© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Dämpfe von Untersalpetersäure und Stickoxidgas entwickelt, die mit Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung braun färbt und die mit der gleichen Säure versetzte Indigolösung rasch zerstört. Natürlich bläut eine wässrige und mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Auflösung des besagten Rückstandes den Jodkaliumstärkekleister, wie auch die Guajaktinctur. Diese Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dass die beim Schütteln des Kupferpulvers mit wässrigem Ammoniak und Sauerstoff entstehende lasurblaue Flüssigkeit neben Kupferoxid auch noch salpetrichtsaures Ammoniak enthält, welches Salz bei Zusatz von Natron zersetzt wird unter Bildung von Natronnitrit. Der erwähnte gelbe Rückstand besteht dem grössern Theile nach aus letzterem Salz, dem freies und kohlensaures Natron nebst einer Spur von Kupferoxid beigemengt ist. Schliesslich bemerke ich noch, dass Herr Hofrath Wöhler mir diesen Sommer eine Notiz mittheilte, welcher gemäss einer seiner Schüler mittelst Schwefelsäure aus der blauen Flüssigkeit, welche er beim Aussetzen von Kupferspänen und wässrigem Ammoniak an die Luft erhielt, rothbraune Dämpfe entwickelt, die Sache aber nicht weiter verfolgt habe.

Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxide mit Säuren.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 11. Febr. 1857.)

Bei meinen Untersuchungen über die verschiedenen Zustände des chemisch gebundenen Sauerstoffes habe ich mich vielfach mit den metallischen Superoxiden beschäftiget und eine Reihe von Thatsachen ermittelt, deren nähere Kenntniss für die Chemiker nicht ohne Interesse sein dürfte.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Essigsaures Bleisuperoxid. Schüttelt man in der Kälte conzentrirte Essigsäure mit einer hinreichenden Menge fein geschlemmter Mennige etwa 15 Minuten zusammen und filtrirt man dann das Gemeng ab, so wird, ohne dass sich Bleisuperoxid ausgeschieden, eine klare Flüssigkeit erhalten, welche gegen 9 % Mennige gelöst enthält. Aus dieser anfänglich süsslichsauer, hintennach eigenthümlich stechend schmeckenden Lösung tritt allmählig braunes Superoxid aus, und zwar um so früher und reichlicher, je stärker die Essigsäure mit Mennige beladen worden. Aber auch eine und eben dieselbe Lösung zerfällt langsamer oder rascher in sich ausscheidendes Superoxid und gelöst bleibendes Bleiacetat, je nach der obwaltenden Temperatur: in der Kälte ungleich langsamer als bei erhöheter Temperatur, in der Siedhitze sehr rasch, während bei etwa 18° unter Null die Verbindung beständig ist. Verdünnung mit Wasser wirkt wie Wärme.

Lässt man unter lebhaftem Umrühren in eine frisch bereitete Mennigelösung so lange verdünnte Schwefelsäure tröpfeln, bis eine abfiltrirte Probe weder mit dieser Säure noch mit Mennigelösung sich mehr trübt, und trennt man hierauf durch Filtration das entstandene Bleisulfat ab, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die nichts anderes als in Essigsäure gelöstes Bleisuperoxid ist, und aus welcher letzteres mit Kali, Ammoniak u. s. w. sich fällen lässt. Aber auch das reine gelöste essigsaure Bleisuperoxid zeigt keine Beständigkeit, indem sich aus demselben auch bei gewöhnlicher Temperatur Superoxid abtrennt; bis jedoch alles PbO_2 unter diesen Umständen ausgeschieden ist, können Tage vergehen, während bei der Siedhitze die Zersetzung sehr rasch erfolgt und bei 18° unter Null gar nicht eintritt. Ich bemerke hier, dass wie die Wärme und das Wasser, auch die Anwesenheit von freier Schwefelsäure oder Salpetersäure in unserer Lösung ein rasches Zerfallen des es-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

sigsauren Bleisuperoxides verursacht, wogegen die Gegenwart von Phosphorsäure das Austreten des braunen Bleioxides verhindert. (Siehe weiter unten.)

Da das Bleisuperoxid in Essigsäure sich nicht auflöst, von dieser Säure aber die Mennige ziemlich reichlich aufgenommen wird, so könnte es scheinen, als ob das rothe Bleioxid als solches mit der Essigsäure eine lösliche Verbindung einginge. Folgende Gründe sprechen jedoch gegen eine solche Annahme und machen es gewiss, dass die Mennigelösung ein Gemeng von essigsaurem Bleioxid und essigsaurem Bleisuperoxid ist. Wäre in besagter Lösung die Mennige noch als solche vorhanden, so müsste aus jener durch Kali u. s. w. auch wieder Mennige gefällt werden können. Nun wird allerdings aus der Mennigelösung durch Kali u. s. w. eine gelbrothe Materie niedergeschlagen, welche sich jedoch durchaus wie ein Gemeng von Bleioxid und Superoxid verhält. Die Mennige für sich allein bläut nämlich weder die Guajaktinctur noch den jodkaliumhaltigen Stärkekleister, während diess das freie Bleisuperoxid oder auch ein inniges Gemeng desselben mit Oxid wohl thut. Der in erwähnter Weise aus der Mennigelösung erhaltene Niederschlag bläut aber die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister, woraus erhellt, dass in der gelbrothen Materie Oxid und Superoxid nicht wie in der Mennige chemisch verbunden, sondern nur gemengt sind. Zu erwähnen ist hier auch noch, dass besagtes Oxidgemeng in kalter conzentrirter Essigsäure vollständig löslich ist und damit eine Flüssigkeit liefert, wieder völlig gleich der Mennigelösung. Die Thatsache, dass mittelst Schwefelsäure die Mennigelösung von ihrem Oxidgehalt gänzlich sich befreien lässt, so dass die rückständige Flüssigkeit nur noch essigsaures Bleisuperoxid enthält, zeigt deutlich, dass die Löslichkeit des letztern in Essigsäure nicht durch das mit ihm vergesellschaftete Bleioxid bedingt wird. Hiezu kommt noch die

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

weitere Thatsache, dass aus der Mennigelösung das Bleisuperoxid wie aus der reinen essigsauren Superoxidlösung freiwillig sich abtrennt.

Aus den angeführten Thatsachen darf man daher wohl schliessen, dass beim Auflösen der Mennige in Essigsäure die in ersterer Substanz chemisch mit einander verbundenen Oxide sich trennen und in der entstandenen Lösung essigsaures Bleioxid und essigsaures Bleisuperoxid neben einander vorhanden sind.

Warum sich das gewöhnliche Bleisuperoxid in Essigsäure nicht auflöst, während das mit Bleioxid in der Mennige verbundene gleiche Superoxid diess thut und warum das einmal mit Essigsäure vergesellschaftete Superoxid allmählig von ihr wieder sich abtrennt, sind Fragen, welche ich nicht beantworten kann. Nur das geht aus den vorliegenden Thatsachen hervor, dass das Bleisuperoxid in zwei Zuständen existiren kann: in einem Zustande, in welchem es mit Essigsäure verbindbar ist, und in einem andern, in welchem es eine solche Verbindung nicht eingehen kann. Ein ähnliches verschiedenartiges Verhalten zeigen auch noch andere Oxide, wie z. B. Zinnoxid, welches je nach seiner Darstellungsweise in Salpetersäure entweder löslich oder das Gegentheil ist.

Bei weitem das Interessanteste an der Mennigelösung und dem essigsauren Bleisuperoxid ist jedoch das oxidirende Vermögen dieser Flüssigkeiten, welches demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes gleich kommt, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Die Indigotinctur wird von beiden Flüssigkeiten schon in der Kälte eben so rasch wie durch ozonisirten Sauerstoff, Chlor oder ein unterchlorichtsaures Salz zerstört, wie auch durch dieselben die Guajaktinctur auf das Tiefste gebläut wird. Die oxidirbarern Metalle entziehen ebenfalls schon in der Kälte den besagten Lösungen den activen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Sauerstoff ziemlich rasch und berauben die letztern desshalb auch ihres Vermögens, die Indigolösung zu zerstören oder die Guajaktinctur zu bläuen. Schüttelt man z. B. fein zertheiltes Zink, Eisen, Blei, Kupfer u. s. w. nur kurze Zeit mit Mennigelösung oder reinem essigsauren Bleisuperoxid, so entstehen die Acetate dieser Metalle unter Verlust der Bleichkraft besagter Lösungen. Auch Quecksilber wirkt auf die letztere noch ziemlich rasch desoxidirend ein unter Bildung von essigsaurem Quecksilberoxidul; ja selbst fein zertheiltes Silber thut diess noch, obgleich etwas langsamer als das letztgenannte Metall.

Schweflichte Säure fällt aus beiden Lösungen sofort Bleisulfat, woraus erhellt, dass SO_2 augenblicklich zu Schwefelsäure sich oxidirt. Arsenigte Säure zerstört sofort das oxidirende Vermögen unserer Lösungen unter Bildung von Arsensäure. Schwefelblei wird durch beide Flüssigkeiten zu Bleisulfat oxidirt, was sich am bequemsten dadurch zeigen lässt, dass man in dieselben einen von Schwefelblei gebräunten Papierstreifen eintaucht, unter welchen Umständen das gefärbte Papier beinahe augenblicklich gebleicht wird. Beide Lösungen zersetzen das Jodkalium unter Bildung von Jodblei und Ausscheidung freien Jodes, welchem letztern Umstande es beizumessen ist, dass unsere Flüssigkeiten den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläuen.

Fügt man zu dem so gebläueten Kleister eine hinreichende Menge von essigsaurer Mennige oder essigsaurem Bleisuperoxid, so verschwindet die Färbung, um bei Zusatz von einiger schweflichten Säure wieder zum Vorschein zu kommen, woraus zu erhellen scheint, dass die erwähnten Lösungen das anfänglich von ihnen ausgeschiedene Jod selbst in der Kälte zu Jodsäure zu oxidiren vermögen.

Voranstehende Angaben genügen zu zeigen, dass das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxid schon bei gewöhnlicher

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Temperatur gegen viele unorganische oxidirbare Materien als ein kräftig oxidirendes Agens sich verhält und dem freien ozonisirten Sauerstoff durchaus analog wirkt; es gibt aber auch organische Substanzen, welche dem in Essigsäure gelösten Bleisuperoxid schon bei gewöhnlicher Temperatur sein O rasch entziehen, in welcher Beziehung das Terpentinöl und das in Wasser gelöste Eiweiss als besonders ausgezeichnet hervorzuheben sind. Vermischt man in gehöriger Menge die genannten Substanzen mit Bleisuperoxidlösung, so verliert diese sofort ihre Fähigkeit, Jodkaliumkleister und Guajaktinctur zu bläuen, oder irgend eine der oben erwähnten Oxidationswirkungen hervorzubringen, was zeigt, dass der im Superoxid enthaltene active Sauerstoff sich auf das Terpentinöl oder Eiweiss wirft, in diesen Materien unstreitig mancherlei Oxidationswirkungen hervorbringend, welche ich jedoch noch nicht näher untersucht habe.

Essigsaures Mangansuperoxid. So wenig als das Bleisuperoxid löst sich auch das Mangansuperoxid in Essigsäure auf, unter gegebenen Umständen können jedoch die beiden letztgenannten Substanzen ebenfalls eine chemische Verbindung mit einander eingehen. Fügt man zu einer frisch bereiteten Mennigelösung so viel gelöstes Manganoxidulsulfat, dass kein Niederschlag von schwefelsaurem Blei mehr erfolgt, und trennt man letzteres durch Filtriren vom Uebrigen ab, so wird eine tief rothbraune Flüssigkeit erhalten, welche neben essigsaurem Manganoxidul essigsaures Mangansuperoxid enthält, welchem letztern die Flüssigkeit ihre tiefe Färbung verdankt. Setzt man zu der reinen essigsauren Bleisuperoxidlösung gelöstes schwefelsaures Manganoxidul, so bildet sich Bleisulfat und essigsaures Mangansuperoxid, woraus erhellt, dass das zweite Sauerstoffequivalent des gelösten Bleisuperoxides unter den erwähnten Umständen auf das Oxidul des Mangansulfates übergetragen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

wird, um Mangansuperoxid zu bilden, welches sich mit Essigsäure verbindet, während das entstandene Bleioxid mit der Schwefelsäure unseres Sulfates zusammen tritt.

Die so erhaltene Lösung von essigsaurem Mangansuperoxid ist bei gewöhnlicher Temperatur ungleich beständiger, als das essigsaure Bleisuperoxid, bis zu ihrem Siedpunkt erhitzt, trübt sie sich jedoch ebenfalls in Folge des sich ausscheidenden Mangansuperoxides. In der Kälte lässt sie letzteres langsam fallen, so dass Wochen vergehen, bis alles Superoxid ausgeschieden ist. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass sowohl das in der Siedhitze, als das bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Mangansuperoxid in Essigsäure nicht mehr löslich ist.

Wie die essigsaure Bleisuperoxidlösung bewirkt auch diejenige des Mangansuperoxides schon in der Kälte die Zerstörung der Indigotinctur, ebenso die augenblickliche Bläuung des Jodkaliumkleisters und der Guajaktinctur. Die oxidirbarern Metalle, das Quecksilber und das Silber noch eingeschlossen, im fein zertheilten Zustande mit der essigsauren Mangansuperoxidlösung geschüttelt, entfärben letztere, indem sie dem gelösten Superoxide seinen activen Sauerstoff entziehen und in Acetate verwandelt werden. Durch schweflichte Säure wird die Färbung unserer Lösung augenblicklich zerstört unter Bildung von Mangansulfat.

Wenn auch gemäss den gemachten Angaben das oxidirende Vermögen des in Essigsäure gelösten Mangansuperoxides demjenigen des essigsauren Bleisuperoxides ähnlich ist, so lässt sich doch sagen, dass das letztere rascher und energischer als das erste oxidirt.

Phosphorsaures Bleisuperoxid. Aehnlich der Essigsäure verhält sich die Phosphorsäure gegen das gewöhnliche freie und das in der Mennige an basisches Oxid gebundene Bleisuperoxid; ersteres löst sie nicht, letzteres aber ziemlich reichlich auf. Schüttelt man in der Kälte mässig

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

conzentrirte Phosphorsäure nur kurze Zeit mit Mennige zusammen und filtrirt dann ab, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut, wie überhaupt die oxidirenden Wirkungen des essigsauren Blei- und Mangansuperoxides hervorbringt. Ausser dem Bleisuperoxid enthält jedoch die besagte Lösung auch noch Bleioxid, welches mittelst Schwefelsäure sich ausfällen lässt. Noch rascher nimmt die Phosphorsäure das Superoxid aus der Mennige auf, wenn jene mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, weil letztere mit dem basischen Oxid zu Sulfat sich verbindet. Wendet man beide Säuren im rechten Verhältniss an, so wird eine Lösung erhalten, die nur Bleisuperoxid und kein Oxid enthält. Auch die mit Salpetersäure oder Essigsäure versetzte Phosphorsäure nimmt das Superoxid der Mennige rascher auf, als diess die reine Säure thut.

So weit meine Erfahrungen bis jetzt gehen, ist die phosphorsaure Bleisuperoxidlösung bei gewöhnlicher Temperatur von noch grösserer Beständigkeit, als das essigsaure Mangansuperoxid. In der Siedhitze wird jedoch das Superoxid unter Sauerstoffverlust in basisches Oxid verwandelt, welches in der Phosphorsäure gelöst bleibt, woher es kommt, dass die Superoxidlösung, nachdem sie nur kurze Zeit im Sieden erhalten worden, ihre Fähigkeit Indigotinctur zu zerstören, Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. verloren hat. Selbst in der Kälte verliert, obwohl sehr langsam, die phosphorsaure Bleisuperoxidlösung ihre oxidirenden Eigenschaften, ohne dass sich Superoxid ausschiede, woraus erhellt, dass PbO_2 allmählig in PbO übergeführt wird.

Weiter oben ist bemerkt worden, dass die Anwesenheit von Phosphorsäure in der essigsauren Bleisuperoxidlösung das Austreten von PbO_2 verhindere. Diese Thatsache wird aus der erwähnten grössern Beständigkeit des phosphor-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

sauren Bleisuperoxides begreiflich, welches entsteht, wenn PO_5 zu der Lösung des essigsauren Bleisuperoxides gefügt wird.

Arsensaures Bleisuperoxid. Auch diese Säure vermag einiges PbO_2 aus der Mennige aufzunehmen; denn schüttelt man eine Lösung der erstern mit dem rothen Oxide zusammen, so bläut die filtrirte farblose Flüssigkeit den Jodkaliumkleister und die Guajaklösung, wie sie auch die Indigotinctur zerstört. Es sind jedoch diese Reactionen weniger stark, als die durch die oben erwähnten Lösungen von PbO_2 hervorgebrachten, und werden nach kurzem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr erhalten, weil das Bleisuperoxid sich bald in basisches Oxid verwandelt.

Weinsaures Bleisuperoxid. Eine Lösung von Weinsäure mit Mennige geschüttelt und hierauf filtrirt, enthält merkliche Mengen von PbO_2, wie daraus erhellt, dass sie ebenfalls Jodkaliumkleister stark bläut u. s. w.; nach kurzer Zeit hat sie jedoch dieses Vermögen eingebüsst, weil das zweite Sauerstoffequivalent von PbO_2 oxidirend auf die Weinsäure einwirkt, in Folge dessen sich weinsaures Bleioxid ausscheidet.

Salpetersaures Silbersuperoxid. Bis jetzt lässt sich das reine AgO_2 nur mittelst $\overset{0}{O}$ und Ag darstellen, denn das auf electrolytischem Wege gewonnene enthält bekanntlich immer noch etwas Salpeter- oder Schwefelsäure. Nach meinen Erfahrungen löst sich, wie letzteres, auch das reine Superoxid als solches in Salpetersäure auf, derselben schon in sehr kleiner Menge eine tiefbraune Färbung verleihend. Verdünnt man eine mit Superoxid reich beladene Salpetersäure stark mit Wasser, so scheidet sich daraus ein grosser Theil von AgO_2 als schwarzes Pulver wieder aus. In der Kälte hält sich das gelöste Silbersuperoxid lange unzersetzt, wie man am Dunkelbleiben desselben bemerkt; bei

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

erhöheter Temperatur setzt es sich rasch in Silbernitrat und frei werdenden Sauerstoff um.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die Superoxide des Bleies, Manganes und Silbers fähig sind, als solche selbst mit kräftigen Säuren sich zu vergesellschaften, und in diesem Verbindungszustande ein grosses oxidirendes Vermögen besitzen. Es ist desshalb zu vermuthen, dass es auch noch andere Superoxide und Säuren gebe, welche unter geeigneten Umständen sich wie die Essigsäure mit Bleisuperoxid mit einander verbinden lassen. Ob solche Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen gebildet sind und im festen Zustande existiren können, müssen künftige Untersuchungen zeigen.

Ueber Mennigebildung auf nassem Wege.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 29. April 1857.)

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins und des Kupfers der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird, schon in der Kälte die Elemente des Ammoniakes zu oxidiren und das Nitrit dieser Basis zu bilden, veranlasste mich zu untersuchen, ob auch das Blei einen gleichen Einfluss ausübe, und ich will bemerken, dass das von mir angewendete Metall mittelst Zinkstäbchen aus Bleizuckerlösung abgeschieden und durch Waschen mit Wasser sorgfältigst von den anhaftenden Salzen befreit wurde.

Solches Blei in einen lufthaltigen Kolben gebracht und mit wässrigem Ammoniak übergossen, wurde durch Schütteln an den Wandungen des Gefässes so vertheilt, dass das Metall hier anhaftend nicht vom Salmiakgeist bedeckt und

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: 1_1857

Autor(en)/Author(s): Schönbein (Schoenbein) Christian Friedrich

Artikel/Article: Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxide mit Säuren 487-496