

23. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ammoniumhyperoxyd.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

In unserer vorläufigen Mittheilung¹⁾ haben wir auf die Darstellungsweise des Ammoniumhyperoxydes und auf einige seiner Eigenschaften gedeutet.

In dieser Notiz wollen wir diese Ergebnisse durch neue That-sachen, wie über die Darstellung des Ammoniumhyperoxydes selbst, so auch über seine Eigenschaften vervollkommen.

Zur Darstellung des Ammoniumhyperoxydes setzten wir zur ätherischen Lösung des Wasserstoffhyperoxydes nicht allmählich, wie in den früheren Versuchen, sondern auf einmal einen grossen Ueber-schuss der ätherischen Lösung von Ammoniak. Indem danach die gebildete Verbindung durch eine Mischung von Calciumchlorid mit Schnee abgekühlt wurde, haben wir eine feste, compacte, krystallinische Masse erhalten. Die ätherische Lösung wurde abgossen, die Krystalle mit abgekühltem Aether gewaschen und danach auf eine Thonplatte gelegt, welche durch die angegebene Mischung abgekühlt wurde. Nachdem die Krystalle trocken abgepresst waren, haben wir sie analysirt. Bei solcher Zubereitung erhielten wir, wie die analytischen Daten zeigen, immer Ammoniumhyperoxyd in constantem Verhältnisse zwischen dem Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd:

$(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Ber.	H_2O_2	56.66,	NH_3	28.33,	H_2O	15.01.
I. Gef.	»	56.51,	»	27.99,	»	15.50.	
II. »	»	57.43,	»	27.77,	»	14.80.	
III. »	»	56.53,	»	28.83,	»	14.64.	

Wie aus den Analysen zu sehen ist, stellen die Krystalle die Verbindung eines Moleküls Ammoniumhyperoxyd mit einem Molekül Wasserstoffhyperoxyd und einem Molekül Krystallwasser dar.

Das Ammoniumhyperoxyd der angegebenen Zusammensetzung ist unbeständig, weshalb die Untersuchung seiner physikalischen Eigenschaften sehr grosse Mühe bereitete. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfliesst das Ammoniumhyperoxyd, wobei es sich zuerst in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd dissociirt; dann beginnt eine energische Sauerstoffentwicklung unter Bildung einer geringen Menge Ammoniumnitrit.

Die wässrige Lösung des Ammoniumhyperoxydes zersetzt sich ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung und unter Bildung von Ammoniumnitrit. Zur Untersuchung der quantitativen Verhältnisse zwischen

¹⁾ Diese Berichte 30, 3144.

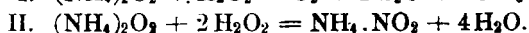
dem gebildeten Ammoniumnitrit und dem entwickelten Sauerstoff haben wir folgenden Versuch gemacht. Wir haben 0.7 g Ammoniak (23.5 pCt.) und 1.4 g Wasserstoffhyperoxyd (2 pCt.) in wässriger Lösung genommen; die Temperatur während des Versuches blieb auf 17° constant.

Entwickelt wurden 447 ccm Sauerstoff; ausserdem bildeten sich 0.018 g $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Die zur Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure verbrauchte Sauerstoffmenge ist gleich 0.018 g, was 13 ccm entspricht; also ist die gesammte Sauerstoffmenge = 447 + 13 = 460 ccm gleich.

Berechnet für 1.4 g H_2O_2 : 475 ccm Sauerstoff.

Die Zersetzungsreaction kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Im ersten (I.) Falle wirkt das Wasserstoffhyperoxyd auf das Ammoniumhyperoxyd ähnlich, wie auf das Kaliumhyperoxyd, nur mit dem Unterschiede, dass hier die Reaction schneller verläuft. Als Oxydationsproduct des Ammoniaks erscheint nur salpetrige Säure. Die quantitativen und qualitativen Analysen haben ergeben, dass sich dabei keine Salpetersäure bildet.

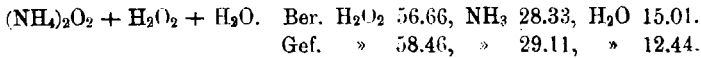
Ausser den Eigenschaften des Ammoniumhyperoxydes, welche in der vorigen Notiz angegeben wurden, — nämlich, dass es eine alkalische Reaction aufweist, dass bei der Einwirkung von Aetzkali Kaliumhyperoxyd entsteht und sich Ammoniak entwickelt, und dass es in kaltem Aether fast unlöslich ist, -- können wir noch einige Eigenschaften angeben. Ammoniumhyperoxyd im festen Zustande zieht Kohlensäure aus der Luft an, ist in Alkohol löslich, und zwar löst es sich darin bei -30° schwerer, als bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Auflösen dissociirt es sich theilweise in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. In Ligroin bei -30° ist es fast absolut unlöslich und erhält sich in ihm bei dieser Temperatur lange Zeit ohne merkbare Veränderung.

Das Verhalten des Ammoniumhyperoxydes zu den anderen Hyperoxyden gleicht dem des Wasserstoffsuperoxydes; das Ammoniumhyperoxyd, welches mit Mangansuperoxyd in Berührung kommt, zersetzt sich rasch unter Sauerstoffentwicklung; bei der Einwirkung von Ammoniumhyperoxyd auf Baryumhyperoxyd bemerkt man nur eine schwache Ammoniakentwicklung, was von der Dissociation des Ammoniumhyperoxydes im Wasser abhängt, aber eine deutliche Sauerstoffentwicklung ist nicht zu bemerken.

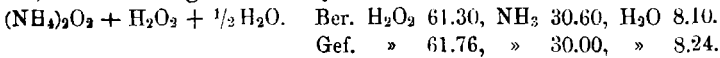
Ammoniumhyperoxyd löst die Ueberuransäure unter Bildung des Ammoniumsalzes derselben: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot (\text{UO}_4)_2$.

Die angegebenen Analysen zeigen, dass das Ammoniumhyperoxyd sich mit einem Molekül Wasser ausscheidet; trotzdem ist es uns einmat

gelingen, Krystalle von Ammoniumhyperoxyd mit weniger, als einem Molekül Wasser zu erhalten:



In einem anderen Falle, bei länger dauernder Abkühlung, ist es uns gelungen, Krystalle mit einem halben Molekül Wasser zu erhalten, was aus folgender Analyse zu sehen ist:



Aus dem Angegebenen ist zu sehen, dass als constanteste Form des Ammoniumhyperoxydes erscheint: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, wobei der Wassergehalt sich mit den Bedingungen der Krystallisation ändert; wahrscheinlich ist es möglich auch ganz wasserfreies Ammoniumhyperoxyd zu erhalten.

Odessa, Universität.

24. J. Traube: Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation.¹⁾

(Eingegangen am 19. Januar.)

In früheren Arbeiten bin ich auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials²⁾ zu dem folgenden Satze gelangt:

Die Contraction, welche ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser³⁾ hervorbringt, ist proportional der Concentration der Lösung, und nahezu unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes. Dieselbe beträgt im Mittel 13.5 ccm für jede gelöste Gramm-Molekel eines Nichtleiters, oder jedes gelöste Gramm-Ion eines Elektrolyten.

Ich habe bereits früher⁴⁾ bemerkt, dass in diesem Satze die Sätze der osmotischen Theorie im Keime enthalten sein müssten, indem ich mich den Ansichten derer anschloss, welche annahmen, dass der osmotische Druck einem Minderdruck auf Seiten der Lösung entspricht, welcher aus der Anziehung von Lösungsmittel und

¹⁾ Hr. H. Jahn hat vor Kurzem (diese Berichte 30, 2982) auf eine in Wied. Ann. erschienene Abhandlung in diesen Berichten erwidert. Ich halte es daher für wünschenswerth, zum Verständniss der sich für diese Frage interessirenden Fachgenossen einen kleinen Auszug meiner in Wied. Ann. 62, 401 erschienenen Abhandlung an dieser Stelle zu veröffentlichen.

²⁾ J. Traube, Zeitschr. für anorg. Chem. 8, 323; Ann. d. Chem. 290, 87; diese Berichte 28, 2722, 2728 u. 2925, 29, 1023.

³⁾ Der Satz gilt sicherlich auch für andere Lösungsmittel.

⁴⁾ J. Traube, Zeitschr. für anorg. Chem. 8, 330.