Über die Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in Wasser.

Von

P. FERCHLAND.

Trotz der großen praktischen Bedeutung, die dem Kaliumhydroxyd in der reinen sowohl wie in der angewandten Chemie zukommt, sind über einige seiner physikalischen Konstanten in der Litteratur die verkehrtesten Angaben enthalten. Nach LOWITZ¹ erfordert ein Teil Ätzkali zur Lösung ein halb Teil Wasser; diese Zahl ist von den meisten Lehr- und Handbüchern, so von GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, GMELIN-KRAUT, WATT's Dictionary of Chemistry acceptiert worden. BINEAU² sagt, ein Teil Wasser löse $\frac{2}{3}$ Teile Ätznatron und 1 Teil Ätzkali, wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, bei 18°. Das Lehrbuch von ROSCOE-SCHORLEMMER³ giebt unter Berufung auf BINEAU das Verhältnis 1 Teil Wasser zu 2.13 Teilen Ätzkali an, während das Handbuch von DAMMER dieselbe Quelle für das Verhältnis 0.45:1 in Anspruch nimmt. Alle diese Zahlen sind, wie ich zeigen werde, falsch und weichen von den richtigen zum Teil um mehr als 100% ab.

Ähnliche Unklarheiten bestehen für die spezifischen Gewichte konzentrierter Kalilaugen. Die älteste Tabelle ist die von DALTON;⁴ sie reicht bis zu der Konzentration 51.2% Kali = 61.1% Hydroxyd und bis zum spezifischen Gewicht 1.68 bei 15°. TÜNNERMANN's⁵ Versuche kommen hier nicht in Betracht, da sie bloß bis zum spezifischen Gewicht 1.33 gehen. SCHIFF⁶ berechnete aus DALTON's

¹ CRELL's *Chem. Ann.* **1796**, I, 306.

² *Compt. rend.* **41** (1855), 510.

³ II, 1879, S. 53.

⁴ Syst. II, S. 293; u. a. citiert in GRAHAM-OTTO's Lehrb. d. Chem. III, 1884, S. 77.

⁵ Citiert in GMELIN's Handb. d. Chem. II, 1853, S. 13.

⁶ *Ann. Chem. Pharm.* **107** (1858), 300.

Zahlen eine bis zum Prozentgehalt 70 und bis zum spezifischen Gewicht 1.790 reichende Tabelle, die von GERLACH¹ durch Inter- und Extrapolation dermaßen erweitert wurde, daß danach eine Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1.81 bei einem Gehalt von 60 % Kali, also 71.5 % Hydroxyd möglich sein mußte. In dieser Form sind die Zahlen von DALTON und TÜNNERMANN in die wissenschaftliche Litteratur, so auch in die bekannte Tabellensammlung von LANDOLT-BÖRNSTEIN übergegangen, während in der Technik eine von LUNGE in Grade Beaumé umgerechnete und beim spezifischen Gewicht 1.57 abgebrochene Tabelle in Gebrauch ist. Neuerdings hat PICKERING² sehr sorgfältige Bestimmungen der Dichten von Kalium- und Natriumhydroxydlösungen vorgenommen, deren Resultate begreiflicherweise von den berechneten Zahlen SCHIFF's und GERLACH's nicht unwesentlich abweichen. Er ging von einer „bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigten“ Lösung aus, die mit gewogenen Mengen Wasser verdünnt wurde, und die konzentrierteste Lösung, die er untersuchte, hatte bei 15° und einem Gehalt von 51.4170 % die Dichte 1.531250 bzw. 1.531211. Aus den direkt gefundenen Zahlen berechnete PICKERING eine nach ganzen Prozentzahlen fortschreitende Tabelle, die im Chem. Centrbl. 1894, I, 853. 854 sowie in DAMMER's Handbuch wiedergegeben ist. Man muß festhalten, daß das letzte Glied dieser Tabelle, die Dichte der 52 %igen Lösung, extrapoliert ist.

Eine Löslichkeitsbestimmung hat auch PICKERING nicht gemacht, so daß diese Lücke noch auszufüllen blieb, wenn der Umfang der älteren Tabellen auf das richtige Maß reduziert werden sollte; gegebenenfalls hätte sich hieran die experimentelle Prüfung der durch Extrapolation berechneten Dichten anschließen müssen.

Von vornherein war mir klar, daß die maximale Konzentration unterhalb 61 % liegen müsse, und daß sie von 50 % nicht sehr weit entfernt sein könne. Die obere Grenze ist nämlich bedingt durch die Existenz des Hydrates KOH, 2H₂O, das schon LOWRITZ³ bekannt war und das aus ca. 40° warmen Lösungen vom spezifischen Gewicht 1.54—1.55 beim Abkühlen auf 15° in großer Menge ausfällt; es bedarf keines Beweises, daß die zurückbleibende Mutterlauge mehr als zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül Ätzkali ent-

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 8 (1869), 280.

² *Philos. Mag.* [5] 37 (1894), 359—375.

³ l. c.

halten muß. Sodann weiß jeder Techniker, daß die Kalilauge der Großindustrie, der man das spezifische Gewicht 1.53 giebt, im Winter auf dem Transport zum großen Teil kristallisiert, und daß dies schon bei Zimmertemperatur eintritt, wenn man sie nur einige Prozente stärker macht.

Zur Darstellung reiner Kalilauge geht man gewöhnlich von organischen Kaliumsalzen aus, die durch Glühen in Kaliumkarbonat verwandelt werden, das man durch Kochen mit gelöschtem Kalk kaustiziert. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen sind aber nur bei großer Verdünnung kohlenstofffrei, und ihre Klärung und Einengung erfordert zu viel Zeit, um die Wiederaufnahme von Kohlensäure auszuschließen. PICKERING wusch Ätzkali mit Wasser, um das anhaftende Karbonat zu entfernen, kristallisierte aus Alkohol und filtrierte die Lösung durch Glaswolle. Er sagt selbst, daß die Lösungen nicht ganz frei von Karbonat zu erhalten waren. Ich habe es vorgezogen, elektrolytisch erzeugtes Kaliumamalgam durch einen Strom in umgekehrter Richtung zu zersetzen. Man gewinnt so eine reine Kalilauge, deren Stärke nur von der Wasser- und von der Elektrizitätsmenge¹ abhängt, die man angewendet hat. Wenn man die Zersetzung in einer enghalsigen Flasche vornimmt, mit einem Stopfen, der nur eine kapillare Öffnung für den entweichenden Wasserstoff enthält, so läßt sich der Zutritt von Kohlensäure mit Leichtigkeit ausschließen und alles Filtrieren und langwierige Eindampfen kommt in Wegfall.

Die erhaltene 50 %ige Lösung wurde im bedeckten silbernen Tiegel bis zum Siedepunkt 150° eingedampft, der Tiegel durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und die Lösung in verschlossenen Kölbchen in den Thermostaten gebracht, wo sich das oben erwähnte Hydrat in großen, die Gefäße zur Hälfte erfüllenden Kristallen abschied. Zum Zwecke der Analyse wurden gewogene Mengen der Mutterlauge in Chlorkalium übergeführt. Das spezifische Gewicht der Mutterlauge wurde pyknometrisch gemessen. Es wurde gefunden:

Temperatur	Mutterlauge	Chlorkalium	Konz. an Kaliumhydroxyd
15.8°	0.5420 g	0.3726 g	51.76 %
15.0°	0.5398 g	0.3708 g	51.72 %

Das Pyknometer faßte 9.3605 g Mutterlauge und 6.0907 g Wasser, beides bei 15° gemessen.

¹ 1 Amp.-Stunde erzeugt 2.09 g Kaliumhydroxyd.

Es folgt hieraus für die bei 15° gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd die Dichte 1.5355 (Wasser von $4^{\circ} = 1$) und die Konzentration 51.7 % 100 Teile Kaliumhydroxyd erfordern bei 15° zur Lösung 93.4 Teile Wasser, und 100 Teile Wasser lösen 107 Teile Kaliumhydroxyd. Aus PICKERING's Daten berechne ich für die Dichte 1.5355 die Konzentration 51.76 %, eine Übereinstimmung, die sehr befriedigend ist, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentration einer starken Kalilauge genauer als bis auf 0.05 % kaum angegeben werden kann. Alle größeren spezifischen Gewichte und alle höheren Konzentrationen sind aus den Tabellen zu streichen.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1901.