

Ueber
die Darstellung einiger Metallalkoholate.

Von
Dr. R. Saenger.

Von den Metallalkoholaten sind bis jetzt bekannt das Kalium-, Natrium- und Thallium-Alkoholat, welche einfach durch Eintragen dieser Metalle in absoluten Alkohol unter Wasserstoffentwicklung gebildet werden, das Aluminium-Alkoholat, welches bei der Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf fein vertheiltes Aluminium neben anderen Produkten entstehen soll, das Zink-Alkoholat, welches auf directem Wege noch nicht dargestellt, sondern nur durch langsame Oxydation des in Aether gelösten Zinkaethyls erhalten worden ist, und das Baryum-Alkoholat, welches durch Einwirkung von Aetzbaryt auf absoluten Alkohol entsteht.

Ich habe versucht Alkoholate der schweren Metalle durch die Einwirkung ihrer Chloride auf Natriumalkoholat zu erhalten. Dabei hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen die Umsetzung in dem Sinne wirklich erfolgt, dass aber die meisten so erzeugten Alkoholate in Alkohol unlöslich sind und von dem mitgebildeten Kochsalz nicht getrennt werden können. Um ihre Bildung aber dennoch nachweisen zu können, wurde, nachdem aller Lösungsalkohol durch Destillation im Wasserbade und Wasserstoffstrom entfernt war, der verbleibende Rückstand mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und nach öfteren Rectificationen für sich, zuletzt über Kalk, absolut gewonnen und bestimmt. Die durch Zersetzung ebenfalls entstandenen Metallhydroxyde wurden dann durch Auswaschen von Natriumchlorid befreit und gewogen. Aus dem Verhältniss des Gewichtes vom erhaltenen Alkohol zu dem der entstandenen Metallhydroxyde ergab sich die Zusammensetzung der betreffenden Alkoholate.

I. Einwirkung von Ferrichlorid auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

Absoluter Alkohol wurde unmittelbar vor dem Versuche längere Zeit über Kalk gekocht und dann sofort in eine Retorte destillirt, an deren Halsende sich ein Chlorcalciumrohr befand. In dem so erhaltenen ganz wasserfreien Alkohol wurde dann Natrium eingetragen unter Zuleiten von Wasserstoffgas, welches, um es völlig trocken zu erhalten, durch 2 Chlorcalciumröhren geleitet wurde. Auf dieses so erhaltene Natriumalkoholat wurde nun die berechnete Menge von ganz frisch vorbereitetem sublimirten Ferrichlorid einwirken gelassen. Es entstand unter heftiger Einwirkung und Erhitzung eine braunrothe Masse, die mit einer braunen Flüssigkeit überschichtet war. Hierauf wurde längere Zeit am umgekehrten Kühler im Wasserbad erhitzt und dann nach dem Absitzen die entstandene braune Flüssigkeit von der rothbraunen Masse in eine andere Retorte abgegossen. Da die braune Lösung aber noch deutlich alkalisch reagirte, wurde abermals 1 Gr. Ferrichlorid hinzugefügt, wobei abermals Erhitzung eintrat. Nachdem wiederum am umgekehrten Kühler im Wasserbad erhitzt worden war, reagirte die Flüssigkeit ganz neutral, es hatte sich abermals eine braunrothe Masse abgeschieden. Die braune Flüssigkeit wurde wieder abgegossen und durch Nachwaschen mit absolutem Alkohol von dem Unlöslichen genau getrennt.

1. Untersuchung der braunen Lösung.

Von derselben wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt und die letzten Spuren davon durch Zuleiten von ganz trockenem Wasserstoffgas aus der Retorte entfernt. Der braunschwarze Rückstand wurde hierauf mit Wasser versetzt, längere Zeit am umgekehrten Kühler im Oelbad bis zum Kochen erhitzt und dann destillirt. Das Destillat wurde hierauf durch so lange fortgesetzte Rectification über Kalk, bis keine Spur Kalk mehr gelöscht wurde, vom Wasser befreit. Es bestand aus 3,6 Gr. Alkohol.

Der in der Retorte gebliebene Rückstand wurde dann filtrirt, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Er hatte ein Gewicht von 3 Gr.

Eine Probe hiervon 0,4745 Gr. wurde dann bis zum constanten Gewicht geglüht, sie verlor 0,0481 Gr. OH^2 oder 10,1 %.

Es entspricht dieser Wasserverlust nahezu dem von FeO^2H , denn dieses verlangt $11,2\%$ OH^2 .

Für die Verbindung: $\text{Fe}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ berechnen sich: 4,4 Gr. Alkohol, während 3,6 Gr. erhalten wurden. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass der in Alkohol gelöste braune Körper der Hauptsache nach die obige Zusammensetzung besitzt.

2. Untersuchung des braunrothen Niederschlages.

Von demselben wurde ebenfalls der Alkohol abdestillirt und derselbe, nachdem er vollkommen frei von anhängendem Alkohol erhalten war, mit Wasser zersetzt. Der Alkoholgehalt, nach der vorhergehenden Art und Weise bestimmt, betrug 2,8 Gr. Der Rückstand wurde hierauf abfiltrirt, mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis sämmtliches Natriumchlorid entfernt worden war, über Schwefelsäure getrocknet und dann gewogen. Es wurden 6 Gr. erhalten. Derselbe hatte die Zusammensetzung: FeO^2H .

War die Zusammensetzung des neben dem Kochsalz entstandenen braunen Niederschlages $\text{Fe}^{\text{O}}_{\text{OC}^2\text{H}^5}$, so mussten bei der Zersetzung neben 6 Gr. FeO^2H erhalten werden 3,1 Gr. Alkohol, erhalten wurden in der That: 2,8 Gr. Der braune Niederschlag hatte also die angegebene Zusammensetzung.

Ein anderer Theil des braunrothen Niederschlages wurde unter der Luftpumpe vollkommen getrocknet und dann im Röhren erhitzt. Es entwich Alkohol, der sowohl durch den Geruch, als auch dadurch erkannt werden konnte, dass er mit schwach leuchtender Flamme brannte.

Dass auch bei der Zersetzung der ersteren Verbindung $\text{Fe}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ durch Wasser das Ferrimonhydroxyd und nicht das Ferriperhydroxyd, wie erwartet werden sollte, erhalten wurde, rührt daher, dass das Ferriperhydroxyd bei 100° nicht bloss im trockenen Zustande, sondern auch, wenn es mit Wasser gekocht wird, in Ferrimonhydroxyd übergeht, wie ich mich durch einen besonderen Versuch, bei welchem durch Ammoniak gefälltes Perhydroxyd angewandt wurde, überzeugt habe.

Bei der Einwirkung von sublimirtem reinen Ferrichlorid auf Natriumalkoholat entsteht nach dem Vorhergehenden also durch Auswechslung der 3 Mgte Chlor gegen Aethoxyl das Ferri-tri-Alkoholat: $\text{Fe}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$, welches in Alkohol löslich ist und durch Wasser in Alkohol und Ferriperhydroxyd zersetzt wird.

Gleichzeitig bildet sich aber auch, da bei der Einwirkung von

Natrium auf Alkohol das Wasser nicht ganz auszuschliessen ist, Ferri-mon-Alkoholat neben Alkohol nach der Gleichung $\text{Fe}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3 + \text{OH}^2 = \text{FeO}(\text{OC}^2\text{H}^5) + 2 \text{C}^2\text{H}^5\text{O}$, welches in Alkohol unlöslich ist.

II. Einwirkung von Chromichlorid auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

Es wurde analog, wie bei dem vorigen Versuch verfahren. 7 Gr. violettes Chromichlorid wurde auf Natriumalkoholat einwirken gelassen, welches aus 3 Gr. Natrium bereitet worden war. Das angewandte Chromichlorid wurde vor dem Eintragen längere Zeit auf 100° erhitzt und fein gepulvert angewandt. Erst nachdem 3 Tage lang am umgekehrten Kühler im Wasserbad erhitzt worden war, hatte die Umsetzung fast ganz stattgefunden. Es war eine dunkelgrüne Lösung und ein hellgraugrüner Rückstand entstanden. Die dunkelgrüne Lösung wurde hierauf in eine andere Retorte übergelassen und durch Nachspülen mit absolutem Alkohol genau getrennt.

1. Untersuchung des hellgrünen Rückstandes.

Nachdem aller Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand mit Wasser zersetzt und ergab 2 Gr. Alkohol, während ein graublaues Pulver, welches analog der Eisenverbindung aus Chromimonhydroxyd bestand, zurückblieb. Da sich bei demselben aber noch unumgesetztes Chromichlorid befand, so wurde das Chromihydroxyd in Salzsäure gelöst und von dem unlöslichen Chromichlorid durch Filtration getrennt. Die erhaltene Lösung wurde hierauf mit Ammoniak gefällt, gekocht bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, filtrirt und gegläht. Man erhielt auf diese Weise 3,1 Gr. Chromioxyd.

Bestand die hellgrüne in Alkohol unlösliche Verbindung aus Chromi-mon-Alkoholat: $\text{CrO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$, so hätten auf das gefundene Chromioxyd erhalten werden müssen 1,9 Gr. Alkohol, gefunden wurden 2 Gr. Es war also in der That diese Verbindung.

2. Untersuchung der dunkelgrünen Flüssigkeit.

Dieselbe wurde ebenfalls von Alkohol befreit und der dunkelgrüne Rückstand mit Wasser zersetzt. Es löste sich derselbe mit grüner Farbe in Wasser, beim Kochen schied sich aber ein hellblauer Niederschlag aus. Erhalten wurden 3 Gr. Alkohol und ebensoviel eines hellblauen Pulvers von Chromiperhydroxyd.

Daraus ergibt sich, dass die lösliche Verbindung Chromitri-Alkoholat: $\text{Cr}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ war. Die Einwirkung des Chromichlorids auf das Natriumalkoholat verläuft also, wenn auch schwieriger, so doch analog der des Ferrichlorids.

III. Einwirkung von Ferrochlorid auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

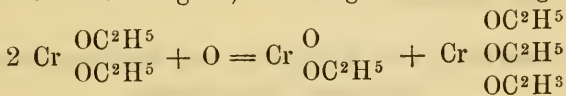
Es werden 6 Gr. völlig wasserfreies Ferrochlorid auf aus 2,5 Gr. Natrium bereitetes Natriumalkoholat bei überschüssigem Alkohol einwirken gelassen. Es trat eine geringe, doch deutlich wahrnehmbare Erwärmung unter Abscheidung einer schwarzen Substanz ein. Als Zersetzungsproduct derselben mit Wasser wurden erhalten 2 Gr. Alkohol und 4 Gr. fester schwarzer Rückstand.

Eine Probe davon wurde dann in einem, an dem einen Ende geschlossenen, nach oben gebogenen und verjüngten Rohre erhitzt, an dessen anderem Ende ein Chlorcalciumrohr vorgelegt war, welches das fortgehende Wasser aufnahm. 1,416 Gr. Substanz gaben 0,0421 Gr. oder 3% Wasser. Diese Menge entspricht nicht der des Ferrohydroxyds. Es ist wahrscheinlich, dass sie ihren Ursprung vorhandenen Ferrimonhydroxyd resp. Ferro-Ferrihydroxyd verdankt.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich mit Sicherheit die Bildung eines Ferro-Alkoholates constatiren, die Zusammensetzung desselben aber nicht sicher angeben.

IV. Einwirkung von Chromochlorid auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

Bei der Einwirkung von Chromochlorid auf Natriumalkoholat entsteht das braune Chromoalkoholat, welches aber schnell unter Aufnahme von Sauerstoff in die beiden Verbindungen des 3werthigen Chroms übergeht, nach folgender Gleichung:



V. Einwirkung von Manganochlorid auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

Es wurden 7 Gr. Manganochlorid, das kurz vor dem Eintragen noch einmal im Zugofen mit Salmiak geschmolzen, in eine Platinschale ausgegossen und im heissen Mörser fein gepulvert worden war, auf Natriumalkoholat, das aus 2,5 Gr. Natrium und

überschüssigem Alkohol bereitet worden war, einwirken gelassen. Es entstand unter geringer Erwärmung eine weisse flockige Masse, die sich aber beim Kochen nach längerer Zeit bräunte.

Nach dem Zersetzen des Alkoholats mit Wasser wurden 4 Gr. Alkohol neben einem braunen unlöslichen Körper, der ursprünglich aus reinem Manganhydroxyd bestand, durch längeres Stehen an der Luft aber, sowie beim Filtriren und Auswaschen des Kochsalzes sich grösstentheils oxydirt hatte, gewonnen. Derselbe wurde an der Luft getrocknet und dann im Porzellantiegel längere Zeit in der Rothgluth erhalten, so dass man sicher sein konnte, dass die ganze Masse sich zu Mangano-Mangani-Oxyd oxydirt hatte. Sie wog: 4,2 Gr., was 4,8 Gr. Manganhydroxyd entspricht.

Wäre dieses Manganhydroxyd aus gebildetem Mangano-Alkoholat: $\text{Mn}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ hervorgegangen, so hätten 5 Gr. Alkohol erhalten werden sollen. Gewonnen wurden 4 Gr. Der Hauptsache nach setzt sich das Manganochlorid also in der That in weisses dem Hydroxyd entsprechendes Alkoholat um.

VI. Einwirkung von Cuprichlorid auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

Bei der Einwirkung von 7 Gr. trockenem Cuprichlorid auf Natriumalkoholat, bereitet aus 2,3 Gr. Natrium, entstand eine schön chromgrüne Masse, welche sich in Alkohol nicht löste. Bei der Zersetzung mit Wasser wurden erhalten 6 Gr. Alkohol und ein grüner unlöslicher Körper, welcher sich beim Auswaschen mit heissem Wasser schnell schwärzte und dann nach Bestimmung des Glühverlustes als die Verbindung $\text{Cu}^3\text{O}^4\text{H}^2$ erkannt wurde. Dieselbe wurde hierauf geglüht und so 7 Gr. CuO erhalten.

Aus dieser Menge berechnen sich für das ursprünglich vorhandene Cupri-Alkoholat: $\text{Cu}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ 8,1 Gr. Alkohol, während 6 Gr. erhalten wurden.

VII. Einwirkung von Bleichlorid auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

Auf Natriumalkoholat, bereitet aus 1,1 Gr. Natrium, wurden 7 Gr. Bleichlorid einwirken gelassen. Nachdem mehrere Tage im Wasserbad am umgekehrten Kühler erhitzt worden war, reagirte der Alkohol noch stark alkalisch, so dass eine bedeutende Umsetzung nicht wohl stattgefunden haben konnte.

VIII. Einwirkung von Antimonchlorür auf Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol.

Zu Natriumalkoholat, welches aus 3 Gr. Natrium und 13 Gr. Alkohol bereitet worden war, wurde Antimonchlorür, gelöst in wasserfreiem Aether, durch einen Einflusstrichter bis zur neutralen Reaction hinzufliessen gelassen. Beim Eintropfen der Flüssigkeit schied sich sofort unter geringer Erwärmung eine weisse Masse ab. Nachdem der Alkohol abdestillirt und zur Entfernung jeglichen Alkoholdampfs trockenes Wasserstoffgas durch die Retorte geleitet worden war, wurden nach der Zersetzung mit Wasser und Destilliren 3 Gr. Alkohol und 6 Gr. Antimonigsäureanhydrid erhalten.

Wären die 6 Gr. Antimonigsäureanhydrid als dreibasischer Antimonigsäure-Aether: $\text{Sb}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ vorhanden gewesen, so hätten 5,7 Gr. Alkohol, wären sie aber als einbasischer Antimonigsäure-Aether vorhanden gewesen, so hätten nur 1,9 Gr. Alkohol erhalten werden sollen. Die gefundene Menge liegt zwischen beiden.

Die weisse unlösliche Substanz, welche zurückblieb, war also ein Gemenge von beiden Alkoholaten oder Aethern.

Die vorhergehenden Versuche zeigen also, dass bei der Einwirkung von Metallechloriden auf Natriumalkoholat meist die entsprechenden Metallalkoholate entstehen, dass dieselben aber, sobald sie in Alkohol nicht löslich sind, von Kochsalz nicht getrennt werden können und dass sie durch eine bei der Darstellung des Natriumalkoholats hinzutretende, nicht zu vermeidende Wassermenge zum Theil in Alkoholate mit weniger Aethoxylen oder in Hydroxyde übergehen.

Jena, März 1876.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF_6](#)

Autor(en)/Author(s): Saenger R.

Artikel/Article: [Ueber die Darstellung einiger Metallalkoholate. 47-53](#)