

Zeitschrift für angewandte Chemie.

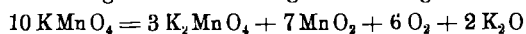
1903. Heft 17.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Kali- und Natronlauge vom Wassergehalte.

Von Wilhelm Vaubel.

Ein eklatantes Beispiel für diese Erscheinung bietet das Verhalten des Kaliummanganats und des Kaliumpermanganats gegen Alkalien. Je nach der Konzentration der Laugen findet hierbei eine Umwandlung des Kaliummanganats in Permanganat oder umgekehrt statt. Meine Untersuchungen hatten folgendes Ergebnis:

Kaliummanganat, K_2MnO_4 . Es wurde das durch Glühen aus dem Permanganat erhaltene Produkt verwendet, wobei die Reaktion nach den Untersuchungen von Rudolf¹⁾ nach folgender Gleichung vor sich geht:



Das Kaliummanganat ist bekanntlich in wässriger Lösung nicht haltbar, sondern zersetzt sich unter Bildung von Permanganat und anderen Produkten. Gibt man dagegen etwas Natron- oder Kalilauge zu dem Wasser, und zwar ehe die Umsetzung bereits begonnen hat, so ist die Manganatlösung für längere Zeit haltbar.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die Haltbarkeit von einer ganz bestimmten Minimalkonzentration an Alkali abhängig ist, und zwar sind dies bei Natronlauge 0,1 Proz., bei Kalilauge 0,04 Proz. Mit Zunahme der Konzentration bleibt diese Sachlage unverändert. Es muß also für den Bestand des Kaliummanganatmoleküls eine bestimmte Minimalkonzentration von NaOH bez. KOH notwendig sein.

Besonders auffallend ist das Verhalten des Kaliummanganats gegen Sodalösung. Bereits geringe Mengen dieses Körpers rufen die Bildung von Permanganat hervor, und selbst bei einer 17-proz. Na_2CO_3 enthaltenden Lösung findet diese Reaktion noch statt.

Kochsalz selbst bis zu 25 Proz. verhindert die Umsetzung nicht, beschleunigt sie aber auch nicht, sondern verlangsamt sie noch eher.

Eine gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd verhindert die Umwandlung. Mit

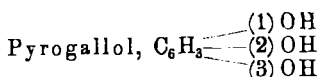
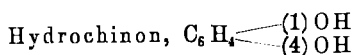
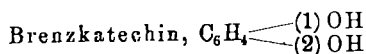
Baryumhydroxyd fällt anscheinend ein grünes Barytsalz aus.

Natriumphosphat, Na_2HPO_4 , verhindert trotz seiner alkalischen Reaktion die Umwandlung nicht, obgleich es sowohl wie auch Soda doch stark hydrolytisch gespalten ist.

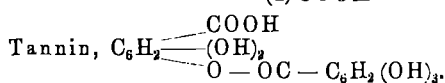
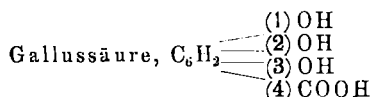
Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, verhält sich umgekehrt wie das Manganat. Es ist beständig in einer wässrigen Lösung sowie in einer Natronlauge bis zu 27,80 Proz. NaOH. In einer höher konzentrierten Natronlauge tritt dagegen sofort Grünfärbung auf, und es bildet sich Kaliummanganat. Dies gilt für ganz reine Natronlauge. Bei dem gewöhnlichen Ätznatron des Handels genügt dagegen bereits ein Gehalt von 16,4 Proz. NaOH, um die Umwandlung des Permanganats in Manganat zu bewirken.

Dieses frappante Beispiel der gegenseitigen Umwandlung von Permanganat und Manganat in einander läßt sich nur durch eigenartige Verhältnisse erklären, wie sie bei den Alkalilaugen je nach der Konzentration statthaben müssen. Das spezifische Gewicht ist, wie die Versuche mit Soda und Kochsalz erweisen, nicht daran schuld. Es bleibt nur die Hydratbildung oder die Bildung von Komplexen der Alkalihydroxydmoleküle unter sich übrig.

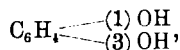
Ein weiteres Beispiel für das je nach der Konzentration wechselnde Verhalten der Alkalien bieten die Erscheinungen der Aufnahme von Sauerstoff durch Pyrogallol und verwandte Körper in alkalischer Lösung. Es zeigte sich, daß speziell die Phenole zur Sauerstoffaufnahme in alkalischer Lösung geeignet sind, bei denen die Hydroxylgruppen in o- und p-Stellung zu einander stehen, nicht aber die mit in m-Stellung zu einander befindlichen Hydroxylgruppen mit Ausnahme des Phloroglucins. Es sind also reaktionsfähig:



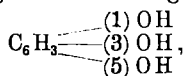
¹⁾ Rudolf. Zeitschr. anorg. Ch. 27. 58. 1901.



Nicht reaktionsfähig ist aber Resorcin,



während dagegen das Phloroglucin,



Sauerstoff absorbiert.

Von diesen Verbindungen hat bereits das Pyrogallol eine eingehende Untersuchung erfahren aus dem Grunde, weil es in der Gasanalyse häufig als Sauerstoff absorbierendes Mittel Verwendung findet. Th. Weyl und X. Zeitler²⁾ wiesen nach, daß die Menge von bewegtem Sauerstoff, welcher unter gewissen Verhältnissen von einer bestimmten Menge Pyrogallol in Kalilauge aus einem gemessenen Luftquantum absorbiert wird, von der Alkaleszenz der Lösung abhängig ist, so zwar, daß 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,050 fast allen durchgeleiteten Sauerstoff banden, während eine gleiche Menge Pyrogallol in Kalilauge von niedrigerem oder höherem spezifischen Gewicht weniger Sauerstoff zurückhielt.

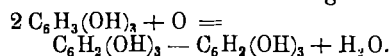
Für die Anwendung von Natronlauge stellten Th. Weyl und A. Goth³⁾ fest, daß am meisten Sauerstoff gebunden wird, wenn 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1,030 spezifischem Gewicht gelöst waren. Diese Absorptionsgröße nahm mit steigender Konzentration der Natronlauge ab. Dasselbe Resultat ergab sich für Kalilauge. Nur wurde für diese eine Konzentration (spezifisches Gewicht 1,015) aufgefunden, welche fast ebenso schlecht wirkte wie die sehr konzentrierte Lauge von spezifischem Gewicht 1,500.

Wenngleich die Optimalkonzentration der Natronlauge für die Bildung einer Verbindung $C_6H_3(O\text{Na})_3$ spricht, und demgemäß dies als die eigentliche Ursache der rascheren Absorption angesehen werden könnte, gilt dies nicht für die Kalilauge. Entsprechend wie Kali- und Natronlauge verhält sich auch Sodalösung, indem die Absorption bei geringeren Konzentrationen am besten vor sich geht.

Während die Versuche von Weyl und seinen Mitarbeitern dahin gerichtet waren, die Bedingungen festzustellen, bei denen eine

möglichst rasche Absorption des Sauerstoffs stattfindet, ging mein Bestreben dahin, zu prüfen, ob durch die Verschiedenheit der Konzentration des Alkalis nur die Reaktionsgeschwindigkeit eine andere ist, oder ob je nach der Konzentration die Gesamtaufnahme an Sauerstoff eine verschiedene ist.

Je nach der Konzentration der Natronlauge oder Kalilauge entstehen auch verschiedenartige Körper. Harries⁴⁾ hat gefunden, daß bei Anwendung von Baryumhydroxyd das Pyrogallol zu Hexaoxydiphenyl oxydiert wird nach der Gleichung:



Berthelot⁵⁾ stellte fest, daß bei Anwendung von Natronlauge oder Kalilauge Kohlendioxyd und Wasser neben etwas Kohlenoxyd abgespalten wird und sich hauptsächlich zwei Körper von der Formel $(C_4H_4O_3)_n$ und $(C_5H_5O_4)_n$ bilden. Berthelot verwendete eine Lauge, die 3 Mol. NaOH auf 1 Mol. Pyrogallol enthielt.

Bei meinen Versuchen, die mit 6-proz. Natronlauge angestellt wurden, erhielt ich, wie noch an anderer Stelle näher berichtet werden wird, hauptsächlich einen Körper von der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder $C_{20}H_{17}O_7(OH)_3$.

Die Untersuchungen der Sauerstoffaufnahme wurden in einem Apparate ausgeführt, der aus einem Schiffschens Azotometer in Verbindung mit einer Hempelschen Bürette bestand. Es wurden zu ca. 150 ccm Flüssigkeit etwa 70—75 ccm Luft oder Sauerstoff gegeben und dann festgestellt, nachdem längere Zeit geschüttelt worden war, wie viel Sauerstoff absorbiert wurde. Dies wurde so lange fortgesetzt, als noch nennenswerte Mengen Sauerstoff aufgenommen wurden, wobei natürlich immer neue Quantitäten bei jedem Einzelversuch zugeführt wurden. Ebenso gut als Schütteln erwies sich für die Absorption auch ein Hinlegen der Röhren auf eine horizontale Unterlage derart, daß das Gas mit einer möglichst großen Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung kam.

Bei der Absorption des Sauerstoffs bilden sich dunkel gefärbte Körper, die zunächst wieder verschwinden, so daß die Entstehung derselben als Zwischenstadium angesehen werden kann. Allmählich wird jedoch die Flüssigkeit für eine längere Zeit bleibend dunkel gefärbt, bis nach Beendigung der Aufnahme des Sauerstoffs wieder eine hellere gelbliche Färbung auftritt, sodaß die intensiv dunkel gefärbte Verbindung in der Tat hauptsächlich als intermediäre angesehen werden kann.

²⁾ Th. Weyl und X. Zeitler. Liebigs Ann. 205. 255. 1880.

³⁾ Th. Weyl und A. Goth. Ber. 14. 2665. 1881.

⁴⁾ Harries. Ber. 35. 2954. 1902.

⁵⁾ Berthelot. Compt. rend. 126. 1459. 1898.

Die erhaltenen Resultate waren nun folgende:

Brenzkatechin:

- a) 0,2 g Brenzkatechin + 150 ccm 9-proz. NaOH nahmen 49,8 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck auf.
- b) 0,2 g Brenzkatechin + 150 ccm 4,5-proz. Natronlauge nahmen 54 ccm Sauerstoff auf.
- c) 0,2 g Brenzkatechin + 150 ccm 1-proz. Natronlauge nahmen 48,5 ccm Sauerstoff auf.

Hydrochinon:

- a) 0,2 g Hydrochinon + 150 ccm 9-proz. Natronlauge nahmen 115,0 ccm Sauerstoff auf.
- b) 0,2 g Hydrochinon + 150 ccm 4,5-proz. Natronlauge nahmen 121 ccm Sauerstoff auf.
- c) 0,2 g Hydrochinon + 150 ccm 1-proz. Natronlauge nahmen 98,2 ccm Sauerstoff auf.

Pyrogallol:

- a) 0,2 g Pyrogallol + 150 ccm 9-proz. Natronlauge nahmen 38,6 ccm Sauerstoff auf.
- b) 0,2 g Pyrogallol + 150 ccm 4,5-proz. Natronlauge nahmen 38,5 ccm Sauerstoff auf.
- c) 0,2 g Pyrogallol + 150 ccm 2,25-proz. Natronlauge nahmen 52,6 ccm Sauerstoff auf.
- d) 0,2 g Pyrogallol + 150 ccm 1-proz. Natronlauge ergab bei vier verschiedenen Versuchen die Werte:

54,4	ccm Sauerstoff
52,4	-
55,6	-
53,5	-

im Mittel also 53,2 ccm Sauerstoff.

- e) 0,2 g Pyrogallol + 150 ccm 0,5-proz. Natronlauge nahmen 52,0 ccm auf.

Gallussäure:

- a) 0,2 g + 150 ccm 4,5-proz. Natronlauge nahmen 62,9 ccm auf.
- b) 0,2 g Gallussäure + 150 ccm 2-proz. Natronlauge nahmen 42,4 ccm Sauerstoff auf.
- c) 0,2 g Gallussäure + 150 ccm 1-proz. Natronlauge nahmen 50,6 ccm Sauerstoff auf.

Betrachten wir die erhaltenen Resultate näher, so zeigt sich, daß beim Brenzkatechin der Einfluß der Konzentration der Natronlauge für die Gesamtaufnahme an Sauerstoff ein geringer ist. Beim Hydrochinon ist die Aufnahme am größten bei Anwendung einer 4,5-proz. Natronlauge, dagegen beim Pyro-

gallol bei einer Konzentration von 0,5 bis 2,25-proz. NaOH. Bei der Gallussäure ist die Absorption am größten bei der 4,5-proz. Natronlauge, fällt bei der 2-proz. und steigt wieder etwas an bei der 1-proz. Natronlauge.

Während bei dem Brenzkatechin die absorbierte Sauerstoffmenge etwa der doppelten entspricht, welche für die Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen, also der Chinonbildung entspricht, ist dieser Betrag bei dem Hydrochinon im Maximum etwa sechsmal so groß, sodaß also hierbei Chinon höchstens als intermediäres Produkt auftreten könnte.

Als das am meisten Sauerstoff absorbierende Reagens erweist sich also Hydrochinon, es folgt dann Gallussäure, hierauf Brenzkatechin und Pyrogallol. Es möchte deshalb wohl von einigem Vorteil sein, bei der Gasanalyse das Pyrogallol durch Gallussäure zu ersetzen, wenn eben nicht die Maximalkonzentration der Natronlauge für Gallussäure bei 4,5 Proz. und für Pyrogallol bei ca. 1 Proz. liegen würde. Hierdurch wird man jedoch veranlaßt, lieber letzteres als Absorptionsmittel zu wählen wegen der geringeren Konzentration der Natronlauge.

Als Endresultat ergeben auch diese Versuche, daß die Reaktionsfähigkeit der Natronlauge von ihrer Konzentration in hohem Grade abhängig ist und demgemäß Hydrat- oder Komplexbildung eine große Rolle bei diesen Reaktionen spielen müssen.

Keramische Meß- und Bestimmungsmethoden.

(Fünfte Mitteilung über den Ton von St. Louis.)
Von Dr. Otto Mühlhaeuser.

Im folgenden teile ich einige Meß- und Bestimmungsmethoden mit, welche ich mir für meine eigenen Zwecke ausgearbeitet habe. Da dieselben in meinen Untersuchungen Anwendung fanden und bei Arbeiten, welche ähnliche Ziele verfolgen, auch andern von Nutzen sein möchten, so nehme ich Veranlassung, dieselben eingehender zu beschreiben.

I. Mechanische Analyse der Chamottesande.

Um Aufschluß über die Zusammensetzung eines Chamottesandes zu erlangen, kann man in der Weise verfahren, daß man eine bestimmte Menge desselben mittels einer Anzahl Siebe aus Messingdraht in Klassen trennt, letztere wiegt und das erhaltene Resultat in Gewichtsprozenten zum Ausdruck bringt. Man gelangt so zu Zahlen, die man