

## Mittheilungen.

### 198. Th. Poleck: Ueber Natriumsuperoxyd.

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. April vom Verfasser.)

Ich hatte meine beiden Assistenten, HHrn. Höhnel und Kassner, veranlasst, die Einwirkung des Natriumsuperoxyds und ihre analytische Verwerthung für eine Anzahl Verbindungen zu studiren, und theile die bisher erhaltenen Resultate mit.

Fussend auf die früher von Prof. Kassner<sup>1)</sup> in Münster und Kwasnik<sup>2)</sup> im pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau ausgeführten Arbeiten über die Einwirkung vom Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd wurde, wie vorauszusehen war, bei dem Natriumsuperoxyd ein ganz analoges Verhalten beobachtet, nur vollzogen sich die Prozesse mit ungleich grösserer Energie.

Quecksilber-, Silber- und Goldsalze werden unter Entwicklung von Sauerstoff reducirt, Platinchlorid erst, wenn seine Verbindung  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$  durch ein Silbersalz zerlegt wird, dann aber findet sowohl die Reduction des Platinchlorids wie des Chlorsilbers zu Metall statt. Ebenso verhalten sich die Platindoppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden, Platin wird erst nach Zusatz eines Silbersalzes reducirt.

Aus Ferro- und Ferrisalzen wird durch Natriumsuperoxyd Ferridhydroxyd gefällt, dagegen aus Mangan- und Cobaltsalzen sofort Mangansuperoxyd und Cobaltoxyd, Uebermangansäure wird zu Mangansuperoxyd reducirt, Chromoxyd wird zu Chromsäure oxydirt, Uransalze geben Natriumperuranat,  $\text{U}_2\text{O}_8\text{Na}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz wird durch Alkohol ausgefällt und durch Salzsäure unter Chlorentwicklung zerlegt. Wird die gelbe Lösung dieses Uransalzes längere Zeit gekocht, so wird sie weinroth, dann entwickelt sie beim längeren Kochen Sauerstoff und es scheidet sich das in Wasser unlösliche Natriumuranat,  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ , ab. Wismuthhydroxyd und seine Salze werden rasch zu Wismuthsäure oxydirt.

Gegen Ferridcyanalium verhält sich Natriumsuperoxyd wie die entsprechende Wasserstoff- und Baryumverbindung, sie reducirt es energisch zu Ferrocyanalium und stellt sich dies Verhalten damit der von Prof. Kassner<sup>3)</sup> zuerst publicirten Methode der maass-

1) Arch. d. Pharm. 228, 182 und 432.

2) Diese Berichte 25, 67.

3) Arch. d. Pharm. 228, 182 und 432.

analytischen Bestimmung dieses Körpers zur Seite. So wurden in dem zu dieser Untersuchung verwandten Natriumsuperoxyd 83.62 pCt. der reinen Verbindung gefunden.

Die Trennung und quantitative Bestimmung von Eisen und Chrom einerseits und Mangan und Chrom andererseits vollzieht sich leicht und glatt auf nassem Wege und giebt gute Resultate. Eisen wird als Ferrihydroxyd, Mangan als Superoxyd gefällt, Chrom geht als Chromsäure in Lösung, diese wird dann durch Alkohol reducirt und das Chrom als Chromoxyd gewogen. So wurden in einem Versuche in einer Mischung von Ammonferrosulfat und Chromalaun 99.81 pCt. des ersteren und 99.93 pCt. des letzteren Salzes, und bei einer Mischung von Mangansulfat und Chromalaun wurden 99.96 pCt. der ersteren und 99.67 pCt. der letzteren Verbindung wiedergefunden.

Die Analyse und Trennung von Zinn, Antimon und Arsen vollzieht sich auf nassem Wege sehr leicht in den durch Schwefelwasserstoff gefällten und dann in Schwefelammonium gelösten Schwefelverbindungen. Die letztere Lösung wird entweder verdampft, um das überschüssige Schwefelammonium zu entfernen, oder es werden die Schwefelmetalle noch einmal ausgefällt. Diese werden dann in einem hohen Becherglas mit Wasser übergossen und Natriumsuperoxyd in kleinen Mengen so lange zugesetzt, bis die Farbe der Schwefelmetalle verschwunden ist, was nach Verlauf weniger Minuten der Fall ist. Die Oxydation der Metalle und des Schwefels ist eine vollständige. Die Sauerstoffverbindungen der Metalle werden nach bekannten Methoden getrennt.

So wurden in zwei Versuchen mit ihrem Gehalt nach bekannten Mischungen von Brechweinstein, Zinn und arseniger Säure

99.67 pCt. und 99.86 pCt. Brechweinstein,

99.64 » » 99.91 » Zinn und

99.83 » » 99.75 » der arsenigen Säure

wiedergefunden.

Diese Methode der Oxydation der Schwefelmetalle hat in dem gegebenen Falle vor jener durch Salpetersäure auch den Vorzug, dass sie bei toxikologischen Untersuchungen sofort die Anwendung des Marsh'schen Apparats gestattet.

Die Aufschliessung von Kiesen und Blenden zum Zweck ihrer Analyse ist schon von verschiedenen Seiten versucht und ihr Verlauf beschrieben worden. Die Oxydation geht bei Anwendung von gleichen Theilen Natriumsuperoxyd und Natriumcarbonat vollständig und glatt vor sich und würde eine vortreffliche analytische Methode abgeben, wenn die Wahl der Gefässe nicht Schwierigkeiten machte. Ganz abgesehen von Porcellan, werden Silber-, Platin- und Nickeltiegel dabei stark angegriffen. Ein Platintiegel verlor bei jeder Operation 0.05—0.1 g an Gewicht.

Durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Bleioxyd bei Gegenwart von Wasser entsteht nicht das Natriumorthoplumbat, sondern das Metaplumbat,  $PbO_3Na_2 + 4H_2O$ , wie durch die Analyse festgestellt wurde. Die Darstellung des Orthoplumbats,  $Pb(O Na)_4$ , entsprechend den von Prof. Kassner entdeckten Orthoplumbaten der alkalischen Erden gelang bis jetzt nicht.

Jod wird beim Erhitzen mit Natriumsuperoxyd sehr leicht und rasch in das in Wasser schwer lösliche saure Natriumperjodat  $J_6O_6H_3Na_2$  übergeführt. Seine Identität wurde durch seine Schwerlöslichkeit, sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, gegen Blei-, Baryum- und Silbersalze festgestellt. Durch Behandeln des normalen Silberperjodats mit Brom, Eindampfen der Lösung zunächst bei ca.  $60^\circ$  und dann im Vacuum wurde die freie Ueberjodsäure,  $HJO_4 + 2H_2O$ , in schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Nach dieser Methode entstanden ca. 65 pCt. der theoretischen Ausbeute an Natriumperjodat.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Oxydation von Kohlenstoffverbindungen in alkoholischer Lösung gute Resultate zu versprechen scheint, da Alkohol von Natriumsuperoxyd nicht angegriffen wird, während Aether sich sofort entzündet.

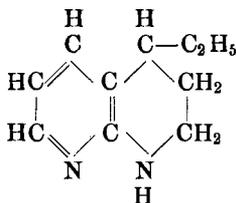
Die Untersuchung der weiteren Verwendung des Natriumsuperoxyds in der Analyse wird fortgesetzt.

### 199. A. Pinner: Ueber Nicotin (Metanicotin).

[7. Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 9. April.)

Vor einiger Zeit hatte Hr. Étard in den Compt. rend. zwei Abhandlungen veröffentlicht, in denen er neue Beweise für die Zulässigkeit der von ihm früher aufgestellten Constitutionsformel des Nicotins zu erbringen sich bestrebt. Nach ihm soll nämlich das Nicotin



constituirt sein, d. h. es soll, wenn wir von allen übrigen Eigenthümlichkeiten dieser Formel absehen, das Alkaloïd eine NH-Gruppe enthalten, also eine Imidbase sein, während aus allen sonst bekannten