

kaltem Wasser sehr leicht; beim Einleiten von Kohlensäure entstehen die sauren Salze, von welchen die Kaliumverbindung aus warmem Wasser in äusserst feinen, biegsamen Nadeln krystallisirt. Das neutrale Baryumsalz ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und fällt beim Erkalten als undeutlich krystallinisches Pulver aus. Das Ammoniaksalz krystallisirt aus warmem Wasser, worin es leicht löslich ist, in feinen Nadelchen; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben, amorphen Niederschlag. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird das Dioxythiopurin rasch oxydirt und gelöst, und die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen stark die Murexidreaction.

Das Dioxythiopurin hat die gleiche Zusammensetzung wie die von Nencki<sup>1)</sup> vor 27 Jahren beschriebene Crosulfinsäure. Ob es damit identisch oder isomer ist, kann ich noch nicht sagen, weil dazu ein directer Vergleich beider Körper nöthig ist. Ich hoffe, diese Lücke später ausfüllen zu können.

Bei diesen Versuchen bin ich von den Herren Dr. Paul Hunsalz und Dr. Friedrich Hübner unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

---

**81. P. Melikoff und L. Pissarjewsky:  
Ammoniumhyperoxyd.**

(Eingegangen am 28. Februar.)

In der vorigen Notiz<sup>2)</sup> haben wir unsere Vermuthungen über die Möglichkeit der Darstellung von wasserfreiem Ammoniumhyperoxyd ausgesprochen. Jetzt ist es uns gelungen, solch ein Ammoniumhyperoxyd zu erhalten. Um es darzustellen, haben wir dasselbe Verfahren angewendet, wie früher, nur wurde jetzt eine gesättigte ätherische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd genommen. (Bei unseren Versuchen haben wir stets über Natrium destillirten Aether gebraucht.)

Die Mischung von ätherischem Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak wurde einer allmählichen Abkühlung bis  $-40^{\circ}$  unterworfen. Dabei bildete sich eine feste, körnige, krystallinische Masse, welche den Wänden des Gefässes stark anhaftete. Diese Masse wurde nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung ein Mal mit abgekühltem Aether durchgewaschen. Darnach wurden die Krystalle auf eine bis  $-40^{\circ}$  abgekühlte poröse Thonplatte gebracht, stark durchgepresst und in ein ebenso abgekühltes gläsernes Gefäss mit einem eingeschliffenen Stöpsel gelegt und nach dem Abwägen der Analyse unterworfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 45.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 152.

Die Resultate der Analysen:

$(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	Ber. $\text{H}_2\text{O}_2$ 66.66,	$\text{NH}_3$ 33.33.
	Gef. » 66.66, 67.14,	» 33.77, 32.4.

Also zeigen auch die Analysen des wasserfreien Ammoniumhyperoxydes, dass seine beständigste Form  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  ist.

Ammoniumhyperoxyd zersetzt sich in Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak sogar bei  $-40^\circ$ , wenn der partielle Druck von Ammoniak gering ist. Dadurch erklärt sich, weshalb in der Analyse No. 2 der Ammoniakgehalt etwas geringer, als der berechnete ist; dadurch erklärt sich ebenfalls, weshalb wir früher <sup>1)</sup>, bei wiederholtem Durchwaschen der Krystalle mit Aether, ein Ammoniumhyperoxyd von der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$  erhielten.

Zur Feststellung der krystallinischen Form des Ammoniumhyperoxyds legten wir seine Krystalle auf einen bis  $-40^\circ$  abgekühlten Objectträger, stellten das Polarisationsmikroskop an freier Luft, deren Temperatur  $-15^\circ$  betrug, auf und machten unsere Untersuchungen bei solchen Bedingungen. Die Krystalle erwiesen sich als isotrop und gehörten zum regulären System, es waren Würfel.

Während Ammoniumhyperoxyd bei  $-40^\circ$  in einer ammoniakfreien Atmosphäre in Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd zerfällt, zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniumhydroxyd und Sauerstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur fängt es an rasch Sauerstoff und Ammoniak zu entwickeln; die Reaction ist in einigen Stunden vollendet; dabei bilden sich nur Spuren von Ammoniumnitrit; der geringen Mengen wegen ist die quantitative Bestimmung dieses Productes unmöglich durchzuführen, und das Vorhandensein desselben ist nur durch qualitative Reactionen festgestellt worden.

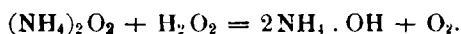
Zum Versuch der Zersetzung wurden 0.2663 g wasserfreien Ammoniumhyperoxydes genommen.

Entwickelt sind 60.9 ccm Sauerstoff.

Berechnet » 59 » » »

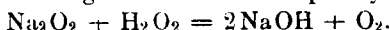
Der kleine Ueberschuss des Sauerstoffes wird dadurch erklärlich, dass zur Analyse Krystalle genommen wurden, welche etwas mehr Wasserstoffsperoxyd enthielten, als es der Theorie entspricht (siehe Analyse No. 2).

Also verläuft die Reaction der Zersetzung des wasserfreien Ammoniumhyperoxydes bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung:

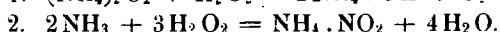
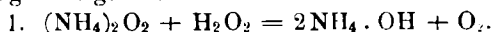


<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3145.

Mit anderen Worten: diese Reaction verläuft ganz ebenso, wie, nach Fairley's Untersuchungen<sup>1)</sup>, die Zersetzung von Natriumsuperoxyd bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet:



Bei der Zersetzung des Ammoniumhyperoxydes in wässrigen Lösungen bildet sich, wie wir schon angedeutet haben<sup>2)</sup>, ausser Sauerstoff auch noch eine merkbare Menge von Ammoniumnitrit; also kann die Reaction der Zersetzung in wässrigen Lösungen durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden:



Zur Untersuchung dieser Reaction sind zwei parallele Versuche angestellt worden; bei einem derselben wurde nach der Formel:  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  50 ccm wässriger 2.5-procentiger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und 2.7 ccm 23.5-procentiger Lösung von Ammoniak genommen, bei einem anderen ebenfalls 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 2.7 ccm Ammoniak und 159 ccm Wasser. sodass die Concentration im letzten Falle 4-mal schwächer war.

Im ersten Falle bildete sich 0.0169 g  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

» zweiten » » » 0.0323 »  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

Die Reaction war innerhalb 4 Tagen beendet.

Diese Reaction deutet daraufhin, dass das Ammoniumhyperoxyd in wässriger Lösung theilweise als solches existirt, theilweise im Zustande der Dissociation sich befindet:



Dabei steigt die Dissociation mit der Verdünnung, wodurch auch die Bildung von Ammoniumnitrit in grösserer Menge bei verdünnter Lösung bedingt wird, trotzdem übrigens bei sehr starker Verdünnung die Reaction augenscheinlich anders verläuft — es bildet sich weniger Ammoniumnitrit.

Als Beweis dafür können folgende zwei Versuche über die Zersetzung der wässrigen Lösung des Ammoniumhyperoxyds bei der Temperatur + 47° dienen. Zu diesen Versuchen sind dieselben Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, wie in den beiden vorigen Versuchen genommen worden:

1. 50 ccm 25-procentiger wässriger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und eine äquivalente Menge Ammoniak für die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ .	
Gefunden . . . . .	380 ccm Sauerstoff,
zur Oxydation des Ammoniaks verbraucht . . . . .	23 » »
	403 ccm Sauerstoff.

Berechnet: 411 ccm.

Erhalten: 0.043 g  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

<sup>1)</sup> Fairley, Journ. Chem. soc. I (1877), 126.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 152.

2. 50 ccm Wasserstoffsperoxyd und die äquivalente Menge Ammoniak für  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  und 159 ccm Wasser.

Gefunden . . . . .	370 ccm Sauerstoff,
zur Oxydation des Ammoniaks verbraucht . . . . .	30 » »
	400 ccm Sauerstoff.

Berechnet: 411 ccm.

Erhalten: 0.057 g  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

Man ersieht daraus, dass bei  $+47^\circ$  mehr Ammoniumnitrit, als bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird, wie man es auch erwarten konnte, da bei  $+47^\circ$  die Dissociation des Ammoniumhydroxydes grösser sein muss. Die Menge des Wasserstoffhydroxydes, wie es auch M. Traube<sup>1)</sup> gezeigt hat, hat seinerseits eine Wirkung auf die Menge des gebildeten Ammoniumnitrits: je grösser die Menge von Wasserstoffsperoxyd auf eine gewisse Menge von Ammoniak ist, desto mehr Ammoniumnitrit bildet sich dabei, wie folgende Versuche zeigen:

1. 86 ccm Wasserstoffsperoxyd (1.6 pCt.); 3 ccm Ammoniak (23.3 pCt.); gefunden 0.018 g Ammoniumnitrit.
2. 172 ccm Wasserstoffsperoxyd (1.6 pCt.); 3 ccm Ammoniak (23.3 pCt.); gefunden 0.0366 g Ammoniumnitrit.

Daraus folgt, dass die Menge des gebildeten Ammoniumnitrits der Menge des Wasserstoffsperoxydes proportional ist.

Aus dem Angegebenen ist zu ersehen, dass die Bildung des Sauerstoffes bei der Wirkung des Ammoniaks auf Wasserstoffsperoxyd nicht eine Folge der katalytischen Wirkung des Ammoniaks ist, wie es M. Traube<sup>2)</sup> meint, sondern die Folge der Reaction zwischen Ammoniumsperoxyd und Wasserstoffsperoxyd, einer Reaction, welche der Wirkung von Natriumsperoxyd auf Wasserstoffsperoxyd gleich ist.

Odessa. Universität, 18. Februar 1898.

## 82. Armand Gautier: Ueber die Synthese des Xanthins, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 3. März.)

Im Bande 30, S. 313<sup>1)</sup>, der Deutschen Chemischen Gesellschaft befindet sich eine Mittheilung des Hrn. E. Fischer, in welcher er behauptet, bei der Wiederholung meiner Versuche<sup>3)</sup> vom Jahre 1884 (über die Synthese von Xanthinkörpern, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure) nach meiner Methode ein Product zu erhalten,

<sup>1)</sup> M. Traube, diese Berichte 22, 1496.

<sup>2)</sup> l. c.      <sup>3)</sup> Compt. rend. 98, S.1523.