

der Wirkung der glühenden Wand, dadurch hervorgerufen, daß sie keine so starke Wirkung auf das Gas haben kann, wenn dieses größtenteils durch die kälteren Capillaren strömt. Bei dem grobmaschigen Kupfer-Drahtnetz und der dünnen feinen Platin-Folie wurde das Gas wahrscheinlich weniger stark von der glühenden Wandung abgehalten.

Der Erfolg des warmkalten Rohres gegenüber den Kompressionsversuchen beruht auf der katalytischen Wirkung der glühenden Wand; ihrer hohen Temperatur und der damit verbundenen geringen Adsorption verdankt man offenbar, daß das gebildete Wasserstoffsperoxyd nicht sofort reduziert wird, wie man es bei den Versuchen im Abschnitt I annehmen muß, außer bei großem Wasserstoff-Überschuß.

Insgesamt spielen sich die folgenden Vorgänge ab: Ein großer Teil des Wasserstoffs verbrennt nach trimolekularer Reaktion zu Wasser, wie bei der adiabatischen Kompression, daneben bildet sich unter der katalytischen Wirkung der glühenden Wand Wasserstoffsperoxyd. Von diesem kann sich bei geeigneten Bedingungen ein Teil durch die rasche Abkühlung retten, ein anderer, um so größer, je mehr Wasserstoff das Versuchsgas enthält, wird reduziert, und ein dritter Teil zerfällt möglicherweise in Wasser und Sauerstoff.

Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Nernst möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine rege Anteilnahme meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

126. Niels Bjerrum und László Zechmeister: Beurteilung und Entwässerung des Methylalkohols mit Hilfe von Magnesium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Tierärztl. u. Landwirtschl. Hochschule in Kopenhagen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1923.)

Bei der Behandlung von gewissen wasserempfindlichen Substanzen mit absol. Methylalkohol vermißten wir ein einfaches Verfahren zum raschen Nachweis von kleinen Wassermengen, z. B. von einigen Promillen, in dem Alkohol. Die Beurteilung von zahlreichen »absoluten« Methylalkohol-Proben durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes wäre nämlich viel zu umständlich wegen der bedeutenden Hygroskopizität.

Dagegen ließ sich eine geeignete Methode auf das Verhalten des Methylalkohols gegen metallisches Magnesium gründen. Blankes Magnesium, das sich gegen höhere Alkohole sehr träge verhält, reagiert nach E. Szarvasy¹⁾ mit absol. Methylalkohol lebhaft, schon bei Zimmertemperatur; ist eine genügende Menge Magnesium in Lösung gegangen, so scheidet sich ein wohlkristallisiertes Methylat aus: $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 3 \text{CH}_3\text{OH}$. Wir finden, daß diese Umsetzung auch in Gegenwart von etwas Wasser stattfindet (bis zu 0.6—1% H_2O , je nach der Güte des Magnesiums), und daß die Geschwindigkeit der Gasentbindung in hohem Grade von dem Wasser-Gehalt abhängig ist. Letzterer gibt sich auch in dem Aussehen der Flüssigkeit kund, indem eine entsprechende Menge Magnesium als Hydroxyd ausfällt. Man beobachtet also:

¹⁾ B. 30, 806 [1897]; vergl. auch Tissier und Grignard, C. r. 132, 835 [1901]; C. Liebermann, B. 39, 2078 [1906].

Keine Gasentwicklung, keine Fällung: bei einem Wasser-Gehalt in der Nähe von 1% und darüber; lebhaft Gasentwicklung und Fällung: in Gegenwart von wenigen Promillen Wasser und stürmische Gasabgabe; geringe oder keine Fällung: wenn der Wasser-Gehalt unter 0.1% ist.

Zur Orientierung über den Wasser-Gehalt ist bei 99.0—99.9-proz. Alkoholen die Beobachtung der Gasentwicklung vorzuziehen, dagegen ergibt in Gegenwart von nur 0.1—1% Wasser die Menge des gefällten Magnesiumhydroxyds den besten Aufschluß.

Zwecks einer vorläufigen Probe übergießt man $\frac{1}{2}$ g frisch geschmirgeltes Magnesium-Band mit 10 ccm Methylalkohol im Reagensglas, das, durch Chlorcalcium geschützt, ruhig stehen bleibt. Beurteilung nach 10 Min.:

- a) heftige Gasentwicklung, Flüssigkeit wegen Gasbläschen undurchsichtig, weiß erscheinend (schwarzer Hintergrund, Seitenlicht, 1 m Abstand), zuweilen kommen auch erbsengroße Blasen: 0.0—0.1% Wasser;
- b) lebhaft Gasabgabe, der Alkohol größtenteils undurchsichtig: 0.2—0.4% H_2O ;
- c) Wasserstoff-Entwicklung spärlich, Alkohol durchsichtig: 0.6—1.0% H_2O ;
- d) die Gasbläschen sind (fast) zählbar: mehr als 1% H_2O .

Innerhalb weiterer 10 Min. kocht ein Alkohol mit 0—0.1% Wasser über, mit 0.2% Wasser erst $\frac{1}{2}$ Stde. später.

Eine genauere Bestimmung der Gasentbindungs-Geschwindigkeit wird ebenfalls im Reagensglas-Versuch ausgeführt, nämlich durch Ermittlung der zur Abgabe von 5, 10 bzw. 20 ccm Gas erforderlichen Zeit, mit Hilfe der untenstehenden empirischen Tabelle.

Um sehr wasserarme Alkohole auf Grund der Größe der Fällung beurteilen zu können, löst man 0.05 g Magnesium in 10 ccm auf und läßt das Reagensglas mit Chlorcalcium-Rohr über Nacht stehen.

Schließlich kann man für feine physikalisch-chemische Messungen etwas Magnesium in dem zu untersuchenden Alkohol lösen und die Leitfähigkeit der Methylat-Lösung messen, welche schon durch verschwindend kleine Spuren von Feuchtigkeit merkbar herabgesetzt wird.

Auch zur Darstellung von absolutem Methylalkohol ist das Magnesium sehr geeignet. Infolge seines kleineren Verbindungsgewichtes und niedrigeren Preises stellt es sich hierzu billiger, als das von L. W. Winkler²⁾ empfohlene und mit Erfolg angewandte Calcium. Der besondere Vorteil des Magnesiums gegenüber dem Calcium besteht aber darin, daß es den Alkohol nicht mit Ammoniak infiziert. Natürlich werden etwa im Methylalkohol vorhandene Spuren von Ammoniak nicht entfernt, so daß man auch dieses Verfahren mit der Anwendung von Weinsäure³⁾ oder dergl. kombinieren muß, wenn — z. B. für Leitfähigkeitsmessungen — ein völlig ammoniak-freier Alkohol gewünscht wird.

Die Brauchbarkeit des Magnesiums bleibt allerdings — im Gegensatz zum Calcium — auf wasserarme Methylalkohol-Präparate beschränkt, da die Anwesenheit von mehr als $\frac{1}{2}$ —1% Wasser die Reaktion verhindert. Gute Handelsprodukte, wie Methylalkohol (Kahlbaum), Methylalkohol puriss. (Schuchardt) usw., sowie sorgfältig mit Kalk vorbehandelte Alkohole reagieren mit Magnesium lebhaft und werden durch Kochen mit nach-

²⁾ B. 38, 3612 [1905] und Z. Ang. 29, 18 [1916]; J. Gyr, B. 41, 4322 [1908]; P. Klason und E. Norlin, C. 1906, II 1480.

³⁾ L. W. Winkler, l. c. [1916]; vergl. H. Goldschmidt und A. Thuesen, Ph. Ch. 81, 31 [1912].

folgender Destillation völlig entwässert. Ist man einmal im Besitze von Magnesium-methylat oder von Methylat-Lösung, so kann auch ein schwächerer Methylalkohol verarbeitet werden. Eine willkommene Kontrolle bei dem beschriebenen Verfahren bietet der Umstand, daß die richtige Anwendung von überschüssigem Metall durch Auskrystallisieren des Methylats aus dem Destillationsrückstand angezeigt wird, welcher sich in einen, aus zentimeterlangen Tafeln bestehenden Krystallbrei verwandelt.

Entschieden einfacher ist das Magnesium zu handhaben, als sein, gelegentlich angewandtes⁴⁾, luft- und wasser-empfindliches Amalgam, wenn sich auch letzteres unter absol. Äther bereiten und aufbewahren läßt. Gänzlich ungeeignet zur Entfernung der letzten Spuren von Wasser ist der, bei der Vor-Entwässerung gut bewährte Kalk; nach L. Crismer⁵⁾ soll derselbe den Methylalkohol infolge von Methylat-Bildung, sogar etwas verwässern können.

Bestimmung von Wasser in Methylalkohol.

0.50 g Magnesium werden in einem mittelgroßen Reagensglas mit 10 ccm Methylalkohol übergossen, worauf das mit Gummistopfen (oder paraffiniertem Korkstopfen) und Gasableitungs-Rohr versehene Glas frei in einem Glaszylinder aufgestellt wird. Man fängt das Gas über Wasser auf (im Eudiometer-Rohr, Azotometer oder einfach in einem Meßzylinder), mißt die zur Entwicklung von 5, 10 bzw. 20 ccm Wasserstoff erforderliche Zeit und ermittelt den Wassergehalt des Alkohols aus der folgenden Tabelle. (Barometerstand und Zimmertemperatur sind nicht zu berücksichtigen.) Bei hochprozentigen Methylalkohol-Proben ist die Bestimmung auf 1^o/₁₀₀ genau.

Tabelle

zur Bestimmung von kleinen Wasser-Mengen in Methylalkohol, auf Grund der Gasentwicklungs-Geschwindigkeit mit Magnesium. (Je 10 ccm Methylalkohol + 0.50 g Mg; vergl. auch nachstehende Bemerkungen.)

Wasser-Geh. (Vol.-%)	Gasmenge (ccm)	Zur Entwicklung nötige Zeit (Minuten)			
		Mg-Sorte			
		I	II	III	IV
0.0	5	4	6	3½-4	9
	10	5-5½	7½	4½-5	12
	20	6	9	5½-6	14
0.1	5	6-6½	10	9	17
	10	8	13	11-12	23
	20	9-9½	15-16	14	27-28
0.2	5	10	14-15	17-18	29-30
	10	12½-13	18-19	22-23	41
	20	15-16	22-24	27-28	
0.4	5	14	22-23	40-42	ca. 55
	10	18	28-30	ca. 60	ca. 90
	20	23	36-38	ca. 80	
1.0	5	> 180		½ Tag	
	10			1 »	

⁴⁾ Th. Evans und W. C. Fetsch, Am. Soc. 26, 1158 [1904]; vergl. F. v. Konek, B. 39, 2264, Fußnote [1906].

⁵⁾ Bl. soc. chim. Belg. 18, 18 [1903], zitiert nach C. 1904, I 1480; H. Goldschmidt und E. Sunde, B. 39, 711 [1906]; J. Gyr (l. c.).

Bemerkungen:

a) Mg-Sorten: I. Käufll. Mg-Band, am Versuchstage blank geschmirgelt, mit Watte gereinigt, zerschnitten ($4-6 \times 2.5 \times 0.15$ mm); II. Dasselbe, 1 Woche alt; III. Frischgedrehte Späne aus Mg in Stangen (Kahlbaum), 2 mm breit, einige cm lang; IV. Mg-Späne nach Grignard (Kahlbaum), mehrere Monate alt.

b) Als Standard diente ein von uns sorgfältig entwässerter Methylalkohol puriss. (Schuchardt), versetzt mit der jeweils berechneten Wasser-Menge. Zimmertemperatur 19°. Parallele Bestimmungen ergaben stets eine gute Übereinstimmung. Unsicherheit: $\frac{1}{2}$ —1 Min., bei längerer Versuchsdauer: wenige Minuten.

c) Der Methylalkohol darf nicht sauer reagieren (Prüfung z. B. mit Methylorange; Behandlung mit Kalk), da sonst die Gasentwicklung katalytisch beschleunigt wird.

Beispiel:

Ein Methylalkohol entwickelte 5—10—20 ccm Gas in $11\frac{1}{2}$ —15—19 Min.; in bezug auf Ammoniak 0.001-n. gemacht, waren genau die gleichen Zeiten erforderlich, aber (ohne Wasserzusatz) auf die Normalität 0.001 HCl eingestellt, nur $5-6\frac{1}{2}$ —8 Min., also kaum die Hälfte der normalen Zeitdauer.

Saure Beimengungen sind übrigens selten; die häufigste Verunreinigung ist das für die Bestimmung belanglose Ammoniak, bis zu 0.002-n. in guten Handelssorten.

Auch eine Schätzung der ausgefällten Magnesiumhydroxyd-Menge kann gute Anhaltspunkte für den Wasser-Gehalt von sehr hochprozentigen Methylalkoholen ergeben, sie ist aber in Gegenwart von etwas mehr Wasser nicht mehr anwendbar, weil die Flüssigkeit zu einer Gelatine erstarren kann.

In einem trocknen Reagensglas (Durchmesser 15 mm) löst man in 10 ccm des Alkohols 0.05 g Mg und läßt mit Chlorcalcium geschützt über Nacht stehen.

Wasser-Gehalt (‰):	ca. 0.0	0.1	0.3	1.0
Höhe der Mg(OH) ₂ -Schicht (mm):	0	4	11	27

Darstellung von absol. Methylalkohol.

Der Alkohol wird mit ca. 10 g blankem Magnesium, pro l versetzt und im Destillationsapparat stehen gelassen. Die Reaktion wird bald lebhaft und steigert sich bis zum Sieden. Nachdem das Metall verschwunden, hält man die Flüssigkeit einige Stunden lang in schwachem Kochen und destilliert sie dann unter Verwerfung der Vorfraktion. Einmalige Behandlung ist in der Regel genügend. Es ist vorteilhaft, im trocknen Luftstrom zu destillieren. Zur Aufbewahrung des absol. Alkohols ist eine mit Schliffhals, Heberrohr und Chlorcalcium-Rohr ausgerüstete Spritzflasche geeignet, in der das Destillat direkt aufgefangen wird⁶⁾.

Zur Kontrolle der Methode haben wir die Methylalkohol-Präparate auf die Pikrinsäure-Skala von H. Goldschmidt und A. Thuesen (l. c.) zurückgeführt, welche darauf beruht, daß die Leitfähigkeit der Säure in Alkoholen durch Wasser stark erhöht wird. In den mit Magnesium entwässerten Methylalkohol-Proben ergab sich für Pikrinsäure eine noch er-

⁶⁾ Für Leitfähigkeitsversuche destillieren wir den mit Mg entwässerten Methylalkohol im trocknen Luftstrom 2—3-mal mit je $\frac{1}{2}$ g Weinsäure pro l, zwecks Beseitigung der flüchtigen Stoffe, die von minimalen Verunreinigungen des käufll. Metalls herrühren (kein Ammoniak). Event. lösen wir dann z. B. 10 g Mg in 1 l des Alkohols und verwenden den durch (wiederholtes) Abdampfen gewonnenen Methylal Brei zu einer letzten Entwässerung. — (Nebelbildung bei den Destillationen wird durch einen Glaswolle-Bausch im Kolbenhalse unschädlich gemacht.)

heblich geringere molekulare Leitfähigkeit (μ), als von den genannten Forschern angegeben, woraus die Leistungsfähigkeit der Magnesium-Methode hervorgeht. Gefunden:

a) Molarität der Pikrinsäure: 0.05.

Molar. des Wassers	0.0	0.1	0.5	1.0
μ	11.51, 11.52	12.06	15.71, 15.63	20.15, 20.14

b) Molarität der Pikrinsäure: 0.10.

Molar. des Wassers	0.0	0.5	1.0
μ	8.33	11.44	14.97

Die angewandte, im Vakuum zur Konstanz getrocknete Pikrinsäure ergab bei der Titration 100.02%. Die Messung geschah in einem Elektrodengefäß mit schwach platinieren Pt-Elektroden, das direkt als Destillations-Vorlage diente.

Magnesium-methylat.

Den Angaben von E. Szarvasy (l.c.) seien noch folgende zugefügt: Krystallographisches (nach freundlicher Mitteilung des Hrn. Prof. O. B. Böggild, Kopenhagen).

Langgestreckte Tafeln des rhombischen Systems. Die spitze, positive Bisectrix ist mit der Längsrichtung der Krystalle parallel. Die Achsenebene steht senkrecht zur Tafelenebene.

Winkelmessungen sind nicht ausführbar, da die Krystalle an der Luft schon innerhalb einer Sekunde ihr Aussehen ändern, sie werden matt und beginnen zu zerfallen. In Kanadabalsam halten sie sich einigermaßen, so daß eine Orientierung über die optischen Verhältnisse möglich war. In absol. Äther unterliegen die Krystalle im Verlaufe einer Stunde einer Veränderung, die von den Oberflächen ausgehend allmählich in das Krystall-Innere vordringt und in der Umwandlung in eine klare, einfach-brechende, also reguläre Substanz besteht.

Verhalten. Zur Darstellung von Methylat-Lösung nimmt man z. B. 20 g Magnesium auf 1 l guten Methylalkohol, die Reaktion ist dann in $\frac{1}{2}$ Stde. beendet. Die Löslichkeit, die bei 18° gegen 0.9 Mole pro l beträgt, besitzt einen bedeutenden Temperatur-Koeffizienten, so daß ein Umkrystallisieren ermöglicht wird. Vollständig wird die Ausscheidung aus übersättigten Lösungen erst in 1—2 Tagen. Die Stärke von Methylat-Lösungen ermittelt man am besten titrimetrisch.

Da neben dem Methylat in der Regel auch Hydroxyd entsteht, ist für manche Zwecke die Trennung der beiden Stoffe erwünscht. Suspensiertes Hydroxyd läßt sich durch Zentrifugieren entfernen. Ein Methylat-Brei wird mit absol. Äther verdünnt und schwach zentrifugiert, wobei nur das schwere Methylat zu Boden sinkt.

Die Methylat-Lösung kann kolloidales Magnesiumhydroxyd enthalten, das sich erst beim Kochen ausscheidet. Wahrscheinlich besteht auch jene Fällung ganz oder größtenteils aus dem Hydroxyd, die früher für amorphes, krystallmethylalkohol-freies Methylat gehalten wurde⁷⁾. Beim Kochen von klaren Methylat-Lösungen entsteht zwar gewöhnlich eine kleine, amorphe Fällung, die sich aber beim fortgesetzten Erwärmen nicht vermehrt; selbst nach eintägigem Kochen scheidet die erkaltete Lösung das unversehrte, krystallisierbare Methylat $Mg(OCH_3)_2 + 3 CH_3.OH$ aus.

Leitfähigkeit und Hydrolyse: Eine etwa $\frac{1}{200}$ -molare (bzw. $\frac{1}{100}$ -mol) Magnesium Lösung in wasserfreiem Methylalkohol (130.5 ccm; $\kappa = 3.64 \cdot 10^{-6}$) zeigte für das Methylat die molekulare Leitfähigkeit $\mu = 16.1$ (bzw. 10.4), die bei geschlossener

⁷⁾ B. 30, 808 [1897].

Elektrode konstant blieb. Aber schon auf Zusatz von 1.18 mg Wasser, also weniger als 0.001 Vol.-Proz., sank die Leitfähigkeit in der $\frac{1}{100}$ -mol. Lösung im Verlaufe einer Stunde auf $\mu = 9.6$, also um fast 8 $\frac{0}{10}$. Ähnlich starke und gleichfalls langsam verlaufende Widerstands-Erhöhungen konnten durch weitere Wasser-Zusätze hervorgerufen werden, bis die zur Hydrolyse des Methylates berechnete Menge (47.8 mg) zugeführt war. Überschüssiges Wasser beeinflusst die Leitfähigkeit viel schwächer. Die Lösung blieb nach den ersten Wasser-Zusätzen längere Zeit hindurch klar, und begann sich dann milchig zu trüben.

Daß die Hydrolyse in der Kälte tatsächlich langsam verläuft, geht auch aus folgendem Versuch hervor: In einem Gemisch von 130.5 ccm absol. Methylalkohol und 11.8 mg Wasser wurde etwa $\frac{1}{3}$ der mit dem Wasser äquivalenten Magnesium-Menge (2.1 mg) im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. gelöst. Unmittelbar darauf war $\mu = 6.1$ also das Methylat nicht mehr unversehrt, aber die Hydrolyse schritt nur langsam weiter, und die Leitfähigkeit war nach 17 Stdn. noch im Sinken begriffen.

127. W. Glud und W. Mühlendyck: Über Nickelsulfid.

[Aus d. Laborat. d. Ges. f. Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]

(Eingegangen am 20. Februar 1923.)

Es war naheliegend, im Anschluß an die beim Kupfersulfid gemachten Beobachtungen¹⁾ zu untersuchen, ob auch andere Metalle ein entsprechendes Verhalten zeigen, insbesondere, ob man auch aus ihren Sulfiden in ammoniakalischer Lösung durch Luft glatt elementaren Schwefel erhalten könne. Zur Untersuchung kamen natürlich nur solche Metalle in Frage, welche in wäßrigem Ammoniak lösliche Verbindungen liefern, d. h. in erster Linie Zink, Cadmium, Kobalt, Mangan und Nickel. Die Versuche wurden so angestellt, daß die Sulfide, wie es bei der entsprechenden Arbeit über Kupfersulfid im einzelnen beschrieben wurde, in langen Glasröhren in einer ammoniakalischen Lösung der entsprechenden Metallsalze einem kräftigen Luftstrom ausgesetzt wurden.

Es hat sich dabei gezeigt, daß von den vorgenannten Metallen nur NiS analog CuS neben löslichen Nickelsalzen elementaren Schwefel gibt. Es scheint sogar, als wenn die Spaltung des Nickelsulfids erheblich schneller und glatter verläuft als die des CuS. Nebenher verläuft auch hier eine geringe Bildung von Sulfat bzw. Thiosulfat, doch ist die Schwefelbildung offenbar die Hauptreaktion.

Die Ausbeute an Schwefel ist beinahe quantitativ und der erhaltene Schwefel bei vollständiger Oxydation nahezu 100-proz. Wie beim CuS ausgeführt, verläuft der Übergang von CuS bzw. Cu_2S_2 in Schwefel oder Sulfat besonders dann in der Richtung auf das Sulfat, wenn die Ammoniak-Konzentration niedrig, keine größeren Mengen gelösten Salzes anwesend sind und wenn das CuS nicht ganz frisch dargestellt war. Die Ammoniak-Konzentration und das Alter des Sulfides scheinen bei Nickel keine Rolle zu spielen. Wie weit der Salzgehalt von Einfluß ist, konnten wir nicht entscheiden, weil ammoniakalische Nickelsalz-Lösungen stets einen gewissen Ammoniumsalsatz verlangen, um die Ausscheidung von Hydroxyd hintan zu halten.

¹⁾ B. 55, 952, 1760 [1922]; vergl. Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik 1922, 45; ferner D. R. P. 371 897.