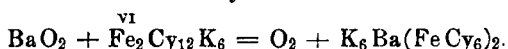


5. H. Kwasnik: Ueber das Verhalten des Baryumsperoxyds gegen Metallsalze.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

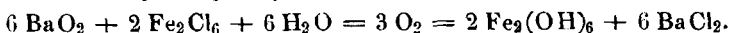
(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1890 veröffentlichte der erste Assistent am pharmaceutischen Institut zu Breslau, Dr. Kassner¹⁾, zwei Methoden zur maassanalytischen Bestimmung des Ferricyankaliums und der Superoxyde der alkalischen Erden, indem er bei der ersteren die Wechselwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Ferricyankalium, bei der letzteren jene des Ferricyankaliums auf Baryumsperoxyd benutzte. Diese letztere Wechselwirkung gestaltete sich in unerwarteter Weise, indem sich dabei der ganze Sauerstoff des Superoxyds als solcher frei entwickelte ohne jede Bildung von Ozon oder Wasserstoffsperoxyd, aber unter Reduction des Ferricyankaliums nach der Gleichung:



Der Process vollzieht sich so glätt, dass es genügt, äquivalente Mengen von Baryumsperoxyd und Ferricyankalium mit kaltem Wasser zu übergiessen, um sofort eine reichliche Entwicklung von reinem Sauerstoff zu erhalten. Man erhält aus 2.3 g 75procentigen Baryumsperoxyds ca. 240 ccm Sauerstoff, während die Berechnung 236 ccm verlangt.

Im Anschluss daran machte ich die Beobachtung, dass Eisenchlorid mit Baryumsperoxyd ebenfalls eine reichliche Sauerstoffentwicklung veranlasse, dass hier aber keine Reduction der Ferriverbindung statfinde und demgemäss auch nur die Hälfte des Sauerstoffes des Baryumsperoxyds frei werde nach der Gleichung

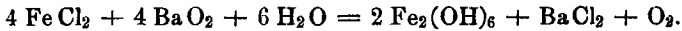


Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Poleck habe ich dies Verhalten weiter verfolgt und die Einwirkung einer grossen Anzahl von Metallsalzen auf Baryumsperoxyd studirt, wobei ich zu neuen und nicht uninteressanten Resultaten gelangte.

Zunächst wurde bei Wiederholung des vorstehend beschriebenen Versuches festgestellt, dass nur die Hälfte des Sauerstoffes des Baryumsperoxyds sich entwickelt, dabei keine Spur einer Ferroverbindung entsteht, ebenso wenig Wasserstoffsperoxyd gebildet wird oder Ozon sich entwickelt. Es stellte sich ferner heraus, dass alle Ferrisalze, Sulfate, Nitrate, Acetate etc. in derselben Weise wirken und dass auch die Ferrosalze die gleiche Wirkung zeigen, nur tritt sie

¹⁾ Archiv der Pharmacie 228 (1890), 182 und 432.

hier langsamer ein, indem der sich zuerst entwickelnde Sauerstoff die Ferroverbindung höher oxydirt und dann erst die Entwicklung des freien Sauerstoffs erfolgt, hier nur der vierte Theil nach der Gleichung:

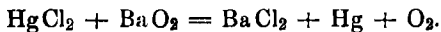


Was nun im Allgemeinen die Wirkung der Metallsalze auf Baryum-superoxyd anlangt, so sind die Salze von Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Calcium, Strontium und Baryum ohne jede Einwirkung, auch beim gelinden Erwärmen findet nicht die geringste Gasentwicklung statt; ein Erhitzen bis zum Sieden des Wassers ist zu vermeiden, weil unter solchen Umständen Baryumsuperoxyd für sich Sauerstoff entwickelt.

Die Magnesiumsalze wirken zwar ein, aber die Gasentwicklung beginnt erst nach einiger Zeit, während Zink- und Cadmiumsalze rascher wirken und Cobalt- und Nickelsalze sofort eine kräftige Gasentwicklung liefern. Das Gemisch nimmt im letzteren Falle die Farbe der betreffenden Hydroxyde an. Mangan-, Chrom- und Aluminiumsalze verhalten sich analog dem Eisenchlorid, Kupfersalze geben sofort ohne Reduction eine reichliche Entwicklung von Sauerstoff.

Während die bisher erwähnten Salze die Hälfte des an Baryum gebundenen Sauerstoffs unter gleichzeitiger Bildung ihrer Hydroxyde freimachen, zeigt die Gruppe der edlen Metalle ein wesentlich anderes Verhalten.

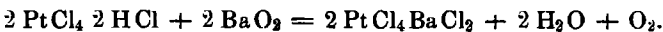
Quecksilbersalze geben sofort eine starke Reaction mit Baryum-superoxyd. Unter Abgabe von Sauerstoff färbt sich das Gemisch immer dunkler, es scheidet sich metallisches Quecksilber als grauschwarzes Pulver ab, welches bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure bisweilen zu metallischen Quecksilberkugeln zusammenfließt,



Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Silbersalze. Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung geben sie einen grauschwarzen Niederschlag, der sich nur zum sehr geringen Theil in Ammoniak löst, veranlasst durch kleine Mengen Baryumoxyd, während nach Entfernung des überschüssigen Baryumsuperoxyds durch verdünnte Salzsäure metallisches Silber als graues Pulver zurückbleibt.

Auf gleiche Weise scheidet sich aus Goldsalzen metallisches Gold als braunschwarzes Pulver ab. Bei sehr verdünnten Goldlösungen und bei möglichst langsamem Verlauf der Reaction beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie bei der Reduction der Goldsalze durch Oxalsäure. Die Flüssigkeit nimmt zuerst einen blauen Farbenton an, und nach einiger Zeit wird das Gold in Form eines glänzenden Spiegels an den Gefäßwänden abgeschieden.

Während diese Reactionen glatt verliefen, zeigt Platinchlorid ein anderes Verhalten; es wurde nicht zu Metall reducirt, obwohl sich auch hier Sauerstoff entwickelte. Die Flüssigkeit blieb auch bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von Barymsuperoxyd gelb gefärbt, ebenso wenig führte Erwärmen zu einem anderen Resultat. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Der hell orangefarbene Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und diese Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. Diese Krystalle waren, wie die Analyse bewies, $\text{PtCl}_4 \text{BaCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Es wurden 28.24 pCt. Platin gefunden, während die Rechnung 28.73 pCt. verlangte. Zu diesen Versuchen war die gebräuchliche Platinchloridlösung der Laboratorien angewandt worden, welche die Verbindung $\text{PtCl}_4 2 \text{HCl}$ enthält, wodurch sich die Entstehung der Doppelverbindung leicht erklärt.



Sie verhält sich vollständig indifferent gegen Barymsuperoxyd, das gleiche Verhalten zeigen aber auch die anderen Platindoppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden, aus keinem derselben wird Platin reducirt. Anders dagegen ist die Einwirkung des Barymsuperoxyds auf reines Platinchlorid und auf die Doppelverbindungen desselben mit Metallsalzen, welche aus Barymsuperoxyd Sauerstoff freimachen. Wird eine Molekel der Verbindung $\text{PtCl}_4 2 \text{HCl}$ in wässriger Lösung mit einer Lösung von zwei Molekeln Silbernitrat vermischt, so scheidet sich ein Gemisch von Platinchlorid-Chlorsilber, $\text{PtCl}_4 2 \text{AgCl}$, und von Chlorsilber aus, während gleichzeitig eine gelbrothe, silberfreie Lösung von Platinchlorid entsteht. Wird dieses Gemisch der Einwirkung von Barymsuperoxyd ausgesetzt, so findet unter Sauerstoffentwicklung eine Abscheidung von schwarzen Flocken statt, während gleichzeitig bei Einwirkung von überschüssigem Barymsuperoxyd die überstehende gelbe Flüssigkeit sich entfärbt, wodurch die Zersetzung des Platinchlorids bewiesen wird. In der That besteht der Niederschlag nach Entfernung des überschüssigen Barymsuperoxyds durch verdünnte Salzsäure nur aus metallischem Platin und Silber, wie durch die Analyse leicht nachzuweisen war.

Der Umstand, dass das in Wasser unlösliche Chlorsilber durch Barymsuperoxyd unter Entwicklung der ganzen Menge seines Sauerstoffs reducirt wird, führte zur Prüfung anderer unlöslicher Metallsalze. Als Resultat der Untersuchung einer Anzahl unlöslicher Sulfate, Carbonate, Phosphate, Arseniate ergab sich, dass die Wahl der Säure ohne jeden Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist, in allen Fällen entwickelt sich Sauerstoff unter Bildung der betreffenden Hydroxyde, nur ist naturgemäss die Einwirkung hier eine langsamere. Während

bei einigen dieser unlöslichen Salze der Beginn der Einwirkung durch Erwärmen eingeleitet werden muss, findet diese Umsetzung bei anderen, wie Ferriphosphat, Kupfercarbonat, Quecksilberchlorür und Chlorsilber verhältnissmässig leicht statt. Die Reduction von Chlorsilber gestaltet sich nach dieser Methode zu einer leicht ausführbaren Operation.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

6. Rud. Weber und E. Sauer: Ueber die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat der Eine von uns¹⁾ eine eingehende Untersuchung über die Beziehung der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Glasfabrikate (Spiegel-, Fenster-, Hohl-, auch optisches Glas) zur chemischen Zusammensetzung veröffentlicht, deren Resultat darin gipfelt, dass die Widerstandsfähigkeit der Gläser nicht an eine chemische Formel, wohl aber an gewisse Normen geknüpft ist. Letztere sind durch die Bestimmung des Glases, ob Spiegel-, Fenster- oder Hohlglas, bedingt.

Im Anschluss an diese Arbeiten sind in letzterer Zeit Versuche speciell über die Zusammensetzung eines für chemische Geräte geeigneten, genügend widerständigen Glases ausgeführt worden, deren Resultate bereits Anfang April vorigen Jahres publicirt worden sind.²⁾

Ein Glasgeräth, welches insbesondere damals Anstoss zu jenen Arbeiten gab, war eine Kochflasche von ca. 1 Liter Inhalt, die bei 800 g Wasserfüllung, 4 Wochen ruhig im Laboratorium stehend, 0.162 g Substanz an das Wasser abgegeben hatte. Dabei war die innere Glasfläche jenes Kolbens mit einer schleimigen Haut bedeckt. Die Analyse dieses Glases ergab:

Kieselsäure	74.19 pCt.
Thonerde	0.40 »
Kalk	5.85 »
Kali	7.32 »
Natron	12.24 »
	<hr/>
	100.00 pCt.

¹⁾ Rud. Weber, Poggend. Anal. neue Folge, Bd. IV pag. 431 (1879).

²⁾ Sprechsaal 1891 No. 14. vom 2. April.