Ueber eine neue katalytische Erscheinung und über den Dimorphismus des Barytes.

Von

Dr. G. Brügelmann.

Stellt man den Baryt (BaO) aus dem Hydrate, um der sonst eintretenden bedeutenden Verschlackung durch die aufschliessende Wirkung des Hydrates und Oxydes mit entsprechendem Materialverluste zu entgehen, nicht in Graphit- oder Thon- sondern in Platin-Gefässen dar, so resultirt, wie ich vor einiger Zeit beobachtet habe, ein Präparat, welches sich, schon bei oberflächlicher Betrachtung, wesentlich von dem früher von mir in Graphit-Tiegeln*) erhaltenen unterscheidet.

Dieses letztere besteht aus einem weichen Filze elastischer Nadeln, welche nicht regulär sind (meinen neueren Beobachtungen zufolge anscheinend hexagonal), deutliche chromatische Polarisation zeigen und das spezifische Gewicht 5,32 besitzen.

Der auf ganz gleiche Weise in Platin dargestellte Baryt dagegen hat ein festeres Gefüge, zeigt — im reinen Zustande — obwohl namentlich unter dem Mikroskope im reflectirten Lichte deutlich krystallisirt erscheinend — keine Spur von Polarisation, ist also regulär**) und hat das wesentlich höhere spezifische Gewicht 5,74.

Da das Ausgangsmaterial in beiden Fällen dasselbe ist, so kann die Verschiedenheit der Präparate nur durch eine Einwirkung der Zersetzungsgefässe hervorgerufen werden. Obwohl nun hierbei nicht ohne Weiteres zu sagen ist, ob das Platin oder aber der Graphit oder Thon die Ursache solcher eigenthümlicher katalytischer Erscheinung sind, da

*) Vergl. diese Zeitschrift 19, 286.

**) Wegen der sehr ineinander geschobenen Krystallisation waren bestimmte Formen nicht constatirbar.

der Vorgang an sich im Verborgenen liegt und auch keine indirecten Handhaben zu einer Prüfung desselben zu finden waren, das Resultat also allein und scheinbar unvermittelt zu Tage tritt, bin ich doch der Ansicht, dass das Platin formändernd wirkt, und zwar aus dem Grunde, weil katalytische Erscheinungen anderer Art, wie allbekannt, an diesem Metalle längst beobachtet worden sind, nicht aber, meines Wissens, am Thon und Graphit.

Eine Erklärung für die eigenthümliche Erscheinung vermag ich leider nicht zu geben, nachdem die Vermuthung, das Platin wirke wie in anderen Fällen, als Sauerstoffüberträger in der Art, dass sich aus dem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder BaO zunächst das Superoxyd (BaO_2) bilde und dieses erst das Oxyd hinterlasse, so dass schliesslich also doch nur andere Form in Folge anderer Darstellung vorliegen würde, sich als unzutreffend erwiesen hat. Durch Analysen controlirte Versuche ergaben nämlich, dass das Hydrat noch in einer Temperatur besteht, in welcher das Superoxyd längst zersetzt ist.

Soweit der von mir untersuchte Kreis der schmelzbaren Oxyd-Verbindungen reicht*), habe ich eine der eben beschriebenen analoge katalytische Erscheinung nicht wieder beobachten können.

Darstellung.

Die Abscheidung des Oxydes aus seinem Hydrate in Graphittiegeln (Thontiegel werden unter gleichen Verhältnissen beiläufig nicht stärker angegriffen) wurde bereits in dieser Zeitschrift 19, 286 besprochen, ebenso wurde dort bereits darauf aufmerksam gemacht, dass es, um die Gefahr des Uebersteigens während der Zersetzung zu vermeiden, durchaus nöthig ist, das Hydrat vor seiner Anwendung erst möglichst durch Erhitzen von seinem Krystallwasser zu befreien.**). Es geschieht dies einfach durch Einkochen — unter wallendem Sieden — der concentrirten Lösung in Glasretorten oder besser Kochflaschen, bei aufgelegtem Uhrglase, über der Lampe bis zur Trockne, wodurch man eine ganz kohlenensäurefreie Masse erhält, welche im Wesentlichen von der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{aq}$, also derjenigen des sogenannten ersten Hydrates, ist.

Aus dem oben angegebenen Grunde wendet man, wenn das Hydrat durch Löschen reinen Oxydes (aus Nitrat) dargestellt werden soll, nicht

*) Vergl. meine nachstehende Mittheilung in diesem Hefte S. 126.

**) Gilt beiläufig auch für den Strontian.

zu viel Wasser an. Die Hälfte desselben von der zu benutzenden Baryt- (oder Strontian-)Menge erwies sich mir als zweckentsprechend.

Bezüglich der Zersetzung des Hydrates im Feuer muss ich hervorheben, dass die Versuche nur bei äusserst schnellem, Wasser- und Kohlensäure-Anziehung vermeidenden Arbeiten gelingen. Man verfährt so, dass man, obgleich das Hydrat schon in der hellen Gelbgluth und sehr schnell zersetzt ist, die beschickten und bedeckten Platintiegel, zu ihrem Schutze eingesetzt in bedeckte Thontiegel, erst dann in das Cokefeuer bringt, wenn dasselbe die schärfste Weissgluth erreicht hat.

Als ebenso einfache, wie äusserst wirksame Glühvorrichtung diente mir wieder der auch früher stets benutzte, mit Chamottesteinen gefütterte und mit Chamotteplatten bedeckte sogenannte Kanonenofen von etwa 25 cm Durchmesser für den Glühraum. Gasöfen fand ich für vorliegenden Zweck unbrauchbar, da sie den nöthigen hohen Hitzegrad, in Folge relativ geringer Wärmezufuhr nicht schnell genug erreichen lassen.

Für Platintiegel von beispielsweise 4,5 cm Höhe und 4 cm Oeffnung sind 30 g Hydrat eine passende Menge.

Die Glühdauer betrage für solche Quantitäten der Sicherheit wegen etwa 20 Minuten.

Die Entfernung der Tiegel aus dem Feuer geschieht ebenfalls und aus denselben Gründen, wie das Einsetzen, in der vollen Weissgluth.

Die besprochenen Resultate sind das Ergebniss zehnmaliger Darstellung.

Die Zahl des specifischen Gewichts*) für das Oxyd aus Hydrat in Platin (5,74) ist das Mittel aus fünf Versuchs-Zahlen, von denen 5,71 und 5,76 die am weitesten aus einander liegenden waren. Die Werthe beziehen sich, wie früher, auf Wasser = 1 bei 15° C.

Das zu diesen und überhaupt sämtlichen Versuchen benutzte Material enthielt niemals weniger als 98,5 % BaO in freiem Zustande; diese Zahl bedeutet also den Mindest-Reingehalt.

Zusammenfassung.

Stellt man BaO aus Hydrat in Thon oder Graphit dar, so erübrigt das Oxyd in (wahrscheinlich hexagonalen) Nadeln mit dem specifischen Gewicht 5,32.

*) Die Bestimmungen erfolgten ebenso, wie seiner Zeit in dieser Zeitschrift 19, 287 angegeben worden ist.

Stellt man BaO in Platin, aber ebenfalls aus Hydrat dar, so resultirt das Oxyd regulär mit dem specifischen Gewicht 5,74; also — allem Anscheine nach in Folge katalytischer Wirkung des Metalles — in anderer Form mit anderem specifischen Gewicht.

Da ich nun bereits früher gezeigt habe*), dass der BaO aus seinem Nitrate, durch Glühen abgeschieden, in regulären Würfeln vom specifischen Gewicht 5,72 erhalten wird, so ist das Oxyd also dimorph und in dieser Eigenschaft sowohl zu erhalten dadurch, dass es einmal aus Nitrat, das andere Mal aus Hydrat in Graphit- oder Thongefässen, wie dadurch, dass es das einmal aus Hydrat in Platin und das andere mal aus Hydrat in Graphit oder Thon dargestellt wird.

Die Präparate aus dem Nitrate und aus dem Hydrate in Platin sind, wie aus Vorstehendem sich ergibt, und soweit Systemgleichheit hier entscheidend ist, identisch, da sie beide regulär sind und folgerecht auch dasselbe specifische Gewicht, 5,72 und 5,74, zeigen.

Zuletzt dürfte die bisherige Annahme, reiner Baryt (BaO) sei grau-weiss, den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen, da ich denselben aus dem Hydrate in Platin in reinstem, also insbesondere platin-freiem Zustande mehrfach ganz weiss erhalten habe.

Düsseldorf, am 7. Jan. 1890.

Beiträge zur Charakteristik der alkalischen Erden**) und des Zinkoxydes.

Von

Dr. G. Brügelmann.

Gelegentlich dann und wann erforderlicher Neudarstellung der in der Aufschrift genannten Monoxyde haben sich einige neue bemerkenswerthe Gesichtspunkte gezeigt, welche in Nachstehendem als Ergänzung zu dem früher Ermittelten***) und mit diesem zusammengestellt kurz und übersichtlich als Gesamtergebniss mitgetheilt werden mögen. Handelt es sich doch um charakteristische, früher nicht beobachtete Eigenschaften altbekannter und weitverbreiteter Verbindungen.

*) Vergl. Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. **2**, 466 (1877) u. **4**, 277 (1878).

**) Die Magnesia einbegriffen.

***) Vergl. Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. **2**, 466 (1877), **4**, 277 u. 283 (1878), sowie die gleichbetitelt Mittheilung in dieser Zeitschrift **19**, 283 (1880).