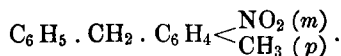


rohres von 110 cm Länge, in welchem die Substanz mit sehr viel feinem Kupferoxyd vermischt wurde, gelang es, eine normale Analyse auszuführen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.29,
Gef. » » 10.67.

Die Constitution des Körpers dürfte die folgende sein:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.

432. Julius Tafel: Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

In einer Mittheilung über das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren¹⁾ habe ich die Beobachtung erwähnt, dass das Superoxyd durch Alkohol eine Veränderung erleidet. Die nähere Untersuchung zeigt, dass beim Uebergiessen mit Alkohol etwa die Hälfte der Substanz in Lösung geht. Diese Lösung reagirt stark alkalisch, reducirt aber nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure nur ganz geringe Mengen Permanganatlösung²⁾, enthält also nur Spuren »wirksamen« Sauerstoffs. An dem in Alkohol unlöslichen Theil der Substanz fällt zunächst eine allerdings geringfügige Farbenänderung auf, indem die schwach gelbliche Färbung des technischen Superoxyds durch den Alkohol in reines Weiss verwandelt wird. Die Masse bildet dann ein sandiges, leicht filtrirbares Pulver, welches sich in seinen Eigenschaften vom ursprünglichen Körper aufs Prägnanteste unterscheidet. Es löst sich zwar wie dieser in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, aber die damit verbundene Wärmeentwicklung ist unverkennbar geringer, als beim Natriumsuperoxyd selbst. Viel frappanter noch ist der Unterschied beider Substanzen in ihrem Verhalten beim Erwärmen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 820.

²⁾ Bei einigem Stehen wirkt selbstverständlich auch der Alkohol reducirend, da aber das Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich wirkt, so lässt es sich trotzdem in verdünnt alkoholischer Lösung völlig genau mit Permanganat titriren.

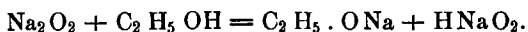
Während das Superoxyd bis zu hohen Temperaturen unverändert bleibt und erst beim Glühen Sauerstoff¹⁾ abgibt, verliert die neue Substanz schon bei ganz gelindem Erwärmen reichliche Mengen desselben. Wird der Körper im einerseits offenen Rohr rasch erhitzt, so wird der Sauerstoff explosionsartig und unter Feuererscheinung frei. Wird dagegen die Substanz nur an einer Stelle schwach erwärmt, etwa durch Berühren mit einem warmen Glasstabe, so kommt dort sofort das Pulver in lebhaftere Bewegung, indem der entweichende Sauerstoff die feste Substanz emporwirbelt, sie erwärmt sich dabei heftig und zeitweise beobachtet man kleine Feuererscheinungen. Gleichzeitig färbt sich die Masse orange-gelb, aber diese Färbung verschwindet wieder, sobald die Reaction an der betreffenden Stelle beendet und in die Nachbarschaft gewandert ist. Die gesammte Erscheinung pflanzt sich in kurzer Zeit durch die ganze Masse fort, während Ströme von Sauerstoff entweichen. Bei dieser Anordnung des Versuchs geht mit dem Sauerstoff kein oder nur wenig Wasser weg. Erst bei stärkerem Erhitzen schmilzt die rückständige Masse unter Abgabe verhältnissmässig geringer Mengen Wasser. Was zurückbleibt ist in der Hauptsache Natriumhydroxyd.

Uebrigens verliert der neue Körper auch bei gewöhnlicher Temperatur, ja sogar schon bei 0° langsam Sauerstoff und eigenthümlicher Weise nimmt auch hierbei das anfangs völlig weisse Präparat im Verlauf von 1—2 Tagen eine schwach gelbliche Färbung an. Da der Körper ausserdem an der Luft Wasser anzieht, ferner beim Ueberleiten trockener Kohlensäure sich unter lebhafter Erwärmung in Natriumcarbonat, Wasser und Sauerstoff umsetzt, also auch gegen die atmosphärische Kohlensäure empfindlich ist, müssen alle Operationen der Darstellung und Reinigung nicht nur bei möglichst niedriger Temperatur, sondern auch möglichst rasch ausgeführt werden. Ich habe für jede Analysenserie die Substanz frisch bereitet, mit viel kaltem absolutem Alkohol, dann mit viel Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Es war nun bei den eben beschriebenen Eigenschaften der Substanz vorauszusehen, dass längere Zeit getrocknete Proben nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung zeigen werden, weil ja Sauerstoff verloren gegangen. Durch die Analyse solcher längere Zeit getrockneter, also sicher von anhängendem Aether und Alkohol befreiter Substanz konnte aber zunächst nachgewiesen werden, dass bei der Behandlung mit

1) Geringe Mengen Sauerstoff giebt unter Umständen das Natriumsuperoxyd schon bei gelindem Erwärmen ab, ich vermute, dass dieselben einem Hydrate entstammen, das durch Wasseranziehung aus der Atmosphäre gebildet worden ist.

Alkohol kein organisches Radical in den Körper übergegangen, ferner dass die Substanz ausser Natriumhydroxyd und wirksamem Sauerstoff nur noch geringe und je nach Art der Bereitung und des Trocknens stark wechselnde Mengen von Wasser und Natriumcarbonat enthält. Die Analyse nur kurze Zeit getrockneter Präparate ergab dann zweifellos, dass dem ursprünglichen Einwirkungsproduct von Alkohol auf Natriumsuperoxyd in der Hauptsache die einfache Zusammensetzung HNaO_2 zukommt.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



In dem neuen Körper liegt offenbar jenes Hydrat in reinem Zustande vor, dessen Existenz in den Einwirkungsproducten alkoholischer Mineralsäuren auf Natriumsuperoxyd ich früher¹⁾ auf Grund meiner Analysen angenommen habe. Den damals angestellten Betrachtungen über die Constitution des Hydrates sei noch hinzugefügt, dass auch eine multiple Formel für den Körper möglich ist. Nach der von Em. Schoene²⁾ für seine Hydrate des Natriumsuperoxyds gebrauchten Formulirungsweise, würde ihm wohl eine Formel $\text{Na}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ zuzuschreiben sein. Es wäre demnach ein directes Derivat des Natriumsuperoxyds. Aber abgesehen davon, dass ich nicht ohne zwingenden Grund eine verdoppelte Formel annehmen möchte, wenn die einfache zur Erklärung der Thatsachen ausreicht, scheint mir die glatte Bildung des Körpers aus Natriumsuperoxyd und Alkohol nur schwer mit der Formel $\text{Na}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ in Einklang zu bringen zu sein. Dieser Vorgang besteht einerseits in der Bildung des Derivates eines niederen Oxydes, des Natriumoxyds (Natriumalkoholat), also einer Reduction und es ist eine naheliegende, durch zahlreiche Analogieen gestützte Annahme, dass die nothwendige andere Seite des Processes, die Oxydation, in der Bildung des entsprechenden höheren Oxydes bestehe. Wurde schon einmal angenommen, dass die Reduction des Superoxyds zu Oxyd auf Kosten eines dritten Stoffes geschehe, so wäre doch sehr zu verwundern, dass dabei Wasser und nicht der reichlich vorhandene Alkohol angegriffen werden sollte.

Diese Gründe veranlassen mich, die Formel $\text{Na}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ zunächst nicht weiter in Betracht zu ziehen, sondern den neuen Körper als einfaches Analogon des Natriumhydroxyds, als Hydrat eines Natriumtrioxyds aufzufassen. Ich schlage für dasselbe die Benennung Natrihydroxyd vor. Es bleibt dabei zunächst noch unent-

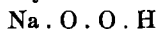
¹⁾ Diese Berichte 27, 818.

²⁾ Ann. d. Chem. 193, 241.

schieden, ob der Körper in der That ein Derivat dreiwertigen Natriums von der Formel

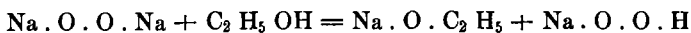


oder aber ein Natrioxyhydroxyd



sei ¹⁾).

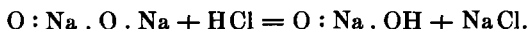
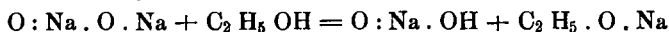
Nach der letzteren Auffassung formulirt sich die Bildung des Natrihydroxyds folgendermaassen:



Wird dagegen im Natrihydroxyd dreiwertiges Natrium angenommen, so muss solches auch im Natriumsuperoxyd vorhanden sein und dieses erscheint dann als ein gemischtes Oxyd ein- und dreiwertigen Natriums der Form



Durch Alkohol oder durch Salzsäure²⁾ wird es gespalten in Derivate zweier Oxyde:



Die Annahme, dass beim Erhitzen des metallischen Natriums im Luftstrom ein gemischtes Oxyd entstehe, scheint mir durchaus nichts Gezwungenes zu haben, da ja ein solches Verhalten bei anderen Metallen, z. B. Mangan, längst bekannt ist.

Das Natrihydroxyd löst sich in eiskaltem Wasser ohne Gasentwicklung, aber schon bei wenig höherer Temperatur tritt langsame Entwicklung von Sauerstoff ein. Wird bei der Darstellung des Körpers ein mässig verdünnter Alkohol verwendet, so wird ein weit wasserreicheres Product erhalten, aber ich habe dabei bisher eine ziemlich erhebliche Sauerstoffentwicklung nicht vermeiden können und es ergab sich daher in dem Producte das Verhältnis zwischen Natriumoxyd und wirksamem Sauerstoff kleiner, als es dem Hydrat $HNaO_2$, jedoch grösser als es dem Superoxyd Na_2O_2 entspricht. (Vergl. Analyse VII.)

Wird die nicht zu verdünnte wässrige Lösung des Natrihydroxyds mit Alkohol versetzt, so wird die Gasentwicklung etwas stärker und bei richtig gewählter Concentration scheiden sich nach einigen Stunden farblose Krystalle ab, welche allem Anscheine nach identisch mit dem zuerst von Vernon Harcourt dargestellten Hydrat $Na_2O_2, 8H_2O$ sind.

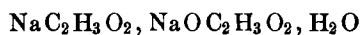
¹⁾ Ob zwischen solchen Formeln überhaupt eine definitive Entscheidung möglich sei, möchte ich nicht von vornherein bejahen. Scheint doch heutzutage nicht einmal sicher, ob ihre Verschiedenheit thatsächlich einer wesentlichen stofflichen Verschiedenheit entspricht.

²⁾ Diese Berichte 27, 318.

Von alkoholischer Salzsäure wird das Natrihydroxyd auch bei niederer Temperatur allmählich in Chlornatrium verwandelt. Ein bei — 5° Lufttemperatur ausgeführter Versuch ergab ein Product, das ziemlich genau 1 Molekül Chlornatrium auf 1 Molekül Natrihydroxyd enthält. Ein zweiter Versuch bei Sommertemperatur lieferte ein weit sauerstoffärmeres Product. Der bei diesen Zersetzungen aus dem Molekül ausscheidende »wirksame« Sauerstoff entweicht nur zum kleinen Theil gasförmig und findet sich zum grösseren Theil in der alkoholischen Lösung, wohl als Wasserstoffsperoxyd, vor. Die Zersetzung geht also der Hauptsache nach in folgender Weise vor sich:



Kalte alkoholische Essigsäure löst das Natrihydroxyd auf und durch Aether wird eine krystallisirte Salzmasse erhalten. Die Analyse ergab eine nahezu auf die Formel



stimmende Zusammensetzung. Auch hier ist in der Flüssigkeit fortwährend Gasentwicklung zu bemerken.

Die Frage, ob diese sowie die früher¹⁾ aus Natriumsperoxyd und alkoholischen Säuren direct gewonnenen Producte in der That einheitliche Verbindungen sind, ob also, mit anderen Worten, die Zersetzung des Natrihydroxyds durch alkoholische Säuren bei der Bildung bestimmter Doppelverbindungen desselben (oder seines Acetats) mit den Zersetzungsproducten stehen bleibt, diese Frage kann bei der grossen Zersetzlichkeit der Substanzen nur durch eine grössere Serie von Analysen entschieden werden. Aber gerade diese Zersetzlichkeit macht solche Arbeiten bei hoher Lufttemperatur überaus lästig und unsicher, so dass ich die Versuche bald aufgegeben habe, um sie in kälterer Jahreszeit wieder aufzunehmen. Ich verzichte daher heute auch auf eine nähere Angabe der bisherigen diesbezüglichen Analysenresultate.

Eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid wirkt auf das Natrihydroxyd bei 0° sehr langsam, bei gewöhnlicher Temperatur etwas rascher unter stetiger Sauerstoffentwicklung ein und es entstehen dabei neben Chlornatrium reichliche Mengen Benzoylsperoxyd vom Schmelzpunkt 105°.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass das Natrihydroxyd, NaHO_2 , in seinen Eigenschaften, insbesondere in seinem Verhalten beim Erwärmen grosse Aehnlichkeit mit einem von Em. Schoene aus einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd und überschüssigem Wasserstoffsperoxyd durch Abdunsten gewonnenen Körper der Zusammensetzung NaH_2O_3 ($\text{Na}_2\text{H}_4\text{O}_6$, nach Schoene)²⁾ zeigt. Doch

¹⁾ Diese Berichte 27, 818.

²⁾ Ann. d. Chem. 193, 259, 264.

scheint der letztere etwas beständiger zu sein als der erstere. Ueber die Beziehungen beider Stoffe zu einander vermag ich auf Grund meiner bisherigen Versuche nichts auszusagen.

Experimentelles.

Darstellung und Analysen des Natriylhydroxyds.

Zu jeder im Folgenden beschriebenen Analysenserie wurde die Substanz frisch bereitet und zwar in folgender Weise.

12 g käufliches Natriumsuperoxyd wurden mit 200 ccm stark gekühltem absolutem Alkohol in einem verschlossenen Kolben geschüttelt. Dabei geht ein Theil in Lösung, ein anderer Theil vertheilt sich als weisse, sandige Masse in der Flüssigkeit und setzt sich bei einigem Stehen als weisser Schlamm ab. Ein letzter kleiner Theil endlich, aus compacteren Stückchen bestehend, bleibt unverändert. Dieser Theil kann leicht entfernt werden, wenn man die ganze Flüssigkeit unter Umrühren mit einem Glasstabe durch ein grobmäschiges Colirtuch laufen lässt. Sehr häufig entzündete sich die auf dem Colirtuch zurückbleibende Masse nach einiger Zeit von selbst. Man thut daher gut, das ganze Tuch, sobald die Flüssigkeit durchgegangen ist, in Wasser zu werfen. Die colirte Aufschlemmung wurde noch einige Zeit unter guter Kühlung kräftig geschüttelt und dann in einem möglichst kühlen Raum auf ein Saugfilter filtrirt, mit viel gekühltem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Nun wurde die Masse rasch in eine Reibschale gebracht, welche in einem vorher gekühlten, mit Schwefelsäure und Natronkalk beschickten Exsiccator stand, vorsichtig mit dem ebenfalls kalten Pistill zerrieben und der Exsiccator evacuirt. Während des Evacuirens und beim Oeffnen des Exsiccators wurde ein langes, mit Chlorcalcium und Natronkalk beschicktes Rohr vorgelegt. Der Exsiccator wurde im Eisschrank aufbewahrt und erst kurz vor dem Oeffnen auf Zimmertemperatur gebracht. Das Zerreiben der Substanz wurde bei den scharf zu trocknenden Proben mehrmals wiederholt, bei den andern aber nicht, weil ich glaube, dass die Sauerstoffabgabe durch die Reibungswärme ziemlich erheblich gesteigert wird.

Die Substanzen für die Analysenserien I bis IV wurden 24 bis 12 Stunden, für V nur 6 Stunden, für VI nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet.

Es wurden bestimmt:

1. Das Natriumoxyd.
 - a) Durch Bestimmung des Natriums als Sulfat.
 - b) Durch Titration der wässrigen Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure.

2. Der wirksame Sauerstoff.

a) Durch Erhitzen der Substanz im abgeschlossenen Luftvolumen und Messen der Volumzunahme. Die nähere Ausführung habe ich früher beschrieben¹⁾. Im vorliegenden Falle wurde die Substanz (ca. 0.1 g) statt im Kölbchen in einem 15 cm langen und ca. 4 mm weiten Rohr aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt, und zwar anfangs sehr gelinde, weil sonst leicht ein Theil der Substanz in die das Erhitzungsgefäß mit dem Messgefäß verbindende Röhre geschleudert wird. Erst wenn die Hauptreaction vollendet war, wurde noch zum Schmelzen erhitzt.

b) Durch Lösen der Substanz in einem Gemenge von Eis und Wasser, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Titration mit Kaliumpermanganat.

3. Die Kohlensäure.

a) Durch längeres Kochen mit viel reinem Wasser und Fällen mit Chlorbaryum als Barytsalz.

c) Durch Schmelzen der Substanz mit Kaliumbichromat, vgl. 4c.

4. Das Wasser.

a) Durch Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom und Auffangen des entweichenden Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohr. Dabei bleibt nur Natriumcarbonat zurück.

b) Aus der Differenz.

c) In einem Falle (IV) wurde die Substanz im Metallschiffchen, das in ein vorn mit glühendem Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr geschoben wurde, im Luftstrom gelinde erhitzt, bis die Sauerstoffentwicklung vorüber war, dann wurde das Schiffchen mit trockenem Kaliumbichromat gefüllt und wieder im Luftstrom zum Schmelzen der Salzmasse erhitzt. Die entweichenden Gase wurden beide Male durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat geleitet. Der letztere zeigte nur eine geringe Gewichtszunahme, entsprechend 1.6 pCt. Kohlensäure, während die Kohlensäurebestimmung auf nassem Wege in derselben Substanz 1.5 pCt. ergeben hatte. Es ist dies ein sicherer Beweis dafür, dass in der analysirten Substanz organische Reste nicht enthalten waren.

Bei den Serien I bis IV wurde für jede Bestimmung die Substanz besonders, allerdings alle Proben rasch hinter einander, abgewogen und im gekühlten Raume aufbewahrt. Bei Serie V dagegen wurde eine genau gewogene Quantität (ca. 2 g) in 250 ccm Eiswasser gelöst und die zu analysirenden Mengen aus dieser Lösung abpipettirt. Die Sauerstoffbestimmungen wurden möglichst unmittelbar nach dem Abwägen vorgenommen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 822.

Substanz VI endlich wurde nicht genau gewogen, sondern nur zu ungefähr 2 g in 250 ccm Eisessig gelöst und der Gehalt dieser Lösung an Natriumoxyd, wirksamem Sauerstoff und Kohlensäure bestimmt.

Resultate.

		I.		II.		
		Mittel		Mittel		
Na ₂ O nach 1a	57.5	—	} 57.5	—	—	— pCt.
» » 1b	57.5	57.4		54.1	54.2	54.2
Wirksamer O nach 2a	22.5	22.6	22.6	23.9	—	} 23.6 »
» » » 2b	—	—	—	23.4	23.4	
CO ₂ nach 3a	1.9	—	1.9	2.1	2.3	2.2 »
H ₂ O » 4a	—	—	—	20.0	—	20.0 »
» » 4b	—	—	18.0	—	—	— »
			100.0			100.0 pCt.
		III.		IV.		
		Mittel		Mittel		
Na ₂ O nach 1a	—	—	—	53.1	—	} 53.0 pCt.
» » 1b	58.1	58.1	58.1	52.9	53.0	
Wirksamer O nach 2a	23.0	23.0	} 23.1	25.3	25.1	} 25.1 »
» » » 2b	23.2	23.3		25.0	25.1	
CO ₂ nach 3a	0.6	—	0.6	1.5	—	} 1.5 »
» » 3b	—	—	—	1.6	—	
H ₂ O » 4a	18.5	—	18.5	—	—	— »
» » 4c	—	—	—	21.1 ¹⁾	—	21.1 »
			100.3			100.7 pCt.
		V.		VI.		
Na ₂ O nach 1b				53.7 pCt.	1.0896 g.	
Wirksamer O nach 2b				26.8 »	0.5530 »	
CO ₂ nach 3a				0.1 »	0.0017 »	
H ₂ O » 4b				19.4 »	—	
			100.0 pCt.			

Aus diesen Resultaten habe ich die Zusammensetzung der verschiedenen Proben berechnet unter der Annahme, dass die Kohlensäure als Natriumcarbonat, der wirksame Sauerstoff als Natriylhydroxyd und endlich noch weiter vorhandenes Natron als Natriumhydroxyd vorhanden seien. Es wurden daher aus der gefundenen Sauerstoffmenge der Gehalt an Natriylhydroxyd, dann der auf letzteres fallende Antheil am ganzen Natrongehalt berechnet; ebenso aus der gefundenen Kohlensäuremenge der Gehalt an Carbonat und der auf letzteres fallende Antheil am Natrongehalt. Was nach Abzug dieser beiden Antheile vom gesammten Natrongehalt noch übrig blieb, wurde auf Natriumhydroxyd umgerechnet und endlich wurden von dem ge-

¹⁾ In Folge eines Versehens jedenfalls etwas zu hoch.

fundenen Wassergehalt die auf das so berechnete Natriylhydroxyd und Natriumhydroxyd treffenden Mengen abgezogen und nur der Rest als Wassergehalt bezeichnet. Die Resultate dieser Rechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	I.	II.	III.	VI.	V.
NaO ₂ H	79.1	82.6	80.9	87.8	93.8
Na ₂ CO ₃	4.6	5.3	1.4	3.7	0.3
NaOH	14.2	6.9	16.1	3.0	2.1
H ₂ O	2.2	5.2	1.9	6.3	3.9
	<u>100.1</u>	<u>100.0</u>	<u>100.3</u>	<u>100.8</u>	<u>100.1</u>

Für die Substanz VI. wurden in ähnlicher Weise die auf 100 Th. NaO₂H treffenden Mengen NaOH und Na₂CO₃ berechnet. Es ergibt sich:

$$\text{NaO}_2\text{H} = 100. \quad \text{NaOH} = 1.9. \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.4.$$

Aus diesen Zahlen erhellt deutlich, dass die Zusammensetzung des Einwirkungsproductes von Alkohol auf Natriumsuperoxyd umso besser mit der für die Formel NaO₂H berechneten übereinstimmt, je rascher nach der Darstellung die Proben analysirt wurden. Aber auch in den reinsten analysirten Proben fanden sich neben Natriylhydroxyd geringe Mengen Natriumcarbonat, Aetznatron und Wasser.

Das Vorhandensein von Natriumcarbonat erklärt sich durch die Fähigkeit des Natriylhydroxyd, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen. Aber auch das verwendete Superoxyd enthält schon geringe Mengen Natriumcarbonat, welche der Herstellungsweise gemäss dem Natriylhydroxyd beigemischt bleiben müssen.

Der Gehalt an Natriumhydroxyd wird durch die freiwillige Zersetzung des Natriylhydrats unter Sauerstoffverlust erklärt. Da auf dieselbe die Zeitdauer, die Temperatur und wohl auch die Belichtung einen grossen Einfluss haben, sind die starken Schwankungen im Natriumhydroxyd-Gehalt verständlich.

Der gefundene Wassergehalt endlich findet ebenfalls genügende Erklärung in der Fähigkeit des Natriylhydroxyds, aus der Luft, hauptsächlich aber auch aus dem Alkohol, Wasser anzuziehen. (Vgl. Analyse VII.) Den Alkohol während der ganzen Operation wasserfrei zu halten, ist kaum ausführbar, weil er ja stark gekühlt werden muss und sich daher fortwährend Wasser auf ihm niederschlägt und von ihm aufgenommen wird, sobald er, was hauptsächlich während des Filtrirens kaum zu vermeiden ist, mit der freien Atmosphäre in Berührung kommt.

Natriumsuperoxyd und wasserhaltiger Alkohol.

12 g Natriumsuperoxyd wurden, wie oben beschrieben, in 150 ccm gekühltem Alkohol aufgeschlämmt und kolirt, dann mit einer ebenfalls gekühlten Mischung von 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser

versetzt und längere Zeit kräftig geschüttelt. Es entsteht eine voluminöse, krystallinische, ziemlich schwer filtrirbare Masse, welche mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und 24 Stunden im gekühlten Vacuum-Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet wurde. Analyse VII¹⁾:

				Mittel
Na ₂ O nach 1 b	33.9	34.2	34.1	34.1 pCt.
Wirksamer O nach 2 b	12.9	12.9	—	12.9 »
CO ₂ nach 3 a	0.5	—	—	0.5 »
H ₂ O nach 4 b	—	—	—	52.5 »
				100.0 pCt.

Daraus berechne ich folgende Zusammensetzung¹⁾:

Procente: Na₂O 45.1; Na₂CO₃ 0.9; NaOH 11.2; H₂O 42.7.

Ferner ergibt sich das Verhältniss zwischen Natron (abzüglich des auf Natriumcarbonat fallenden) und wirksamem Sauerstoff zu:

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{O} = 100 : 38.3,$$

während dasselbe für Natrylhydroxyd beziehungsweise Natrium-superoxyd

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{O} = 100 : 51.6 \text{ bez. } 100 : 25.8$$

ist.

Herrn cand. chem. Schmiedel, welcher mich bei dieser Arbeit aufs Eifrigste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

433. Moses Kann²⁾ und Julius Tafel: Ueber α -Phenyläthylamin. (Amino-1¹-äthyl-benzen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das α -Phenyläthylamin, C₆H₅ · CH(NH₂) · CH₃, hat der Eine von uns vor mehreren Jahren durch Reduction des Acetophenon: Phenylhydrazons erhalten³⁾. Später stellte Leuckart⁴⁾ denselben Körper durch Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniumformiat dar und endlich hat ihn Krafft⁵⁾ aus Acetophenonoxim durch Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure gewonnen.

¹⁾ Vgl. oben.

²⁾ Die vorliegende Arbeit wurde schon vor mehreren Monaten abgeschlossen. Inzwischen hat leider Hr. Kann in Freiburg i. B. einen allzu frühen Tod gefunden. Tafel.

³⁾ Diese Berichte 19, 1929; 22, 1856.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1413. Leuckart stellte eine nähere Untersuchung des Körpers in Aussicht, ist aber unseres Wissens nicht mehr darauf zurückgekommen.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 2783.