesen, daß dieses Metall in der wäßrigen Lösung als Nickeloxydhydrat auftrat, ohne daß eine Wasserstoffentwicklung im elektrischen Ofen wahrzunehmen war. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei anderen Metallen gemacht, wie wir späterhin sehen werden. Man hatte den Eindruck, als ob in der Schmelze ein Oxydationsmittel vorhanden war, welches den Angriff ohne H-Entwicklung bewirkte. Es lag nahe, an Kaliumsuperoxyd zu denken, das sich vielleicht bei der Darstellung des KOH und

beim Eindampfen bei hoher Temperatur in geringen Mengen gebildet haben könnte, zumal es bekannt ist, daß Ätzkalischmelzen gute Sauerstoffüberträger sind¹⁾. Versuche, in der wäßrigen Lösung des verwendeten KOH Wasserstoffsuperoxyd oder ein anderes Oxydationsmittel nachzuweisen, schlugen fehl. Wenn nun auch zunächst dahingestellt bleiben muß, in welcher Weise der Angriff des Metalls ohne Wasserstoffbildung erfolgt, so würde doch bei den obigen drei Metallen durch das Nebenherlaufen einer solchen Reaktion die zu geringe Wasserstoffmenge erklärt werden.

Insgesamt wird man es als recht wahrscheinlich erachten dürfen, daß das oben gegebene Reaktionsschema wenigstens für den größten Teil des in Aktion getretenen Metalls gültig ist.

Einwirkung von Kohle auf Ätzkali.

Schon seit langer Zeit ist bekannt, daß sich Kalium durch Reduktion verschiedener Kaliumverbindungen durch Kohle bei hoher Temperatur gewinnen läßt. Meistens wählte man hierzu Ätzkali oder Pottasche. Die Menge des entstehenden Wasserstoffs ist nicht bestimmt worden, und es wäre die Bestimmung auch ohne Bedeutung gewesen, so lange man nicht mit einem großen Überschuß von Ätzkali arbeitete, da sich sonst der Einwirkung der Kohle auf KOH die auf K_2CO_3 überlagerte; denn nach älteren Angaben²⁾ verwandelt sich KOH beim Glühen mit Kohle unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen in Carbonat. Da unser Ätzkali etwas Carbonat enthielt und dies zudem während der Reaktion entstand, so war für uns die Angabe von Berthelot³⁾ von Interesse, daß beim Schmelzen von K_2CO_3 mit Kohle neben Kalium Kohlenoxyd entstände.

Nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Kohlenarten, die nach der Analyse vermutlich einen kleinen Gehalt an Kohlenwasserstoffen hatten, und die wir hier nicht in extenso aufführen, stellten wir uns durch Reduktion von CO_2 vermittels Natrium eine kohlenwasserstofffreie Kohle her, die bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte: 93.04% C, 2.21% H_2O , 4.07% Rückstand. Letzterer rührte wohl von der Glasröhre her, in der die Reduktion ausgeführt wurde. Die Kohle war außerordentlich voluminös. Von dieser Kohle wurden 0.0740 g mit 0.0688 g C zu ca. 11 g wasserfreiem Ätzkali im Goldtiegel gesetzt und dann die Temperatur auf 650–660° gesteigert. Die Zunahme des Absorptionsgefäßes B zeigt nachstehende Tabelle:

¹⁾ Le Blanc und Brode, Z. El. Ch. 8, 820 [1902].

²⁾ Gmelin-Kraut, II, 1, 16 [1906].

³⁾ J. 1883, 335.

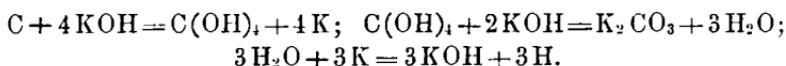
Erhitzungsdauer	Zunahme von <i>B</i> .
Nach 2 Stunden bei 653°	60.8 mg
» 1½ » » 660°	22.7 »
» 1 Stunde » 660°	13.9 »
» 1 » » 660°	11.8 »

Sodann wurde erkalten gelassen und während 15—20 Minuten noch Stickstoff durchgeleitet. Die letzte Zunahme von 11.8 mg enthält auch die Wassermenge, welche während des Abkühlungsvorganges in das Absorptionsgefäß übergeführt wurde. Es wäre besser gewesen, anstatt 15—20 Minuten die doppelte Zeit noch Stickstoff durchzuleiten, damit man mit Sicherheit allen entwickelten H in dem Absorptionsgefäß als H₂O erhielt. Doch kann ein etwaiger Fehler für das Gesamtergebnis nicht in Betracht kommen.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, und durch Verbrennungsanalyse bestimmt, daß noch 13.2 mg C im Rückstande waren. Der Goldtiegel war stark kaliumhaltig, 73.3 mg Kalium konnten auf die früher beschriebene Weise nachgewiesen werden. Durch Reaktion von 55.6 mg Kohlenstoff waren demnach 73.3 mg K und 109.2 mg H₂O aus Wasserstoff entstanden. Das macht auf 1 Atom C 2.62 H-Atome und 0.40 K-Atome.

Bei zweien der oben angedeuteten Versuche mit anderen Kohlenarten waren je 2.7 H-Atome und 0.49 bzw. 0.62 K-Atome für 1 C-Atom gefunden worden.

Bei der Deutung der Versuche werden wir die bei Chrom, Molybdän und Wolfram vorgebrachten Argumente berücksichtigen und nachstehendes Reaktionsschema als wahrscheinlich erachten können:



Danach hätte man für jedes C-Atom 3 H-Atome und 1 K-Atom erhalten müssen, also Zahlen, die nicht zu weit von den gefundenen abliegen, wenn man die näheren Umstände in Betracht zieht.

Um darüber Aufklärung zu erlangen, ob nicht ein Teil der Kohle auf Carbonat unter CO-Bildung reagierte, hatten wir bei einem Versuch mit Zuckerkohle hinter dem Chlorcalciumrohr *B* noch einen Kaliapparat und ein Chlorcalciumrohr angeschlossen, die jedoch keine Gewichtsänderung zeigten. Dieser Versuch kann gleichzeitig als Beweis dafür dienen, daß auch keine in Betracht kommenden Mengen flüchtiger Kohlenwasserstoffe mit dem Stickstoffstrom fortgeführt wurden. Allerdings bleibt noch die Möglichkeit bestehen, daß sich etwas Kohlenoxydkalium in den kälteren Teilen des Ofens gebildet hat.

Noch auf einen Punkt sei hingewiesen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hielt sich stets bei 660° in mäßigen Grenzen; sie war jedoch

bei der aus CO_2 hergestellten Kohle, trotzdem diese erheblich voluminöser war, deutlich geringer als bei Zuckerkohle. Es machte sich hier der Unterschied zweier Kohlensorten geltend, die auf verschiedene Weise gewonnen waren.

Wenn nun schon 2 noch als amorph anzusprechende Kohlensorten ein so verschiedenes Verhalten zeigen, wie vielmehr ist dies bei amorpher Kohle und Graphit zu erwarten. Markusson und Meyerheim¹⁾ haben bereits neuerdings versucht, amorphe Kohle und Graphit dadurch von einander zu trennen, daß sie die zu untersuchenden Präparate mit KOH an der Luft schmolzen. Beim Arbeiten in einem indifferenten Gase dürfte die Methode aussichtsreicher erscheinen, eventuell unter Variierung der Temperatur und Heranziehung von Ätznatron, und vielleicht die Entscheidung der Frage gestatten, ob ein scharfer Unterschied zwischen Graphit und Kohle vorhanden ist oder ein allmählicher Übergang stattfindet²⁾.

Einwirkung von Magnesium auf Ätzkali.

Über diese Reaktion findet sich die Angabe³⁾, daß sie nach der Gleichung $\text{KOH} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{K} + \text{H}$ verläuft. Genauere Temperaturangaben liegen nicht vor.

Das angewandte Magnesiumblech enthielt 99.10% Mg , berechnet aus der Menge des in verdünnter Salzsäure entwickelten Wasserstoffs. Der Rest ist vermutlich wesentlich MgO .

Verschiedene Vorversuche im Nickeltiegel zeigten, daß schon bei der Schmelztemperatur des Ätzkalis die Reaktion unter Wasserstoff- und Kaliumbildung eintrat. Der Nickeltiegel wurde bei allen Versuchen zerstört, da die Temperatur über 500° getrieben wurde und nach Voß⁴⁾ der Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Nickel-Magnesium-Legierung schon bei ca. 512° liegt, was zu spät bemerkt wurde. Es wurde dann schließlich ein Versuch im Goldtiegel gemacht unter Verwendung von 99 mg Magnesium, die bei 280° zu 8–9 g entwässertem Kali gegeben wurden. Die Temperatur wurde langsam auf 420° gesteigert und dort 1 Stunde 35 Minuten gehalten, worauf weiter auf 465° erhitzt wurde. In der ersten Stunde zeigte hier das Absorptionsgefäß B noch 2.6 mg Zunahme, in der zweiten nur noch 0.3 mg, insgesamt von Beginn des Versuchs an 34.7 mg. Der Versuch wurde abgebrochen und die Schmelze, die das weiße Magnesium-

¹⁾ Ch. Z. **35**, 461 [1911].

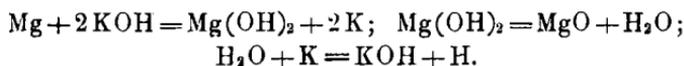
²⁾ Hr. Dr. Falcke ist mit derartigen Versuchen im hiesigen Institut beschäftigt.

³⁾ Dammer, Handb. d. anorg. Chem. II, 2, 4 [1906].

⁴⁾ Z. a. Ch. **57**, 64 [1907].

oxyd als Bodenkörper enthielt, in Wasser gelöst. Magnesiummetall war nicht mehr nachweisbar; nach Ansäuern und Filtration von dem Goldpulver wurde im Filtrat das Magnesium quantitativ bestimmt und statt der erwarteten 98.2 mg in befriedigender Übereinstimmung 97.5 mg gefunden. Der Goldtiegel hatte den Versuch ausgehalten, war allerdings für andere Zwecke unbrauchbar geworden. Innen war er graugrün, und selbst außen waren derartige Flecke zu sehen. Es konnten aus ihm 131.5 mg Kalium gewonnen werden. Wasser war bei der Reaktion, wie zu erwarten, nicht gebildet worden; an Wasser aus Wasserstoff wurden 34.7 mg gefunden. Auf 1 Atom Magnesium kamen demnach 0.96 Atome H und 0.83 Atome K.

Als Reaktionsschema werden wir entsprechend den früheren Überlegungen folgendes aufstellen:



Für jedes Mg-Atom waren danach 1 H- und 1 K-Atom zu erwarten. Sogar von letzterem wurden experimentell 83% gefunden, wohl weil bei der verhältnismäßig niedrigen Versuchstemperatur diesmal nur wenig verdampfen konnte. MgO darf nach obigem Schema nicht von KOH unter Wasserabspaltung angegriffen werden, weil sonst die Menge freien Kaliums zugunsten der Wasserstoffmenge vermindert würde. Trotzdem Versuche von Winkler (l. c.) und auch der Befund von ungelöstem MgO in der Schmelze für die Richtigkeit dieser Annahme sprachen, wurde noch in einem besonderen Versuch MgO aus Carbonat durch Erhitzen hergestellt, mit schmelzendem KOH behandelt und konstatiert, daß keine Wasserbildung stattfand.

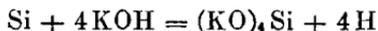
Einwirkung von Silicium auf Ätzkali.

In den Handbüchern der anorganischen Chemie findet man die Angabe, daß amorphes Silicium mit Alkalihydroxyden unter H-Entwicklung bei hohen Temperaturen lebhaft verpufft und mit Kaliumcarbonat unter Ausscheidung von CO und von C reagiert. Krystallisiertes Silicium verhält sich ähnlich. Das von uns gebrauchte krystallisierte Material stammte von Kahlbaum und erwies sich bei der Auflösung in Natronlauge, berechnet nach der entwickelten Wasserstoffmenge, als 99.3-prozentig.

Der erste Versuch, der mit 589 mg Si und 5–7 g KOH im Goldtiegel angestellt wurde, zeigte, daß eine Reaktion schon bei 400° stürmisch eintrat und viel Wasserstoff entwich. Nach dem Erkalten sah man, daß die Schmelze ganz verspritzt und der ganze Goldtiegel graugrün und so brüchig geworden war, daß er beim Ausspülen mit Wasser in mehrere Stücke zerfiel. Beim Glühen wurden

die Stücke wieder goldgelb und biegsam. Wir erwähnen diesen Versuch deshalb, weil aus dem Aussehen des Tiegels mit erheblicher Sicherheit auf das Auftreten von freiem Kalium geschlossen werden kann, das bei den späteren Versuchen nie mehr beobachtet worden ist. Letztere wurden aber auch zur Schonung des Goldtiegels stets mit erheblich geringeren Mengen Silicium angestellt: mit 20 bezw. 61 bezw. 114 mg auf 8—11 g entwässertes KOH. Während bei den ersten beiden Versuchen die Temperatur bis über 500° gesteigert wurde, erreichte sie beim dritten Versuch nicht ganz 400°, damit die Reaktion in mäßigem Tempo verlief. An Wasserstoff wurden gefunden 2.3 bezw. 3.4 bezw. 3.3 Atome H auf 1 Atom Si. Das Silicium wirkte stets quantitativ ein, die gefundene Kieselsäuremenge stimmte mit der aus dem angewandten Silicium berechneten gut überein. Zwei Versuche im Nickeltiegel ergaben auf ein in Reaktion getretenes Siliciumatom 2.9 bezw. 3.3 Atome H.

Die Analogie zwischen Kohlenstoff und Silicium tritt hier nicht zutage. Letzteres reagiert in anderer Weise, da nur Wasserstoff, niemals Kalium zu konstatieren war, wenigstens solange ein verhältnismäßig großer Überschuß von KOH angewandt wurde. Merkwürdig sind auch die schwankenden Mengen Wasserstoff, die mehr als 3.3 Äquivalente nicht erreichten; eine glatte, einem vierwertigen Element entsprechende Reaktion, an die man zunächst denken könnte:



tritt offenbar nicht ein. Ein klares Bild über die Einzelheiten der Reaktion läßt sich nicht gewinnen.

Einwirkung von Nickel, Kobalt und Eisen auf Ätzkali.

In der Literatur¹⁾ findet man die Angabe, daß Eisen aus KOH beim Erhitzen auf Weißglut Kalium (oder Kaliumoxyd) und Wasserstoff freimacht. Nickel soll nach Dittmar²⁾ gegen schmelzende Alkalien in einer indifferenten Atmosphäre beständig sein. Über Kobalt findet sich keine Bemerkung.

Vom Nickel ist bereits auf S. 2303 erwähnt, daß es angegriffen wird und beim Auflösen der Schmelze in Wasser in Form des grünen Hydroxyds erscheint. Zwei Versuche mit je ca. 1 g 100-prozentiger Nickelgranalien von ca. 2 qcm Oberfläche im Goldtiegel bestätigten die Beobachtungen mit dem Nickeltiegel. 23—25 mg traten bei den Versuchen in Aktion, eine Wasserstoffentwicklung war nicht zu konstatieren; ob hier Spuren von Wasser auftraten, wie beim Nickel-

¹⁾ Gmelin-Kraut, II, 1, 3 [1906].

²⁾ J. 1884, 1729 und Fr. 24, 76 [1885].

tiegel, war nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. Zwei Versuche mit 0.5 bzw. 1.0 g Kobalt von 1.2—2.5 qcm Oberfläche, das aber 3 % Nickel enthielt, zeigten ein völlig analoges Ergebnis. Beim Auflösen der Schmelze konnten 15.6 bzw. 15.0 mg Kobalt in Form von Hydroxyd nachgewiesen werden, ohne daß eine Wasserstoff- oder Wasserentwicklung zu verzeichnen gewesen wäre.

Auch die vier Eisenversuche mit Ferrum metall. in lam. von Merck, das praktisch oxydfrei war, mit ca. 10 qcm Oberfläche ergaben dasselbe Bild, so daß sich nähere Angaben erübrigen. Erwähnt sei nur, daß das gebildete Eisenoxyd das angegriffene Metall als Rost bedeckte und leicht entfernt werden konnte. Nach seiner Auflösung in verdünnter HCl gab die Lösung keine Reaktion auf zweiwertiges Eisen. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 666°. Beim Eisen wurde besonders darauf geachtet, ob Kaliummetall aufträte. Es konnte keins nachgewiesen werden. Bei Co und Ni wurde noch nicht auf das Auftreten von K besonders geachtet, da diese Versuche zeitlich zurückliegen; doch ist bei den Versuchen mit dem Nickeltiegel niemals eine Erscheinung beobachtet worden, die auf die Bildung freien Kaliums infolge der Einwirkung von Nickel auf KOH hindeutete. Die Analogie der drei Metalle kann also auch in Bezug auf diesen Punkt als höchstwahrscheinlich erachtet werden.

Der Angriff dieser Metalle ohne Wasserstoffentwicklung ließ den allerdings nicht wahrscheinlichen Gedanken aufkommen, ob nicht etwa der Stickstoff bei der angewandten Temperatur unter dem Einfluß des Alkalis in Reaktion träte. Bildete er z. B. mit Nickel die Verbindung Ni_3N_2 , so könnte diese entweder mit der Kalischmelze reagieren nach dem Schema:



oder beim Auflösen in Wasser unter Ammoniakentwicklung zerfallen. Es wurde deshalb zum Schluß noch eine Schmelze im Nickeltiegel bei reichlich 660° im Stickstoffstrom vorgenommen, die nach Entwässerung mehrere Stunden dauerte, und verdünnte Schwefelsäure dabei vorgeschaltet. Nach Beendigung des Versuches wurden letztere und die Schmelze mit Tiegel auf Ammoniak geprüft. Mit Sicherheit konnte es nicht nachgewiesen werden, möglicherweise waren Spuren vorhanden. —

Vergleichen wir das Verhalten von wasserfreiem NaOH und KOH, soweit es die vorliegenden Daten gestatten, so zeigen sich wesentliche Verschiedenheiten.

Na wirkt auf NaOH schon bei 450° ein unter äquivalenter H-Entwicklung, und Na_2O -Bildung, K ist noch bei 555° ohne Ein-

wirkung auf KOH. Mg wirkt auf NaOH bei 400° lebhaft ein unter äquivalenter H-Entwicklung und Bildung von etwas Wasser, auf KOH bei gleicher Temperatur unter H-Entwicklung (1 Äquivalent) und Bildung von Kalium (wahrscheinlich auch 1 Äquivalent). Fe und Ni geben in NaOH bei etwa 700° Wasserstoff und Wasser und werden stark angegriffen. Die Wasserstoffmengen beim Nickel sind sehr gering, beim Eisen wahrscheinlich äquivalent den in Reaktion getretenen 2- und 3-wertigen Metallmengen. Beide Metalle werden von KOH bei 667° nur wenig angegriffen, ohne daß Wasser (bei Nickel vielleicht Spuren von Wasser) oder Wasserstoff in merkbaren Mengen auftritt. Al endlich wirkt bei 500° mäßig auf NaOH ein unter Wasserbildung und dreiwertigem Aluminium entsprechender H-Entwicklung. Mit KOH ist bei 550° noch keine Reaktion zu verzeichnen.

Zusammenfassung.

KOH konnte durch Erhitzen auf 400° wasserfrei erhalten werden; bei 660° trat noch keine erhebliche Dissoziation in K_2O und H_2O ein, wohl aber schon deutliche Verdampfung.

Bei den angewandten Temperaturen (550° bzw. 660°) zeigten in Stickstoffatmosphäre Au, Al, Mn und K keine bzw. minimale Einwirkung auf KOH. Fe, Co, Ni wurden merkbar angegriffen, ohne daß jedoch Wasser, Wasserstoff oder Kalium nachzuweisen war. Bei Cr, Mo und W war die Reaktion ebenfalls mäßig, es entstand jedoch freies K und H. Ähnlich, aber lebhafter, verlief die Reaktion bei C und bei Mg. Recht stürmisch wirkte Si schon bei 400°, bei Anwendung verhältnismäßig geringer Mengen lediglich unter H-Entwicklung. Die Versuche mit C und Mg, sowie mit Cr, Mo, W gestatteten, begründete Mutmaßungen bezüglich des Reaktionsvorganges aufzustellen.

Bei der Einwirkung von K auf NaOH und von Na auf KOH stellt sich wahrscheinlich ein Gleichgewicht her: $Na + KOH \rightleftharpoons K + NaOH$; darüber lagert sich die Reaktion: $Na + NaOH = H + Na_2O$ und die Verdampfung des Kaliums. Das Vorwiegen des einen oder anderen Vorganges ist von dem Mengenverhältnis der im Gleichgewicht stehenden Stoffe abhängig.

Leipzig, Physikal.-chem. Institut d. Universität, Ende Juni 1912.