

506. R. Haass: Ueber Peroxyde in der Zink-Magnesiumgruppe.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die einzigen Angaben über höhere Oxydationsstufen in dieser Gruppe sind schon ziemlich alten Datums; es sind dies die Mittheilungen, welche vom älteren Thénard, gelegentlich seiner grundlegenden Untersuchungen über das Wasserstoffperoxyd, und auch über eine höhere Sauerstoffverbindung des Zink gemacht worden sind.

Nach diesen Thénard'schen Publikationen¹⁾ erhält man ein »deutoxide de zinc«, wenn man das Zinkoxydhydrat in salzsaurer Wasserstoffperoxydlösung — von Thénard noch als »oxydirte Salzsäure« bezeichnet — auflöst und mit Kali oder Natron in geringem Ueberschuss wieder ausfällt (Methode A) oder auch durch direktes Zusammenbringen von gelatinösem Oxydhydrat mit wässrigem Wasserstoffperoxyd (Methode B), in beiden Fällen unter möglicher Abkühlung von Substanzen und Gefässen. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene »deutoxide« bildet nach dem Autor eine geschmack- und geruchlose, weisse, neutral reagirende gelatinöse Masse, welche beim Erwärmen wieder Sauerstoff abgibt und in verdünnten Säuren sich ohne merkliche Gasentwicklung wieder zu gewöhnlichem Zinksalz und Wasserstoffperoxyd auflöst. Die bei der Zersetzung wieder frei zumachende Sauerstoffmenge betrug bei Thénard's Versuchen »un peu plus que la moitié de celui du protoxide«, woraus er schloss, dass die »Hyperoxydation noch keine ganz vollständige« war.

Seither trifft man in der chemischen Literatur nirgends wieder auf eine zu diesem Gegenstand zurückleitende Fährte, und da sich sogar in Gmelin-Kraut's Handbuch²⁾ das Thénard'sche »Zinkperoxyd« nur mit beigesetztem Fragezeichen und dem vorsichtigen Zusatze »könnte Zinkoxyd mit Wasserstoffperoxyd sein« registriert findet, so schien eine Revision jener alten Versuche als eine noch zu erledigende Arbeit, um so mehr, als der Autor selber mit der Bemerkung »une nouvelle analyse devient indispensable« zu einer Controle aufgefordert hatte.

Die in diesem Sinne geschehene Wiederaufnahme jenes Themas hat mich nun zu einer Bestätigung und Ergänzung der Thénard'schen Beobachtungen und in deren weiterem Verfolge auch zu einigen neuen Feststellungen auf benachbartem Gebiete geführt; im Nachstehenden

¹⁾ Ann. de Chim. et Phys. IX (1818), 55 und Mém. de l'acad. de scienc. III (1818), 429 ff., auch aufgenommen in Thénard's »traité de chimie« 3^{me} éd., Bd. II, 85.

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemic, Bd. III, 9.

habe ich die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt, spätere Vervollständigungen mir vorbehaltend.

Zu den Darstellungen des fraglichen Peroxyds dienten die oben beschriebenen beiden Thénard'schen Methoden, Methode A jedoch mit den Abweichungen, dass einmal, statt erst das Oxydhydrat, wie dort angegeben, in salzsaurer Wasserstoffperoxydlösung aufzulösen, die Lösung reiner Zinksalze mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd versetzt wurden und dass dann die Ausfällung nicht mit Kali oder Natron, sondern mit Ammoniak geschah, letzteres um jede Nebenwirkung durch etwa entstandene und anhaftende Peroxyde jener fixen Alkalien gänzlich auszuschliessen, deren Bildung, nach den Schöneschen Untersuchungen ¹⁾ unter solchen Umständen hätte stattfinden können.

Das zu den Versuchen verwendete Wasserstoffperoxyd war eine von H. Trommsdorff in Erfurt bezogene circa 3procentige wässrige Lösung mit nur Spuren freier Schwefelsäure und bloß 0.02 bis 0.04 pCt. Abdampfückstand.

In einer grossen Reihe, nach Mischungsverhältniss und Concentration mannichfach abgeänderten Darstellungen nach beiden Methoden wurden nun immer Niederschläge erhalten, welche, nach dem Auswaschen bis zum vollständigen Verschwinden der Wasserstoffhyperoxydreaktion im Waschwasser und nach dem Wiederauflösen in verdünnten Säuren, mit Jodzinkstärke unter Eisenvitriolzusatz und ebenso bei der Chromsäure-Aetherreaktion intensive Bläuerungen gaben und Lösungen von Kaliumpermanganat unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung entfärbten.

Die weitere Prüfung dieser Niederschläge ergab eine ziemlich grosse Beständigkeit gegen die Einwirkung von Wasser und gegen höhere Temperaturen, so dass die erhaltenen Wasserstoffhyperoxydreaktionen durch ein mechanisches Anhaften von Wasserstoffhyperoxyd an den Niederschlägen offenbar nicht erklärt werden können; aber auch die Annahme einer blossen Molekularverbindung von Zinkoxyd und Wasserstoffhyperoxyd wird durch die Versuche sehr unwahrscheinlich gemacht, indem beispielsweise eine Portion, welche 12 Stunden auf 120° C. erwärmt gewesen und dann noch über freier Gasflamme im Reagircyylinder mässig erhitzt worden war, nach dem Lösen in Säure noch sehr starke Wasserstoffhyperoxydreaktion gab und diese erst bei stärkerem und längerem Glühen verlor. Andere Portionen ergaben selbst nachdem sie wiederholt abwechselndem, mehrstündigem Erhitzen auf 110° C. und darauffolgendem Verreiben und Auslaugen mit Wasser unterworfen worden waren, bei der Titrirung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 193, 241 ff.

mit Kaliumpermanganat ¹⁾ noch Sauerstoffgehalte, welche 17, resp. 18 pCt. des hypothetischen ZnO_2 entsprechen würden.

Dass aber wirklich höhere Oxydationsstufen des Zinks vorliegen, wird durch das Ergebniss einiger quantitativer Analysen dargethan. Bei diesen Versuchen wurde von ganz reinem Zinkchlorid ausgegangen und unter möglichster Abkühlung gearbeitet. In den vollkommen ausgewaschenen Niederschlägen ermittelte ich die relativen Gehalte von Zink und peroxydischem Sauerstoff, theils in abgewogenen Portionen, theils noch einfacher dadurch, dass ich ungewogene Mengen der noch feuchten Substanz in kaltem Wasser gleichmässig suspendirte und dann in gleichgrossen Volumen dieser Flüssigkeit einerseits ZnO durch Eindampfen und vorsichtiges Glühen, andererseits den peroxydischen Sauerstoff (in der Folge mit » O_p « bezeichnet) durch Auflösen in verdünnter kalter Schwefelsäure und Chamäleontritation ¹⁾ bestimmte.

Letztere, abgekürzte Methode besass bei aller wünschenswerthen, durch Controlversuche geprüften Genauigkeit den Vorzug sehr rascher Ausführung, was mit Rücksicht auf mögliche kleine Sauerstoffverluste durch freiwillige Zersetzung während der Analyse besonders von Werth war.

In der folgenden Tabelle sind zum besseren Vergleich in Horizontalcolumnne I die gefundenen Verhältnisse von $ZnO : O_p$ auf Procentzahlen umgerechnet, wodurch die nahe Uebereinstimmung der Analysen ersichtlich wird, während in Reihe II und III die atomistischen Verhältnisse zur Anschauung gebracht sind.

| | Procentverhältniss | Analyse I. Nach Methode A und etwa 1 stün- digem Stehen der Mischung | Analyse II. Wie Analyse I., aber nach 24 stündigem Stehen | Analyse III. Nach Methode B und 2 tägigem Stehen |
|------|---|--|---|--|
| I. | ZnO | 89.76 | 89.48 | 88.30 |
| | O_p | 10.24 | 10.52 | 11.70 |
| | | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| II. | Hieraus Berechnet: Atomgewichtsverhältniss von $ZnO : O_p$ oder von O in $ZnO : O_p$ | 1 : 0.58 | 1 : 0.60 | 1 : 0.67 |
| III. | Hieraus die Formeln: | $Zn_2 O_{3.16}$ oder $Zn_5 O_8$ | $Zn_2 O_{3.20}$ oder $Zn_3 O_8$ | $Zn_2 O_{3.34}$ oder $Zn_3 O_5$ |

¹⁾ Vergl. Schöne, Fresen. Zeitschrift für anal. Chemie XVIII, 133 und Traube, diese Berichte XV, 672.

Aus Horizontalreihe II wird zugleich ersichtlich, dass der Sauerstoffgehalt des Zinkmonoxyds = 1 gesetzt — der Gehalt an peroxydischem Sauerstoff ganz merklich den Werth 0.5 übersteigt. Die oben zitierte Thénard'sche Angabe, dass der Gehalt an peroxydischem Sauerstoff »ein wenig mehr als die Hälfte von der im Zinkoxyd enthaltenen« betrage, erhält somit hierdurch eine vollkommene Bestätigung. Horizontalreihe III zeigt, dass der Gesamtsauerstoffgehalt ein erheblich grösserer ist, als der einfachen Formel Zn_2O_3 entsprechen würde, in Analyse III lässt er sich sogar auf die Formel Zn_3O_5 bringen, welche etwa in der Mitte zwischen Zn_2O_3 und ZnO_2 steht; letzteres, das Dioxyd, würde 83.5 pCt. ZnO und 16.5 pCt. O_2 verlangen.

Bei den bisherigen Darstellungsmethoden scheint durch die Gegenwart des Oxydhydrats, welches entweder (nach Methode B) schon von vornherein vorhanden ist, oder (nach Methode A) sich gleichzeitig niederschlagen kann, bedingt zu sein, dass nur Gemische von Oxyd und Peroxyd oder Oxydationszwischenstufen erhalten werden. Um daher diese Mitwirkung eines Oxydhydratniederschlages zu umgehen, wurde noch eine grosse Reihe vielfach variirter Versuche darauf gerichtet, aus ammoniakalischen, respective salmiakalischen Zinklösungen die Abscheidung eines Peroxyds zu erhalten. Allein sobald nur hierbei die Abscheidung von Oxydhydrat sorgfältig genug verhindert war, konnte auch niemals Peroxydabscheidung erhalten werden, weder direkt, noch auf Alkoholzusatz, noch beim Eindunsten im Vacuum.

Hiernach muss es scheinen als ob die Bildung des Zinkperoxyds als eines secundären Produktes an die des Monoxyds gebunden und somit auch der Vorgang bei Methode A als secundärer Process auf den der Methode B zurückzuführen sei. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die Versuche, nach Analogie der entsprechenden Darstellungen bei den alkalischen Erden auf trockenem Wege eine Peroxydbildung beim Zink zu erhalten, ebenfalls ein negatives Ergebniss hatten.

Die beim Zink gewonnenen Resultate liessen bei dem nahe verwandten Cadmium ein ähnliches Verhalten erwarten.

In der That wurden hier auch fast bis ins Einzelne dieselben Verhältnisse gefunden; nur mussten noch besondere Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden mit Rücksicht auf die Eigenthümlichkeiten des Cadmiums, aus seinen ammoniakalischen Lösungen schon bei Verdünnung mit Wasser Oxydhydrat abzuschneiden und in dem aus Salzlösungen gefällten Oxydhydrat noch Säuren zurückzuhalten.

Auch hier wurde in einer Reihe qualitativer Versuche die grosse Beständigkeit des erhaltenen Peroxyds gegen Wasser und Wärme constatirt, — beispielsweise enthielt ein 15 Stunden lang auf 110° C. erwärmtes Präparat noch einen Gehalt an O_p , welches 19 pCt. CdO_2 entsprechen würde — und die quantitativen Analysen führten zu fast denselben Zahlen, wie beim Zink. Fünf nach der obenbeschriebenen Suspendirmethode angestellte Analysen, wobei die Wasserstoffhyperoxydeinwirkung jeweilen über Nacht gedauert hatte, ergaben die folgenden Verhältnisse:

| | Procent- verhältniss | Analyse I. | Analyse II. | Analyse III. | Analyse IV. | Analyse V. |
|------|---|------------|-------------|--------------|-------------|------------|
| I. | CdO . . . | 93.1 | 92.3 | 92.9 | 91.3 | 92.04 |
| | O_p | 6.9 | 7.7 | 7.1 | 8.7 | 7.96 |
| | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.00 |
| II. | Atom- gewichtsver- hältniss von O in CdO : O_p | 1 : 0.59 | 1 : 0.66 | 1 : 0.60 | 1 : 0.76 | 1 : 0.68 |
| III. | Formeln: | Cd_3O_3 | Cd_3O_5 | Cd_5O_8 | Cd_4O_7 | Cd_3O_5 |

Bei den Analysen 1—3 (nach Methode B angestellt), war es aufgefallen, dass das schneeweisse, vollkommen blei-, eisen- und manganfreie Oxydhydrat in Folge der Hyperoxydation einen hellbräunlichen Ton angenommen hatte.

Aus der vorstehenden Tabelle wird die Uebereinstimmung ersichtlich, welche die für das Cadmium gefundenen Zahlenverhältnisse sowohl unter sich wie mit den oben für das Zink ermittelten zeigen. Der Sauerstoffgehalt ist beim Cadmium durchschnittlich noch etwas höher wie beim Zink; in einem Falle wurde sogar die Formel Cd_4O_7 erreicht, welche dem hypothetischen CdO_2 (mit 88.9 pCt. CdO und 11.1 pCt. O_p) ziemlich nahe kommt.

Auch hier ergaben jedoch die Versuche, mit ammoniakalischen oder salmiakalischen Lösungen, dass, wie beim Zink, nur dann eine Peroxydabscheidung erhalten werden kann, wenn Monoxyd entweder schon vorgebildet oder Gelegenheit zu dessen gleichzeitiger Abscheidung gegeben war.

Was die beiden anderen Metalle der Gruppe, das Magnesium und das Beryllium betrifft, so habe ich die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen. Bei ersterem scheint zwar ebenfalls eine

Hyperoxydation durch Wasserstoffhyperoxyd einzutreten, aber schwieriger und in schwächerem Grade, wie unter denselben Verhältnissen bei Zink und Cadmium, und es konnten bis jetzt erst Präparate erhalten werden, worin das Verhältniss von $MgO : O_p = 93 : 7$ betrug, was einem Atomgewichtsverhältniss $Mg_3 O_6$ entspricht. Beim Beryll war bis jetzt noch gar keine Peroxybildung zu erreichen, so dass es in dieser Beziehung mehr der Thonerde als den alkalischen Erden nahe zu stehen scheint.

Im Anschluss an die obigen Analysen der Zink- und Cadmiumverbindungen schien es von Interesse, mit jenen Resultaten auch das Sauerstoffverhältniss in den ebenfalls auf nassem Wege mittelst Wasserstoffperoxyd dargestellten Niederschlägen von Manganperoxyd zu vergleichen. Das überraschende Ergebniss einiger hierauf gerichteter Versuche, bei welchen das Manganperoxyd, entsprechend der obigen Methode A, durch Ausfällung eines Gemisches von reinem Mangansulfat und Wasserstoffperoxydlösung mit Ammoniak dargestellt wurde, war, dass auch hier nicht der volle Sauerstoffgehalt des Dioxys, sondern ein erheblich niedrigerer gefunden wurde, welcher dem bei den entsprechenden Zink- und Cadmiumverbindungen ermittelten fast genau gleich kam, ja sogar noch etwas darunter lag.

Das Verhältniss von MnO und dem jodometrisch bestimmten Peroxydsauerstoff ergab nämlich in drei Versuchen folgende Werthe:

| | Procentverhältniss | Analyse I. | Analyse II. | Analyse III. |
|------|---|------------|-------------|--------------|
| I. | MnO | 89.5 | 89.8 | 88.0 |
| | O_p | 10.5 | 10.2 | 12.0 |
| | | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| II. | Atomgewichtsverhältniss von O in $MnO : O_p$ | 1 : 0.52 | 1 : 0.50 | 1 : 0.60 |
| III. | Formeln | $Mn_2 O_3$ | $Mn_2 O_3$ | $Mn_5 O_8$ |

Diese auffallende Uebereinstimmung eines Metalles, welches doch bei anderen Darstellungsweisen ein ausgesprochenes Dioxyd bildet, dürfte für die Existenzfrage der Zink- und Cadmiumperoxyde von wesentlicher Bedeutung sein.

Jedenfalls kann hiernach das bisherige Nichterhalten der reinen Dioxys des Zink und des Cadmium — vielleicht auch des Magnesium — durchaus nicht gegen die Existenz derselben sprechen. Es liegt vielmehr nahe, die für die Sauerstoff-Zwischenstufen des Blei und des Mangan geltende Auffassung, wonach in den auf anderen Wegen er-

haltenen Combinationen wie Pb_3O_4 , Mn_3O_4 , Pb_2O_3 , Mn_2O_3 , Mn_4O_7 u. dgl., sowie auch in den neuerdings im Weldon-schlamm constatirten Manganverbindungen ganz allgemein die Dioxyde PbO_2 , resp. MnO_2 als nähere Bestandtheile angenommen werden, auch auf die höheren Sauerstoffverbindungen des Zink und des Cadmium zu übertragen und diese letzteren somit als Gemische des Monoxyds mit einem Dioxyd zu betrachten. Ja, die Constanz der Analysenzahlen lässt sogar vermuthen, dass nicht nur blosse Gemische, sondern binäre Verbindungen des Monoxyds mit dem Dioxyd vorliegen; denn sieht man vom Hydratwasser ab und berücksichtigt blos das Verhältniss von Metall und Sauerstoff, so würden sich aus den obigen Analysen folgende schematische Combinationen ergeben:

- 1) $2\text{MeO} + 3\text{MeO}_2$ für die Analysen No. 1 und 2 bei Zink, 1 und 3 bei Cadmium und 3 bei Mangan,
- 2) $\text{MeO}_2 + 2\text{MeO}_2$ für 3 bei Zink und 2 und 5 bei Cadmium,
- 3) $\text{MeO} + 3\text{MeO}_2$ für Analyse 4, bei Cadmium.

Lässt man aber auch diese nähere Constitution noch dahingestellt und enthält man sich der Formeln für die vielleicht noch unreinen Verbindungen, so darf, bis zur schärferen Feststellung dieser Verhältnisse, Eines doch jetzt schon als ein gültiger Beweisgrund für die Existenz von Dioxyden des Zink und des Cadmium betrachtet werden, nämlich die charakteristische Eigenschaft der betreffenden Verbindungen, mit verdünnten Säuren wieder Wasserhyperoxyd und das betreffende Salz zu bilden, wonach sich dieselben in die Kategorie der sogenannten Antozonide stellen. Bis zur Auffindung gegentheiliger Beweise hat es somit die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, dass man es mit wirklichen, den Peroxyden der alkalischen Erden entsprechenden Dioxyden zu thun hat, welche in den untersuchten Verbindungen als nähere und Hauptbestandtheile enthalten sind.

Die Thénard'schen Peroxyde des Kupfers und Nickels beabsichtige ich einer ähnlichen Revision zu unterziehen und in einer späteren Abhandlung darüber zu berichten.

Karlsruhe. Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums,
im August 1884.
