

Ueber die Krystallisation der Alkalihydrate aus alkoholischer Lösung;

von

Christian Göttig.

Das Kaliumhydroxyd kannte man bis dahin in der Zusammensetzung $\text{KHO} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche Verbindung aus heisser, concentrirter, wässriger Lösung in rhombischen Oktaëdern krystallisirt.¹⁾

Vom Aetznatron werden die 4 Hydrate $\text{NaHO} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHO} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHO} + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaHO} + 6\text{H}_2\text{O}$ genannt, die auch alle aus wässriger Lösung entstehen sollen.²⁾

Im Nachstehenden sind einige Versuche beschrieben, durch die es mir gelungen ist, aus alkoholischer Lösung mehrere Hydrate des Aetzkalis und Aetznatrons zu gewinnen, welche bis jetzt nicht bekannt waren und die ein sehr interessantes Verhalten bei der Berührung mit Wasser zeigen, indem sie in Folge einer Aenderung der Capillaritätsconstante durch die sich bildende Lösung ähnlich den Metallen der Alkalien auf der Wasseroberfläche bis zur Auflösung sich lebhaft bewegen, ein Verhalten, das an den früher aus wässriger Lösung gewonnenen Krystallen nicht beobachtet wurde.

I. Hydrate des Kaliumhydroxyds.

Aus alkoholischer Kalilauge erhielt ich folgende Krystallisationen:

1. Beim Erhitzen einer mässig concentrirten Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol beginnt bei einer Temperatur von etwa 50° die Abscheidung voluminöser Aggregate sehr feiner Krystalle, welche erst bei beträchtlich

¹⁾ Ann. Phys. 39, 172.

²⁾ Nach Berthelot: Compt. rend. 76, 1111.

höherer Temperatur wieder verschwinden und deren Zusammensetzung je nach den obwaltenden Verhältnissen variirt.

2. Aus einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse, säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2\text{KHO} + 9\text{H}_2\text{O}$ aus.

3. Lässt man eine mässig concentrirte Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol bis etwa zur Hälfte unter einer Temperatursteigerung der Lösung auf über 110° versieden, so erstarrt dieselbe bei der Abkühlung zu einem dünnen Brei von sehr langen, feinen, filzigen Krystallnadeln, deren constante Zusammensetzung der Formel $2\text{KHO} + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

4. Beim Versieden der alkoholischen Lösung setzt sich, nachdem etwa die Hälfte der Flüssigkeit verdunstet und der Siedepunkt auf über 100° gestiegen ist, eine weisse, specifisch schwerere Flüssigkeit ab, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei von der Zusammensetzung $\text{KHO} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erstarrt.

Das ad 1 bezeichnete Hydrat wurde aus 96,8procent. Alkohol (spec. Gew. 0,903) durch längeres Erhitzen in Glas-cylindern im Luftbade auf 60° — 80° gewonnen. Es zeigten sich in der vorher klaren Lösung schon bei einer Temperatur von 50° voluminöse Flocken, die mit blossen Auge kaum als Krystalle erkannt wurden, unter dem Mikroskop aber meist als sehr kurze Säulen sich darboten. Obwohl die Krystalle nach etwa halbstündigem Erhitzen sich soweit vermehrt hatten, dass sie den Cylinder zu erfüllen schienen, war die Ausbeute nach dem Filtriren und Trocknen doch nur gering. Bei den Kalibestimmungen, von denen etwa zehn nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, ergaben sich Resultate, welche zwei verschiedenen Verbindungen entsprechen; die der einen Kategorie enthielten im Durchschnitt 29,8%, die der andern 42,4% Kalium.

Die Substanz ist getrocknet ein feines Pulver, giebt beim Erhitzen Krystallwasser ab, ohne darin zu schmelzen, und wird erst flüssig durch directe Einwirkung der Flamme. An der Luft zieht sie sehr begierig Kohlensäure an. — In frisch getrocknetem Zustande mit Wasser in Berührung

gebracht, bewegt sie sich während der Auflösung auf dessen Oberfläche.

Zur Darstellung der ad 2 erwähnten Krystallsäulen wurde gepulvertes Kalihydrat mit 96,8% Alkohol innig verrieben und der Brei filtrirt, so dass die alkoholische Lauge ein spec. Gew. von 1,055—1,058 zeigte. Schon während des Filtrirens schieden sich grosse, säulenförmige Gebilde im Filtrat aus, und nach geringer Abkühlung durch kaltes Wasser erstarrte die filtrirte Lösung zu einem Krystallbrei. Bei der Analyse der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle führten die übereinstimmenden Resultate der in grösserer Zahl durch Titiren und durch Gewichtsanalyse ausgeführten Kalibestimmungen auf die Formel $\text{KHO} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, resp. $2\text{KHO} + 9\text{H}_2\text{O}$. Von der Ausführung einer entsprechenden Anzahl Wasserbestimmungen wurde bei der Analyse der Kalihydrate Abstand genommen, weil das Kalihydrat, welches die letzten Wasserreste sehr fest hält, schon bei Rothglühhitze verdampft.

Berechnet	Gefunden				
nach der Formel $\text{KHO} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	durch Gewichtsbestimmung:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
K = 28,5	26,93	28,1	28,35	27,32	27,8%
H ₂ O = 59,1	—	—	—	—	—

Die den vorstehenden Analysen entsprechend zusammengesetzten Krystalle schmelzen bereits unter 40°. Im Exsiccator über Schwefelsäure gaben dieselben nach 144 Stunden 41,5% ihres Krystallwassers, entsprechend etwa 3 Mol., ab. Die frisch bereitete und getrocknete Substanz zeigte fast immer einen nachweisbaren Gehalt an Kohlensäure, dessen Menge nach einigen Bestimmungen zwischen 0,3% und 1,2% variierte.

Bei Berührung kleinerer Mengen der Substanz mit Wasser wurde die rotirende Bewegung auf dessen Oberfläche allerdings beobachtet, doch war dieselbe weniger energisch, als bei den übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen, aus alkoholischen Lösungen gewonnenen Hydraten.

Das unter 2 angeführte Hydrat gewann ich mit Benutzung von 96,8% Alkohol aus alkoholischen Kalilösungen.

deren spec. Gew. zwischen 0,980 und 0,985 variirten. Diese Lösungen wurden in Glaszylindern im Luftbade so lange versiedet, bis das Volumen etwa auf die Hälfte reducirt war, und sich meistens schon in ganz geringer Menge eine weisse, specifisch schwerere Schicht von der gelblichen alkoholischen Lösung auf dem Boden des Gefässes abgesetzt hatte. Der Siedepunkt steigerte sich bei dieser Behandlung von etwa 95° auf 116°. Während des Erkalten beobachtet man bald die beginnende Ausscheidung von ausserordentlich langen, sehr dünnen Nadeln, welche sich schnell vermehren, so dass bei etwa 35° die Lösung zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Diese Krystalle zeigen ein ausserordentlich charakteristisches Verhalten während des Trocknens, indem sie vollständig verfilzen, so dass der Habitus in annähernd trockenem Zustande mit dem der Glaswolle einige Aehnlichkeit hat. Beim vollständigen Trocknen vereinigen sich die Nadeln allmählich, vielleicht unter Aenderung der Krystallform, zu einer ganz festen, harten Masse, ohne dass die Zusammensetzung hierdurch anders zu werden scheint. Denn alle Kalibestimmungen, welche theils durch Titriren, theils durch Gewichtsanalyse ausgeführt wurden, entsprechen sowohl bei ganz frisch bereiteter, schnell getrockneter, wie auch bei abgelagerter Substanz der Formel $\text{KHO} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, resp. $2\text{KHO} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Bei nachstehend angegebenen Resultaten sind nur die Gewichtsbestimmungen berücksichtigt.

Berechnet	Gefunden:			
nach der Formel $\text{KHO} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.	III.	IV.
K = 38,6	38,4	38,5	37,6	38,2%
H ₂ O = 44,5	—	—	—	—

Dieses Hydrat, welches schon unter 50° zu schmelzen beginnt, enthielt in frisch vorbereitetem Zustande meist nur Spuren von Kohlensäure. Bei der quantitativen Bestimmung der letzteren erhielt ich bei zwei Versuchen 0,2% und 0,5%.

Im Exsiccator über Schwefelsäure hatte es nach 6 Tagen 25,7% Krystallwasser, entsprechend etwa $1\frac{1}{2}$ Mol., abgegeben, so dass die Verbindung $\text{KHO} + \text{H}_2\text{O}$ zurückblieb.

Bringt man die Substanz in frisch getrocknetem Zustande in kleinen Partikelchen mit Wasser in Berührung, so rotirt sie auf dessen Oberfläche und löst sich dabei schnell auf.

Die unter 4 angeführte Substanz zeigte eine der Formel $\text{KHO} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, resp. $2\text{KHO} + 3\text{H}_2\text{O}$ sich nähernde Zusammensetzung:

Berechnet	Gefunden:	
nach der Formel $\text{KHO} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.
K = 47,1	47,8	47,5
$\text{H}_2\text{O} = 32,5$	—	—

Dieses Hydrat unterscheidet sich von allen in dieser Abhandlung erwähnten namentlich dadurch, dass es in Berührung mit Wasser eine rotirende Bewegung auf der Oberfläche desselben nicht zeigt. — Es zieht an der Luft ziemlich schnell Kohlensäure an und schmilzt bei einer Temperatur, die etwas über 100° liegt.

II. Hydrate des Natriumhydroxyds.

Im Folgenden sind die von mir beobachteten krystallinischen Ausscheidungen des gewässerten Aetznatrons aus alkoholischer Lösung angeführt:

1. Bei vorsichtigem und gelindem Erhitzen einer concentrirten Lösung von Natronhydrat in hochprocentigem Alkohol beobachtet man eine langsame Abscheidung von äusserst feinen Krystallen, deren Menge sich bei Fortsetzung der Erwärmung wesentlich vermehrt. Diese Krystalle, welche nach der Abkühlung der alkoholischen Lösung zumeist allmählich wieder verschwinden, sind sehr unbeständig und lassen sich nur schwierig von der Lösung trennen.

2. Wenn man diese alkoholische Natronlösung, in der sich die feinen Krystalle gebildet haben, vorsichtig weiter erhitzt, so verschwinden dieselben zunächst wieder, doch scheiden sich nach längerer Erwärmung der Lösung bei einer Temperatur von etwa 100° unter theilweiser Verdunstung des Alkohols in sehr reichlicher Menge Aggregate von dichteren Krystallen aus, welche die der Formel $\text{NaHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechende, bis jetzt noch nicht bekannte

Zusammensetzung und das mehrfach erwähnte charakteristische Verhalten bei der Berührung mit Wasser zeigen.

3. Dieselbe Zusammensetzung hatte der Rückstand einer alkoholischen Natronlösung, welche im Exsiccator über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde.

Die unter 1 erwähnten Krystalle zeigten keine constante Zusammensetzung, sondern es variirte nach vielen Analysen der Natrongehalt der frisch bereiteten Substanz zwischen 24% und 30%. Die Verbindung ist nicht sehr hygroskopisch, zieht aber aus der Luft äusserst schnell Kohlensäure an und löst sich mit grosser Geschwindigkeit in Wasser auf, indem sie auf dessen Oberfläche sich lebhaft bewegt.

Zur Darstellung des unter 2 und 3 näher bezeichneten Hydrats wurden Natronlaugen aus 96,8% Alkohol vom spec. Gew. 0,935 in Glaszylindern langsam im Luftbade erwärmt. Während des Erhitzens begann gewöhnlich schon bei 25° bis 30° die Ausscheidung sehr feiner, glänzender Krystalle, die aber während des mehrfach versuchten Abfiltrirens sich wieder zum grossen Theil verflüssigten; in seltenen Fällen zeigte sich statt der Krystalle eine flockige Trübung der Lösung. Bei weiterer Erwärmung bis auf gegen 80° wurde die Flüssigkeit wieder auf einige Zeit ziemlich klar, doch schieden sich bald aufs Neue bei gleichzeitiger theilweiser Verdunstung des Lösungsmittels compactere Krystalle aus, deren Menge allmählich bedeutend zunahm. Diese Krystalle, welche sich nach kurzer Zeit zu Boden senkten, wurden durch sehr poröse Filtrirvorrichtungen isolirt und zwischen Fliesspapier gründlich getrocknet.

Bei den in grösserer Zahl und nach verschiedenen Methoden ausgeführten Natrium- und Wasserbestimmungen des vollständig trocknen Hydrats ergaben sich, auch wenn die Krystalle längere Zeit mit der Mutterlösung in Berührung gewesen waren, stets übereinstimmende Resultate:

Berechnet	Gefunden
nach der Formel $\text{NaHO} + 2\text{H}_2\text{O}$:	im Durchschnitt:
Na = 30,2	29,9%
H ₂ O = 47,4	47,3%.

Das so gewonnene Natronhydrat ist nicht sehr hygro-

skopisch, zieht aber aus der Luft ziemlich schnell Kohlensäure an, so dass solche sogar meistens in der frisch bereiteten Verbindung nachgewiesen und in vielen Fällen quantitativ bestimmt werden konnte. Der Gehalt an Kohlensäure variierte bei frisch bereiteten Krystallen zwischen 0,3% und 1,28%; eine Portion, die 20 Stunden im offenen Gläschen stand, ergab einen Gehalt von 3,52%.

Das Krystallwasser des Hydrats wird im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure allmählich theilweise abgegeben. Nach längerem Erhitzen auf etwa 120° wurde ungefähr die Hälfte des Wassers freigelassen, während die auf 220° erhitzte Substanz nur noch sehr wenig Krystallwasser festhielt, welches durch directe Einwirkung der Flamme vertrieben wurde.

Bei diesem Hydrat ist das am Anfang vorliegender Abhandlung näher charakterisirte Verhalten der aus alkoholischer Lösung gewonnenen Alkalihydrate bei Berührung mit Wasser am meisten ausgeprägt.

Ich bin im Begriff, weitere Krystallisationsversuche mit alkoholischen Lösungen verschiedener Substanzen auszuführen.

Berlin, im Mai 1887.

Berichtigungen.

Bd. 34, S. 550 Zeile 10 v. ob. lies keine HBr statt HBr.

„ 35, „ 71 „ 11 v. u. „ Manganoxyd st. Mangansuperoxyd.

„ „ „ 207 „ 6 v. ob. „ Die Fussnote 1) gehört zu Zeile 15 nach „chlorirt“.

„ „ „ 256 „ 15 v. ob. „
$$\begin{array}{c} \text{N} - \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CO} - \text{CO} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 statt
$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CO} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$$

„ „ „ 352 „ 18 v. u. „ 63,81 statt 64,81.

„ „ „ 358 „ 9 v. ob. „ ungesättigter statt gesättigter.

