

Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich oder unlöslich, lässt sich dagegen gut aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren. Sie scheidet sich daraus in bräunlich-gelben, flachen, stark glänzenden Nadeln aus, die unscharf bei 320°—330° zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

0.1764 g Sbst.: 0.5196 g CO₂, 0.1230 g H₂O.
 C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 80.60, H 7.46.
 Gef. » 80.32, » 7.75.

Die Verschiedenheit der Verbindung von dem analog constituirten Diphenylmethanderivat ist ebenso gross wie die der beiden zuerst behandelten Verbindungen.

Dasselbe gilt für die Acetylverbindungen; denn das in üblicher Weise dargestellte Diacetat des Stilbenderivats schmilzt bei 185°—186°, während, wie angegeben, der Schmelzpunkt der analogen Verbindung bei 154—155° liegt.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen. In Benzol und Chloroform ist er leicht löslich, weniger in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.1678 g Sbst.: 0.4600 g CO₂, 0.1052 g H₂O.
 C₂₂H₂₄O₄. Ber. C 75.00, H 6.82.
 Gef. » 74.76, » 6.97.

Greifswald, Chemisches Institut.

336. S. Tanatar: Ueber Superoxyde.

(Eingegangen am 2. Juni 1903).

In meiner Abhandlung »Ueber Superoxyde« (diese Berichte **33**, 205) [1900] warf ich die Frage auf, ob es nöthig sei, eine tiefgehende constitutionelle Verschiedenheit der »echten« und »unechten« Peroxyde anzunehmen. Ich sprach die Ansicht aus, dass thermochemische Gründe allein genügen, um die Verschiedenheit ihrer Reactionen verständlich zu machen. Im Anschluss an jene Arbeit will ich hier noch einige Beobachtungen anführen, die zu Gunsten meiner Ansicht sprechen.

Zuerst ergänze ich die frühere Beobachtung (l. c.), dass baryumhydroxydhaltige Permanganatlösung beim Zusatz von Nickelperoxyd und Erwärmen rasch entfärbt wird. Folgende Versuche zeigen, dass diese Reaction von Sauerstoffentwicklung begleitet ist.

50 ccm 30-procentiger Kaliumpermanganatlösung werden in einem kleinen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von 5 g Baryumhydrat beginnt eine langsame (2—3 ccm in 15 Minuten) Sauerstoffentwicklung. Auf Zusatz von etwas frisch bereitetem feuchtem Nickelperoxyd wird die Gasentwicklung stürmisch, und das Permanganat entfärbt sich vollständig; ebenso wirkt Kobaltperoxyd. Diese Peroxyde zersetzen Chamäleon auch für sich allein, aber langsam; in 15 Minuten entwickelt 3-procentige Chamäleonlösung mit Nickelperoxyd ungefähr 5 ccm Sauerstoff; auf Zusatz von 5 g Baryhydrat wird die Gasentwicklung stürmisch. Es ist bemerkenswerth, dass bei dieser Reaction Natron nicht gut das Baryhydrat ersetzen kann; in Gegenwart von Natron geht die Sauerstoffentwicklung viel langsamer.

Ich gehe nun zu den Versuchen über, die den Zweck haben, meine These auf umgekehrtem Wege zu beweisen. Wenn nämlich die unechten Peroxyde bei gewissen Reactionen statt Hydroperoxyd Wasser und Sauerstoff liefern, so liegt nach meiner Ansicht der Grund darin, dass es dabei an Energie gebricht, um Hydroperoxyd zu bilden, da dieses aus Wasser und Sauerstoff unter Aufnahme von 23 Calorien entsteht. Dann müssen auch die echten Peroxyde unter Umständen sich wie unechte verhalten. Man könnte also bei der Salzbildung aus Baryumperoxyd und Säuren Wasser und Sauerstoff erhalten, wenn man die Umstände so wählt, dass bei der Reaction nicht so viel Energie verfügbar wird, als zur Bildung von Hydroperoxyd nöthig ist. Das gelingt auf verschiedene Weise:

1. Die bekannte Thatsache, dass Baryumperoxyd mit Wasser mehr oder minder rasch, je nach der Temperatur, unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, kann man in diese Rubrik einreihen. Betrachtet man Baryumperoxyd (wie andere echte Peroxyde) als Salze des Hydroperoxyds, so müsste bei dessen Hydrolyse Hydroperoxyd entstehen. Die Hydrolyse liefert aber Sauerstoff. Der thermochemische Grund dieses Verhaltens wurde von Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 1875 und 1880), klar gestellt. Ich will einige meiner Beobachtungen anführen, die zum Vergleiche mit anderen, weiter folgenden dienen sollen.

a) 0.5 g $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, mit 50 g Wasser, entwickeln bei 21° in 48 Stunden 3.5 ccm Sauerstoff.

b) 1.0 g desselben Peroxyds, mit 50 g Wasser, entwickeln bei 90° in 6 Stunden 35 ccm Sauerstoff.

c) 0.25 g desselben Peroxyds, mit 50 g Wasser 10 Minuten gekocht, entfärben nach Lösen in Salpetersäure und Zusatz von Schwefelsäure nur 1.2 ccm 0.1-norm. Chamäleon.

Da bei der Salzbildung aus Baryumperoxydhydrat und Salzsäure, neben Bildung von Hydroperoxyd, noch 3.5 Calorien entwickelt werden, so müssen Säuren, deren Neutralisationswärme mit Baryt beträchtlich kleiner ist (im Vergleich zu Salzsäure) kein Hydroperoxyd bilden

können. Um das zu prüfen, liess ich einerseits schwache Säuren auf wasserhaltiges Baryumperoxyd einwirken, andererseits Salze, die unter Bildung des entsprechenden Baryumsalzes zersetzt werden. Im letzten Falle muss die Reactionswärme der gebundenen Säure mit Baryumperoxyd um den Betrag der Bildungswärme des angewandten Salzes aus Säure und Basis geringer sein. Das Salz reagirt also auf Peroxyd als eine sehr schwache Säure. Dabei sind für die Beweiskraft der betreffenden Versuche noch zwei Bedingungen nöthig: erstens muss die Basis des angewandten Salzes nicht die Fähigkeit haben, Hydroperoxyd zu zersetzen, zweitens muss sie kein Peroxyd bilden. Daher eignen sich z. B. Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Blei- und Ammoniumsalze nicht. Bei der Einwirkung der Ammoniumsalze auf Baryumperoxyd in der Wärme bildet sich zwar Baryumsalz unter Entwicklung von Sauerstoff; diese Bildung muss man aber der secundären Wirkung des Ammoniaks auf Hydroperoxyd zuschreiben, da dieses Hydroperoxyd ziemlich rasch zersetzt. Parallele Versuche zeigten, dass die Gasentwicklung aus den mit Ammoniak versetzten Hydroperoxydlösungen nur wenig langsamer ist, als bei der Reaction der Ammoniumsalze auf Baryumperoxyd. In der Kälte bildet sich Hydroperoxyd. Doch kann man das weder als Beweis gegen meine These, noch als Beweis der Existenz des Ammoniumperoxyds gelten lassen, denn die Reaction ist wegen Bildung von allerlei Doppelverbindungen so complicirt, dass ich sie nicht aufklären konnte.

Allen Anforderungen genügen Aluminiumsalze. Aluminium bildet überhaupt kein Peroxyd. Bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Aluminiumhydrat ist kein Anzeichen vorhanden, dass sich ein lösliches oder unlösliches Peroxyd bildet. Nur bei der Einwirkung des überschüssigen Hydroperoxyds auf Natrium- oder Kaliumaluminat in der kalten, wässrigen Lösung und nachherigem Fällen mit Alkohol habe ich anfangs gallertartige, allmählich krystallisirende Verbindungen erhalten, von der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{AlO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KAlO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, die man als Peraluminate bezeichnen könnte. Wahrscheinlich reihen sich diese Verbindungen den Doppelverbindungen des Hydroperoxyds mit Salzen an, in denen Hydroperoxyd das Krystallwasser vertritt. (Vergl. Tanatar, Zeitschr. für anorgan. Chem. 28, 255 [1901]). Jedenfalls kann die Bildung dieser Verbindungen bei meinen weiter folgenden Versuchen nicht in Betracht gezogen werden.

2. Eine schwache Säure, die auf Baryumperoxyd unter Sauerstoffentwicklung einwirkt, ohne selbst die Fähigkeit zu haben, das Hydroperoxyd zu spalten, habe ich in der Carbolsäure gefunden:

a) 2 g $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, mit 50 ccm Wasser übergossen, entwickeln nach Zusatz von 3 g krystallisirter Carbolsäure bei 21° in 15 Minuten 12 ccm, in einer Stunde 42 ccm Sauerstoff.

b) 3 g desselben Peroxyds, in 50 g Wasser mit 4 g Carbonsäure bei 60°, entwickeln in 25 Minuten 90 ccm Sauerstoff. Nach 2 Stunden war das Peroxyd vollständig zersetzt, und die Lösung enthielt kein Hydroperoxyd, was einmal mittels Titansäure und einmal mittels Platinmohr constatirt wurde.

c) 50 ccm 1.3-procentiger Hydroperoxydlösung, mit Carbonsäure versetzt, entwickelten bei 70° in einer Stunde 3.5 ccm Gas.

Nitrophenole zersetzen Baryumperoxyd ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung. Ich glaube, dass alle Säuren, deren Neutralisationswärme mit einem Aequivalent Baryt weniger als 7 Calorien beträgt, ebenso wirken werden.

3. Zu den Versuchen mit Salzen eignet sich das Aluminiumchlorid am besten. Aluminiumsulfat oder Alaun sind weniger geeignet, weil das entstehende Baryumsulfat das Peroxyd umhüllt und die Reaction ausserordentlich verlangsamt. Aluminiumchlorid wirkt auf in Wasser suspendirtes Baryumperoxyd unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Baryumchlorid nebst Aluminiumhydrat. Es ist nachgewiesen, dass dieses Hydrat nicht die Fähigkeit besitzt, das Hydroperoxyd mit nennenswerther Geschwindigkeit zu zersetzen. (Vergl. auch Gmelin-Kraut, 6. Auflage, 1. Bd., 2. Abth. S. 60). Es ist noch zu bemerken, dass Aluminiumchlorid in wässriger Lösung stets beträchtlich hydrolysirt ist und freie Salzsäure enthält. Daher wirkt ein grosser Ueberschuss des Salzes auf Baryumperoxyd hauptsächlich wie Salzsäure unter Bildung von Hydroperoxyd. Nur wenn man das Salz nicht im Ueberschusse nimmt, noch besser, wenn man basisches Salz in wässriger Lösung anwendet, geht die Reaction hauptsächlich in der Richtung der Sauerstoffabspaltung. Es ist verständlich, dass die Reaction nie vollständig in der letzten Richtung gehen kann. Dass unter den erwähnten Umständen die Reaction doch hauptsächlich unter Sauerstoffentwicklung erfolgt, zeigt, dass die Hydrolyse des Aluminiumchlorids viel langsamer erfolgt, als die Einwirkung des Salzes auf Baryumperoxyd.

a) 2.0 g Baryumperoxyd (die 205 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Chamäleon entfärben sollten), in 50 ccm Wasser mit 1.0 g Aluminiumchlorid versetzt und noch 20 Stunden (bei 21°) nach Zusatz von Schwefelsäure titirt, verbrauchten 28.4 ccm Chamäleon.

b) 2 g desselben Peroxyds + 3 g Aluminiumchlorid unter denselben Umständen verbrauchten 60 ccm Chamäleon.

c) 2 g desselben Peroxyds, in 50 ccm Wasser mit 1 g Aluminiumchlorid versetzt, entwickelten bei 21° in 14 Stunden 61 ccm Sauerstoff.

d) 2 g desselben Peroxyds + 1.5 g Aluminiumchlorid entwickelten in derselben Zeit 70 ccm Sauerstoff.

e) 2 g desselben Peroxyds, in 50 ccm Wasser + 1 g Aluminiumchlorid, entwickelten bei 70° in 15 Minuten 69 ccm Sauerstoff.

f) 2 g desselben Peroxyds, mit 50 g Wasser, entwickelten bei 70° in 25 Minuten 14 ccm Sauerstoff. Nach Zusatz von 0.75 g Aluminiumchlorid entwickelten sich in 10 Minuten 40 ccm Sauerstoff.

g) 50 ccm 0.3-procentigen Hydroperoxyds + sehr sorgfältig gewaschenes feuchtes Aluminiumhydrat entwickelten bei 70° in 30 Minuten 6 ccm Sauerstoff.

Aluminiumphosphat und Baryumperoxyd, in Wasser suspendirt, reagiren langsam unter Sauerstoffentwicklung.

Ebenso wie Baryumperoxyd verhält sich Calciumperoxyd, sowohl gegen Carbonsäure, wie auch gegen Aluminiumsalze. Die Zersetzung dieses Peroxyds geht sogar schneller und glatter als die des Baryumperoxyds.

Diese Beobachtungen beweisen, dass echte Peroxyde mit Säuren Salze bilden können, ohne dass dabei Hydroperoxyd auftritt, während gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird, wie aus unechten Peroxyden.

Der Umstand, dass einige Peroxyde mit Säuren Hydroperoxyd erzeugen, während andere Wasser und Sauerstoff erzeugen, scheint mir dem Umstande vergleichbar, dass Fluor mit Wasser Ozon erzeugt, während Chlor Sauerstoff entwickelt.

Schliesslich muss ich bemerken, dass die hier beschriebenen Versuche mit dem getrockneten Baryumperoxyd von der Zusammensetzung $BaO_2 + H_2O$ oder BaO_2 viel besser gelingen, als mit dem Baryumperoxydhydrat $BaO_2 + 8 H_2O$. Das Baryumperoxyd wurde mit reinsten Materialien ($Ba(OH)_2$ und 30-procentigem Hydroperoxyd von Merck) bereitet. Eisenhaltige, käufliche Präparate geben unzuverlässige Resultate. Das Präparat von Merck enthält nur Spuren von Eisen und ist gut für diese Versuche geeignet.

Der Grund des abweichenden Verhaltens des frisch bereiteten Hydrates $BaO_2 + 8 H_2O$ ist mir nicht klar. Vielleicht stellt dieses Hydrat zuerst eigentlich eine Doppelverbindung von $Ba(OH)_2$ mit Hydroperoxyd dar, in welcher Letzteres 1 Mol. Krystallwasser vertritt. Dann muss dieses Hydrat sich thermochemisch anders verhalten als möglichst wasserreiches Baryumperoxyd. Die Prüfung in dieser Richtung ist begonnen, aber vor dem Winter nicht gut ausführbar.

Odessa, chem. Laborat. der Neuruss. Univers. $\frac{14}{27}$ Mai 1903.