

Die Krystalle gehören demnach der Hemimorphie der tetragonalen Holoedrie, d. i. der ditetragonal-pyramidalen Klasse, an.

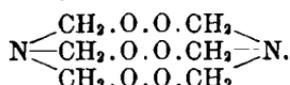
Da die angegebene Methode der Darstellung des Phlorins immer noch Schwierigkeiten bietet, werden im hiesigen Institut Versuche an- gestellt, sie zu verbessern.

332. C. von Girsewald: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds. Über die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Hexamethylentetramin.

[Mitteil. aus dem Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1912.)

Je nachdem man Wasserstoffperoxyd auf die freie Base Hexamethylentetramin in wäßriger Lösung oder auf Salze der Base in konzentrierten Lösungen auf einander einwirken läßt, erhält man völlig von einander verschiedene Reaktionsprodukte. Hexamethylentetramin in wäßriger konzentrierter Wasserstoffperoxyd-Lösung gibt ein neues Salz des letzteren, ein Hexamethylentetramin-Wasserstoffperoxyd von der Formel: $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4, \text{H}_2\text{O}_2$. Aus Hexamethylentetramin-Salzen entsteht mit Wasserstoffperoxyd, das bereits von Legler¹⁾ und später von Baeyer und Villiger²⁾ auf anderem Wege gewonnene Hexamethylen-triperoxyd-diamin,



Dieses verschiedene Verhalten des Hexamethylentetramins liegt in der Natur des Wasserstoffperoxyds. Schon von vielen Seiten ist auf die saure Reaktion des Wasserstoffperoxyds aufmerksam gemacht worden. Man bezeichnet daher auch häufig das Natriumperoxyd, das Bariumperoxyd usw. als Salze des Wasserstoffperoxyds. Im Gegensatz zu dieser Anschauung haben Carrara und Bringhenti³⁾ darauf hingewiesen, daß sich Wasserstoffperoxyd unter bestimmten Bedingungen, wie eine einbasische Säure verhalte. Sie schlossen aus den Zersetzungsspannungen von schwefelsauren Wasserstoffperoxyd-lösungen auf das Vorhandensein von H- und O.OH-Ionen. In der

¹⁾ L. Legler, B. 18, 3343 [1885].

²⁾ Baeyer und Villiger, B. 33, 2479 [1900].

³⁾ Carrara und Bringhenti, G. 33, 362 [1903].

Tat sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, in denen sich Wasserstoffperoxyd wie eine einbasische Säure verhält. In wäßrigen Lösungen, in dissoziiertem Zustande verhält sich das Wasserstoffperoxyd wie eine Wasserstoffpersäure, die mit einem Molekül einer Base Salze zu bilden vermag, deren Wasserstoffatom durch Alkyl- oder andere organische Gruppen ersetzt werden kann. Sie verhält sich in der Beziehung wie das Anfangsglied einer homologen Reihe, ähnlich wie auch die Ameisensäure nur scheinbar eine Ausnahme-stellung in der Reihe der einbasischen Fettsäuren einnimmt. Es leiten sich von der Wasserstoffpersäure z. B. ab: $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ Methylhydroperoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ Äthylhydroperoxyd usw., ferner die Perameisensäure, die Peressigsäure usw. Als Salze dieser Säure sind zu betrachten z. B. das von Tafel¹⁾ beschriebene Natrihydroxyd $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$, ferner das von Tanatar²⁾ zuerst dargestellte Carbamid-Wasserstoffperoxyd $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{H}_2\text{O}_2$, das neuerdings unter dem Namen »Hyperok« in den Handel gekommen ist. Daß es sich bei diesen Salzen nicht um Krystall-Wasserstoffperoxyd handelt, geht aus dem Verhalten beim Erwärmen im Vakuum hervor: bei steigender Temperatur tritt eher Zersetzung ein, als daß Wasserstoffperoxyd unzersetzt mit überdestillierte, wie es bei den organischen, Krystall-Wasserstoffperoxyd enthaltenden Salzen der Fall ist. Zu dieser Klasse von Salzen der Wasserstoffpersäure gehört nun auch das erwähnte Hexamethylen-tetramin-Wasserstoffperoxyd. Beim Eindampfen im Vakuum scheidet sich auch bei wechselnden Mengen der Komponenten stets aus der wäßrigen Lösung zuerst die gleiche Moleküle enthaltende Verbindung aus. Ein Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Basen oder Metalle in wäßriger Lösung ist niemals beobachtet worden.-

Wie aus der großen Anzahl der bekannten Peroxydverbindungen zu ersehen ist, verhält sich das Wasserstoffperoxyd keineswegs immer wie eine einbasische Säure. Wird die Dissoziation der Säure durch einen großen Überschuß von Salz oder auch durch Säuren auf ein Minimum zurückgedrängt, so geht die Bildung von Peroxyden vor sich, d. h. von Verbindungen, in denen die beiden Wasserstoffatome durch neue Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

So entsteht unter Ausschluß von Wasser aus Schwefelsäureanhydrid (2 Mol.) und Wasserstoffperoxyd (1 Mol.) die Überschwefelsäure: $\text{OH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, während bei Gegenwart von Wasser die Monopersulfosäure (Carosche Säure) entsteht: $\text{OH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$. Diese ist ebenfalls als ein Derivat der einbasischen Wasserstoffpersäure aufzufassen.

¹⁾ Tafel, B. 27, 816 u. 2297 [1894].

²⁾ Tanatar, *Z.* 40, 376 [1908].

Ähnlich liegen nun auch die Verhältnisse beim Hexamethylen-tetramin, welches bekanntlich mit einer Reihe von organischen Säuren hochkonzentrierte, übersättigte Lösungen zu bilden vermag. Die dissoziierende Wirkung des Wassers auf das Wasserstoffperoxyd wird zurückgedrängt, und es entsteht unter Ammoniak-Abspaltung unter Substitution der beiden Wasserstoffatome das bereits erwähnte Hexamethylen-triperoxyd-diamin. Der Körper ist unlöslich in Wasser; daher tritt, nachdem er einmal gebildet ist, nachträglich keine Dissoziation mit Wasser mehr ein.

Die Ausbeute ist abhängig von der Menge undissoziierten Wasserstoffperoxyds. Daher tritt die Reaktion in verdünnten Lösungen, trotz der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser, überhaupt nicht ein. Da die Säure primär an der Reaktion nicht teilnimmt, so ist es gleichgültig, ob man Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure oder andere Säuren anwendet. Stets entsteht in mehr oder weniger guter Ausbeute das genannte Peroxyd, vorausgesetzt, daß man möglichst wenig Wasser als Lösungsmittel verwendet. Die besten Ausbeuten wurden mit Citronensäure erzielt.

Legler erhielt die Verbindung aus der bei der langsamen Oxydation des Äthyläthers entstehenden Lampensäure, $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, des Diformal-peroxyd-hydrats, mit Ammoniak. Hier lag also in dem Ausgangsmaterial das fertig gebildete Peroxyd bereits vor.

Baeyer und Villiger erzielten bedeutend bessere Ausbeuten, indem sie Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfat (50 g Ammoniumsulfat, in 50 g 3-prozentigem Wasserstoffperoxyd gelöst) auf einander einwirken ließen.

In allen drei Fällen ist das Prinzip der Bildung das nämliche: entweder muß eine konzentrierte Salzlösung vorliegen, oder das substituierte Wasserstoffperoxyd (bei der Lampensäure unter Ausschluß von Wasser durch Oxydation von Äther entstanden) muß fertig gebildet in Reaktion treten.

Experimentelles.

Hexamethylen-tetramin-Wasserstoffperoxyd, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4, \text{H}_2\text{O}_2$.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte ca. 30-proz. Wasserstoffperoxyd wurde aus dem gewöhnlichen 3-proz. Handelsprodukt durch Eindampfen auf einem lebhaft siedenden Wasserbade unter Zusatz einer minimalen Menge einer Säure gewonnen. Durch einen kräftigen Luftstrom wurde durch die beschleunigte Verdunstung dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 60–70° stieg. Bei einer Anreicherung bis zu 30% wurde durchschnittlich mit einer 90–95% der Theorie betragenden Ausbeute gearbeitet. Die Konzentration läßt sich ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute bis zu 60% und 70% Wasserstoffperoxyd steigern, die bei der Reaktion frei werdende

Wärme wirkt aber in höheren Konzentrationen schädlich, weshalb meistens nur mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd gearbeitet wurde.

Zur Darstellung des Salzes löst man ein Molekül Hexamethylen-tetramin in wenig überschüssigem 30-proz. Wasserstoffperoxyd und engt, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, im Vakuum ein. Um Zersetzungen zu vermeiden, soll das Vakuum mindestens so stark genommen werden, daß der Siedepunkt nicht über 40—50° zu liegen kommt. Das Salz scheidet sich in derben, farblosen Krystallmassen aus, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und über Phosphorperoxyd völlig trocken erhalten werden können.

Die Ausbeute wird nahezu quantitativ, wenn man die Lösung völlig zur Trockne eindampft. Zusatz sehr geringer Mengen Säure beim Eindampfen erhöht die Beständigkeit des Salzes. Größere Mengen (über 3%) sind zu vermeiden, da sonst leicht sirupartige Flüssigkeiten entstehen, die nur schwer fest werden und oft von selbst nach einiger Zeit spontane Zersetzung erleiden, die durch die ganze Masse sich fortpflanzt. Ähnliche Erscheinungen treten auch dann ein, wenn beim Konzentrieren die Temperatur über 60° steigt. Dabei entsteht in großen Mengen Ammoniak, Trimethylamin, Ammoniumformiat usw.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sowie den meisten organischen Lösungsmitteln. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Salz unter lebhafter Verpuffung; aus konzentrierter Salzsäure wird durch Oxydation Chlor entwickelt. Überhaupt zeigt die Lösung des Salzes die charakteristischen Eigenschaften der Komponenten.

0.9938 g Sbst.: 45.42 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NH_3 . — 0.5392 g Sbst.: 61.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 . — 0.2188 g Sbst.: 25.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 .

Ber. N 32.25, H_2O_2 19.54.

Gef. » 32.03, » 19.59, 19.58.

Der Gehalt an Wasserstoffperoxyd kann ohne weiteres mit Permanganat in saurer Lösung bestimmt werden, da die Oxydation des Formaldehyds bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht. Der erste Tropfen Permanganat, der die Lösung etwa drei bis vier Sekunden rosa färbt, ist als Endpunkt der Wasserstoffperoxyd-Titration anzusehen. Titrationsen mit Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat ergeben dieselben Werte.

Bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl muß man die Substanz erst in wenig Wasser lösen und dann allmählich die Schwefelsäure zufügen, da mit konzentrierter Säure die Reaktion viel zu heftig verläuft.

Hexamethylen-triperoxyd-diamin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_2\text{O}_6$.

Da die anorganischen Säuren meist zersetzend auf das Peroxyd wirken, so eignen sie sich nicht zu dessen Darstellung. Die besten Ausbeuten wurden mit Citronensäure erzielt.

Löst man 28 g Hexamethylentetramin und 42 g Citronensäure in 140 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd, so erwärmt sich die Lösung etwas und scheidet allmählich reichliche Mengen von Hexamethylen-triperoxyd-diamin in kleinen, regelmäßigen, rhombischen Krystallen aus. Mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, erhält man 27.5 g, was einer Ausbeute von 66% der Theorie entspricht und zwar bezogen auf Hexamethylentetramin.

Die Eigenschaften dieses interessanten Körpers sind bereits von Legler (l. c.), sowie von Baeyer und Villiger (l. c.) eingehend beschrieben worden, weshalb ich nur auf diese Publikationen verweisen möchte.

Außer durch seine Eigenschaften wurde das Peroxyd durch die Analyse identifiziert:

0.1991 g Sbst.: 0.2521 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.3005 g Sbst.: 28.72 ccm ⁿ/₁₀-NH₃. — 0.2948 g Sbst.: 28.12 ccm ⁿ/₁₀-NH₃. — 0.1313 g Sbst.: 38.40 ccm ⁿ/₁₀-Na₂S₂O₃.

Ber. C 34.60, H 5.81, N 13.46, akt. O 23.07, O 23.06 (Diff.).

Gef. » 34.53, » 5.14, » 13.39, 13.36, » » 23.39, » 23.59 » .

Wie so viele der aliphatischen Peroxyde, ist das Hexamethylen-triperoxyd-diamin ein sehr explosiver Körper, dessen Herstellung allerdings gänzlich gefahrlos ist. Immerhin empfiehlt es sich nicht, den Körper trocken aufzubewahren. Man überschichtet ihn am besten mit Wasser, von dem er nicht weiter angegriffen wird.

Der Liebenswürdigkeit von Hrn. Geheimrat Will-Neubabelsberg verdanke ich eine Reihe von Untersuchungen dieses Körpers als Sprengstoff¹⁾, über die ich noch kurz referieren will, um vor der enormen Gefährlichkeit bei unvorsichtigem Hantieren zu warnen.

Bei Reibversuchen im unglasierten Porzellanmörser traten starke lokale Explosionen auf. Mit einem brennenden Streichholz berührt, tritt Verpuffung ein, manchmal unter heftiger Detonation. Mit einer brennenden Zündschnur in einem Reagensglase detoniert der Körper unter Zertrümmerung des Glases. In dem lockeren Erdboden wurde ein kleiner Sprengtrichter aufgeworfen. Als im Woodschen Metallbad 0.05 g Substanz in einem Reagensglase mit einer Steigerung der Temperatur um ca. 20° pro Minute erwärmt wurden, trat bei 139° eine heftige Explosion unter Zertrümmerung des Glases ein. 0.5 g, in eine glühende Eisenschale geworfen, verpuffen heftig.

¹⁾ Die Untersuchungen wurden von Hrn. Dr. Burkard in den Laboratorien der Zentralstelle für wissenschaftliche Untersuchung, G. m. b. H., Neubabelsberg ausgeführt. Hrn. Geheimrat Will und Hrn. Dr. Burkard möchte ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank für ihre lebenswürdige Unterstützung aussprechen.

Bei den Versuchen der Explosionsempfindlichkeit mit dem Fallhammer genügte meistens eine Fallhöhe von einem Zentimeter bei einem Gewichte des Hammers von 500 g, um den Körper zum Explodieren zu bringen.

10 g in einem Trauzlschen Bleiblock mit einer Knallquecksilberkapsel Nr. 8 zur Explosion gebracht, ergaben eine Ausbuchtung von 242 ccm netto. Die Ausbuchtung wäre voraussichtlich bedeutend größer gewesen, wenn nicht infolge des geringen Volumens der Substanz die Aushöhlung des Bleiblocks fast vollständig ausgefüllt gewesen wäre, somit die deckende Sandschicht nur eine sehr geringe war.

Am interessantesten waren die Versuche, die angestellt wurden, um die Substanz auf ihre Initialwirkung hin zu untersuchen. In einer Kupferhülse Nr. 8 wurden 0.5 g Substanz, unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln natürlich, einem langsam ansteigenden Druck ausgesetzt, um einen Initialzündherzustellen. Bei einem Drucke von ca. 250 Atmosphären explodierte der Körper, und die Hülse durchschlug glatt eine bronzene Unterlage von 3.5 mm Stärke, ein darunter liegendes Tuch in mehreren Schichten und den etwa 1 cm starken Holzboden des Apparates.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, daß es sich um einen höchst gefährlichen Körper handelt, der z. B. bedeutend gefährlichere und stärkere Explosionseigenschaften als Knallquecksilber (Ausbuchtung im Bleiklotz 77 ccm) besitzt.

Beim Experimentieren mit diesen Körpern ist daher äußerste Vorsicht geboten.

333. A. Sieverts und E. Bergner:

Versuche über die Löslichkeit von Argon und Helium in festen und flüssigen Metallen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

»Versuche zu beschreiben, die zu keinem Ergebnis geführt haben, ist notwendig, wenn auch nicht immer angenehm.« Mit diesem Satze leiteten Ramsay und Travers den Bericht über eine Arbeit¹⁾ ein, in der sie das Diffusionsvermögen von Helium und Argon durch Metalle geprüft hatten. Keines der beiden Gase diffundierte durch Eisen, Palladium und Platin, auch nicht, wenn die Metalle auf 900—950° erhitzt wurden.

Wir könnten denselben Satz an die Spitze unserer Mitteilung stellen, denn keiner der zahlreichen Versuche, Argon oder Helium in einem festen oder flüssigen Metall zu lösen, hat eine sicher meß-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London **61**, 267. Ref. Ph. Ch. **24**, 180 [1897].