

### 236. S. Tanatar: Über Superoxyde.

(Eingegangen am 2. April 1909.)

In einer Mitteilung unter dem gleichen Titel habe ich im Jahre 1906<sup>1)</sup> die Meinung ausgesprochen, daß die Einteilung der Superoxyde in echte und unechte Superoxyde wissenschaftlich nicht gut begründet ist. Das verschiedene Verhalten der Superoxyde in einigen Fällen habe ich aus thermochemischen Gesichtspunkten zu erklären versucht. Dabei habe ich unter anderem gezeigt, daß Nickelsuperoxyd mit Schwefelsäure geringe Mengen Wasserstoffperoxyd bildet, was durch die Reaktion mit Jodkalium und Chamäleon konstatiert wurde.

In einer »das echte Nickelperoxyd« betitelten Abhandlung<sup>2)</sup> bemerken nun Bellini und Meneghini, daß die Lösung des Nickelperoxyds in Schwefelsäure Chamäleon nicht entfärbt. Um Nickelperoxyd zu bekommen, dessen Lösung in Schwefelsäure aus Jodkalium Jod ausscheidet und höchstens 15 Tropfen 0,01-n. Chamäleon entfärbt; wie ich angegeben habe, verfähre ich auf folgende Weise: 0,5—1,0 g Nickelnitrat werden in 50 ccm eiskaltem Wasser gelöst; dann wird mit Natronhydrat Nickelhydroxyd gefällt, wobei ein nicht zu großer Überschuß des Fällungsmittels angewendet wird.

Andererseits bereite ich eine verdünnte eiskalte Natriumhypobromitlösung durch Zufügen von Bromwasser zu einer verdünnten Natronlösung bis die Lösung gelb gefärbt bleibt. Das durch Zusatz dieser Lösung zum Nickelhydroxyd entstehende Nickelperoxyd setzt sich rasch ab. Ich dekantiere 3—4-mal mit eiskaltem Wasser, filtriere auf der Nutsche und wasche mit eiskaltem Wasser bis das Waschwasser mit angesäuertem Jodkalium keine gelbe Färbung mehr giebt. Das feuchte Nickelperoxyd löse ich gleich in Schwefelsäure. Ich habe diese Versuche sehr oft wiederholt und meine früheren Angaben vollständig richtig gefunden.

Bei dieser Gelegenheit habe ich natürlich meine früher ohne Erfolg gebliebenen Versuche, Wasserstoffperoxyd in größeren Mengen aus Nickelperoxyd zu bekommen, wieder aufgenommen. Diesmal ist es mir gelungen. Nach der von mir vertretenen Ansicht war es nur dann möglich die Bildung des Wasserstoffperoxyds bei der Salzbildung aus Nickelperoxyd zu erwarten, wenn die Reaktion (die Salzbildung) die dazu nötige Wärmemenge entwickelt. Unter anderem erregte die Bildung des Doppelsalzes  $K_2NiCy_4$  die Hoffnung, daß bei Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Anwesenheit von Cyankalium auf Nickelperoxyd die Bildung von Wasserstoffperoxyd stattfinden würde. Die Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 205 [1900].    <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 178.

suche zeigten in der Tat, daß das auf die angegebene Weise dargestellte Nickelperoxyd in Cyankalium und in der Mischung von äquivalenten Mengen Cyankalium und Cyanwasserstoffsäure sehr rasch sich löst, und daß die Lösung viel mehr Wasserstoffperoxyd enthält, als die Lösung desselben Nickelperoxyds in Schwefelsäure. Ich löse 0.5—1.0 g Cyankalium in 30—50 ccm Wasser und füge soviel Schwefelsäure hinzu, als nötig ist, um die Hälfte des Cyankaliums zu zersetzen; dann füge ich in Wasser suspendiertes Nickelperoxyd solange hinzu, als es sich rasch löst. Die Lösung wird nun mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Nickelcyanid ausfällt, filtriert und die farblose Lösung mit Titanlösung versetzt. Es entsteht die starke charakteristische gelbe Färbung der Titanreaktion auf Wasserstoffperoxyd. Die Lösung verbraucht bis 12 ccm 0.01-*n*. Chamäleon, wobei allmählich die gelbe Färbung verschwindet. Wird die Lösung ohne Zusatz von Titanlösung mit Chamäleon titriert, so zeigt die entfärbte Lösung keine Titanreaktion auf Wasserstoffperoxyd mehr. Einige Tropfen der Lösung genügen, um die angesäuerte Jodkaliumlösung gelb zu färben.

Silberperoxydnitrat, nach meinen Angaben bereitet <sup>1)</sup> oder durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Silbernitrat, löst sich auch in angesäuertem Cyankalium, aber es gelingt nicht, dabei die Bildung von Wasserstoffperoxyd nachzuweisen.

Kobaltperoxyd und Bleiperoxyd verhalten sich ganz anders: Sie lösen sich in angesäuertem Cyankalium ebenso schwer wie in Schwefelsäure und die Lösungen enthalten kein Wasserperoxyd.

Zuletzt erlaube ich mir die Vermutung auszusprechen, daß das »echte Nickelperoxyd« von Pellini und Meneghini nichts anderes war, als eine Molekülverbindung des Nickelhydroxyds mit Wasserperoxyd. Ich habe mehrere derartige Molekülverbindungen von anorganischen und organischen Stoffen mit Wasserperoxyd dargestellt und beschrieben. Auch Willstätter hat solche Verbindungen erhalten <sup>2)</sup>.

Odessa, <sup>14.</sup>/<sub>27.</sub> März 1909, Chem. Laboratorium d. Neuruss. Universität.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 331 [1901].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 255; Journ. d. Russ. Chem. Ges. **1906**, 376 (in russ. Sprache).

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 1323 [1903].