

keineswegs genau und erschöpfend darstellt, da sie nicht die Spaltung der drei Säuren in ihre Ionen berücksichtigt. Die drei Säuren werden sich nicht nur hinsichtlich der Ionenspaltung gegenseitig beeinflussen, sondern auch die jeweilige Lage des Gleichgewichts dürfte in erheblichem Maße von den betreffenden Ionen-Konzentrationen abhängig sein. Eine genaue Behandlung dieser Verhältnisse wird sich erst dann geben lassen, wenn sowohl die elektrolytische Dissoziation der Fluorsulfonsäure, über die bisher keine Messungen vorliegen, wie der Mechanismus der in Rede stehenden Reaktion genau bekannt sein werden.

Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß die Bildung von Fluorsulfonsäure-Ionen nicht nur dann eintritt, wenn starke Schwefelsäure mit starker Flußsäure gemischt wird, sondern auch beim Behandeln eines Fluorids mit starker Schwefelsäure. Bei der Mischung von 5 g eisgekühlter Schwefelsäure (94 % H_2SO_4) mit 2 g Ammoniumfluorid bildeten sich 0.8514 g Ammoniumfluorsulfonat, was einem Umsatz von 5 % des angewendeten Fluorids entspricht. Daß dementsprechend auch beim Zusammenbringen von sauren Fluoriden mit Schwefelsäure Fluorsulfonsäure entsteht, braucht wohl nicht weiter erwähnt zu werden.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

190. Wilhelm Traube und Walter Schulze: Über die sauerstoffreichsten Oxyde des Calciums und Bariums.

[Aus dem Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juni 1921.)

Neben den salzbildenden Oxyden MeO sind die Peroxyde des Calciums, Bariums und Strontiums MeO_2 lange bekannt. Daß beim Calcium und Barium wahrscheinlich noch sauerstoffreichere Oxyde existieren, dafür lagen bestimmte Andeutungen bereits in den Arbeiten früherer Autoren, insbesondere in den mit großer Sorgfalt ausgeführten »Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd« E. Schönes¹⁾ vor. Schöne beobachtete, daß das von ihm entdeckte farblose Monoperoxyhydrat²⁾ des Bariumperoxyds, $BaO_2 \cdot H_2O_2$, das er durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Bariumperoxyd-Oktahydrat erhielt, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas höherer rascher, neue

¹⁾ A. 192, 257 [1878].

²⁾ Über die Bezeichnung der Krystallwasserstoffhyperoxyd-Verbindungen als Peroxyhydrate vergl. Riesenfeld und Nottebohm, Z. a. Ch. 89, 405 [1914].

Eigenschaften annimmt. Es wird gelb und verliert diese Färbung, nachdem sie zunächst eine gewisse größte Intensität erreicht hat, allmählich fast völlig wieder. Durch die Analyse konnte von Schöne ein Unterschied in der Zusammensetzung der farblosen und der gelb gewordenen Präparate kaum festgestellt werden; vorausgesetzt, daß die gelben Präparate untersucht wurden, ehe ihre Färbung wieder zu verblassen anfing. Die farblosen und gelb gewordenen Substanzen unterschieden sich jedoch dadurch von einander, daß das frisch dargestellte Bariumperoxyd-Monoperoxyhydrat sich ohne jede Gasentwicklung in Säuren löste, während eine Gasentwicklung eintrat, sobald ein gelb gewordenes Präparat mit Säure behandelt wurde. Schöne sprach bezüglich dieser Erscheinung die Ansicht aus, daß sie jedenfalls durch die Gegenwart eines sauerstoff-reicheren Bariumoxyds bedingt sei.

Eine Messung des beim Lösen der fraglichen Substanzen sich entwickelnden Sauerstoffes hat Schöne nicht vorgenommen und hat auch andere Versuche nicht ausgeführt, um die Natur und die jeweils vorhandene Menge des mutmaßlichen neuen Bariumoxyds in den gelben Präparaten festzustellen. Er erwähnt in seiner Arbeit flüchtig auch das Auftreten gelblich gefärbter, sich in Säuren unter geringer Gasentwicklung lösender, Calciumperoxyd-Präparate, die entstanden, als er Calciumperoxyd-Oktahydrat, $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, mit Wasserstoffperoxyd behandelte.

Über gelblich gefärbte Calciumperoxyd-Präparate wird später auch in Arbeiten Conroys¹⁾ sowie Riesenfelds und Nottebohms²⁾ berichtet. Diese Arbeiten sind aber zur Erreichung bestimmter anderer Ziele ausgeführt worden, und von den Autoren wurden deshalb namentlich quantitative Versuche nicht unternommen, um über die Natur der gelben Substanz Aufklärung zu gewinnen.

Wir berichten über derartige Versuche im Folgenden, wobei diejenigen mit der, wie wir fanden, beständigeren Calciumverbindung vorangestellt seien.

In der eben erwähnten Arbeit von Riesenfeld und Nottebohm, die die Darstellung neuer Peroxyhydrate der alkalischen Erden zum Gegenstand hat, wird die Vermutung geäußert, daß in den gelblich gefärbten, beim Erhitzen sich entfärbenden Calciumperoxyd-Präparaten die labile Form des Calciumperoxyds vorliege, während die stabile Form des Peroxyds farblos sei. Gegenüber unseren nachstehend mitgeteilten quantitativen Untersuchungen dürfte sich diese Vermutung nicht wohl aufrecht erhalten lassen.

¹⁾ B. 6, 769 [1873]. ²⁾ Z. a. Ch. 89, 405 [1914]

Die zu den folgenden Versuchen dienenden gefärbten Calciumperoxyd-Präparate wurden fast immer dargestellt durch kurz dauernde Einwirkung von reinem 30-proz. Wasserstoffhyperoxyd auf Calciumperoxyd-Oktahydrat bei etwa 100°. Die beiden Verbindungen wirken, wie es scheint, zunächst in der Weise aufeinander ein, daß sich ein Anlagerungsprodukt des Wasserstoffhyperoxyds an Calciumperoxyd bildet. Denn übergießt man Calciumperoxyd-Oktahydrat mit 30-proz. Wasserstoffhyperoxyd und überläßt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so verwandeln sich die glänzenden Blättchen des Oktahydrats sehr bald in ein schweres, zunächst kaum gefärbtes Pulver. Die von dem letzteren ausgeführten Analysen stimmen — wenn auch nur angenähert — auf eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{CaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ ¹⁾. Aus den Analysenzahlen ergibt sich in jedem Falle, daß in der Substanz auf ein Calciumatom mehr als ein Atom — annähernd zwei Atome — Hyperoxyd-Sauerstoff enthalten ist. Wird dieses kaum gefärbte erste Produkt der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Calciumperoxyd-Oktahydrat abfiltriert und getrocknet, so nimmt es mehr oder weniger schnell — unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser — eine lebhaft gelbe Färbung an.

Für die Gewinnung möglichst intensiv gefärbter, sauerstoff-reicher Präparate ist es, wie wir fanden, indessen nicht vorteilhaft, dieses Zwischenprodukt erst darzustellen. Man verfährt hierzu vielmehr, wie es weiterhin im Versuchsteil beschrieben ist. Man erhält dann in Wasser wenig lösliche, pulvrige Niederschläge, die nach dem Trocknen eine am besten als »erbsengelb« zu bezeichnende Färbung zeigen. Im feuchten Zustande besitzen sie ein noch dunkleres, mehr braungelbes Aussehen. Getrocknet sind die Präparate durchaus beständig und vertragen selbst Erhitzen auf 130°, ohne ihre Farbe und sonstigen Eigenschaften zu ändern.

Auch durch Digerieren von fein geschlämmtem Kalk mit Wasserstoffhyperoxyd bei Wasserbad-Temperatur entstehen, wie wir fanden, gefärbte Calciumperoxyd-Präparate (Versuch 7). Sie zeigen alle die Eigenschaft, sich in Säuren, unter mehr oder weniger lebhafter Gasentwicklung zu lösen, indem natürlich gleichzeitig eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd sich bildet.

Wie die Analyse ergibt, ist das entwickelte Gas Sauerstoff, der geringe Mengen Kohlendioxyd enthält — herrührend von einem

¹⁾ Bei länger dauernder Einwirkung von H_2O_2 auf $\text{CaO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ in der Kälte entsteht nach Riesenfeld und Nottebohm das Diperoxyhydrat $\text{CaO}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2$. Vielleicht ist dieses bereits in der obigen Substanz enthalten, die dann etwa ein Gemisch äquimolekularer Mengen von $\text{CaO}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2$ und CaO_2 wäre. Weitere Versuche hierüber sind im Gange.

nur schwer zu vermeidenden Gehalt an Calciumcarbonat in der Analysesubstanz. Dieser Gehalt an Kohlendioxyd wurde bei allen Versuchen ermittelt und berücksichtigt. Die Menge des entwickelten Sauerstoffs betrug bei den besten der bisher erhaltenen Präparate bis zu 2.7% vom Gewichte der Substanz; d. h. 1 g der letzteren entwickelte im Maximum etwa 20 ccm Sauerstoff.

Um sicher zu sein, daß der Sauerstoff nicht aus primär gebildetem H_2O_2 durch Zersetzung entstanden sei, haben wir die Auflösung der Substanzen in Säure — Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure — unter Anwendung aller geeigneten Vorsichtsmaßregeln vorgenommen. Auch wurde durch Kontrollversuche festgestellt, daß Calciumperoxyd-Oktahydrat, solange es nicht die gelbe Färbung angenommen hat, mit Säuren keinen Sauerstoff entwickelt¹⁾.

Daß es sich bei dem beim Lösen der Substanzen sich abspaltenden Sauerstoff um inaktiven Sauerstoff handelt, geht aus folgendem Versuch hervor: das gelbe Präparat wurde allmählich in Salzsäure eingetragen, welche Bromkalium aufgelöst enthielt. Die Auflösung, die auch hier von lebhafter Gasentwicklung begleitet war, erfolgte, ohne daß die geringste Menge Brom ausgeschieden wurde. Ließ man die Auflösung in einer angesäuerten Jodkalium-Lösung vor sich gehen, so färbte sich diese während des Auflösungs Vorganges nur ganz schwach gelblich, und erst später wurde die Färbung allmählich dunkler; Erscheinungen, die auf das beim Lösen der Substanz entstehende H_2O_2 zurückzuführen sind. Träte aktiver Sauerstoff beim Lösen der Substanzen auf, so müßte sich die Lösung momentan intensiv färben.

Man kennt nun nur zwei Klassen von Verbindungen, die beim Lösen in Säuren inaktiven Sauerstoff abspalten: 1. die bei der Einwirkung von Ozon auf Alkalihydroxyde entstehenden sogenannten ozonsauren Alkalien, 2. die Alkalitetroxyde. Bezüglich der ersteren hat der eine von uns festgestellt, daß sie als Oxyhydroxyde, das sogenannte ozonsaure Kalium z. B. wahrscheinlich $(KOH)_2 \cdot O_3$,

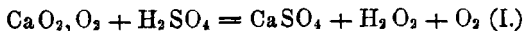
¹⁾ In ihrer schon erwähnten Arbeit haben Riesenfeld und Nottebohm bei der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds, das beim Lösen ihrer meist gelblich gefärbten Calciumperoxyd-Präparate in Säuren entstand, den sich beim Lösungsvorgang entwickelnden Sauerstoff stets in Rechnung gestellt. Sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, dieser gasförmige Sauerstoff stamme aus ursprünglich vorhandenem Wasserstoffhyperoxyd, und rechneten ihn demgemäß in Wasserstoffhyperoxyd um. Daß dies nicht zulässig ist, ergibt sich aus den hier weiterhin mitgeteilten Tatsachen.

zu formulieren sind¹⁾. Die Alkalitetroxyde sind als Sauerstoffverbindungen der Peroxyde aufzufassen; das Kaliumtetroxyd als K_2O_2, O_2 . Diese Formulierungen, die die Verbindungen als solche höherer Ordnung charakterisieren, sollen die Tatsache zum Ausdruck bringen, daß die ozonsauren Alkalien mit Säuren unter Salz- bildung und unter Entwicklung von indifferentem Sauerstoff, aber ohne gleichzeitige Bildung von H_2O_2 reagieren, während die Alkali- tetroxyde bei der Salzbildung mit Säuren indifferenten Sauer- stoff und Wasserstoffhyperoxyd in molekularem Verhältnis entstehen lassen²⁾.

Daß sich bei der Einwirkung von überschüssigem H_2O_2 auf Calciumperoxyd Verbindungen vom Typus der sog. ozonsauren Al- kalien bilden können, ist, von vornherein sehr unwahrscheinlich. Direkt dagegen spricht — nach den bei den ozonsauren Alkalien gemachten Erfahrungen — die Temperaturbeständigkeit der fraglichen Calciumverbindung, indem diese bei 100° sich bildet und auf 130° erhitzt werden kann, ohne eine ihrer charakteristischen Eigenschaften einzubüßen.

Es bleibt hiernach nur die Annahme übrig, daß in der gelben Calciumverbindung ein den Alkalitetroxyden an die Seite zu stellendes Calciumtetroxyd CaO_4 vorliegt; eine Annahme, deren Richtigkeit durch die bei der quantitativen Analyse der Substanzen sich ergebenden Resultate bewiesen werden konnte.

Wie die analog zusammengesetzten Alkalitetroxyde muß sich auch Calciumtetroxyd mit Säuren im Sinne der Gleichung



umsetzen, so daß sich der Gehalt der Präparate an dem Tetroxyd aus der Menge des gasförmig entwickelten Sauerstoffs berechnen läßt. Da die Präparate, wie erwähnt, bis zu 2.7% ihres Gewichtes an Sauerstoff entwickeln, so ergibt sich ihr Gehalt an Calciumtetroxyd zu etwa 8.7% im Maximum. Von diesem Gehalt an Tetroxyd ab-

¹⁾ B. 49, 1674 [1916]. Bei dieser Gelegenheit sei ein Irrtum richtig ge- stellt, der sich in der kürzlich (B. 53, 2096 [1920]) erschienenen Arbeit von Strecker und Thienemann vorfindet. Die genannten Autoren sagen, ich vertrete die Ansicht, daß die sogenannten ozonsauren Alkalien von Wasser- stofffreie Verbindungen seien. In meiner gewissermaßen abschließenden zweiten, vorstehend erwähnten Arbeit über den Gegenstand, die, wie Hr. Strecker mir schrieb, von ihm übersehen worden ist, habe ich im Gegenteil den Beweis dafür zu führen gesucht, daß die in Rede stehenden Verbindun- gen Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an die Alkalihydroxyde seien.

W. Traube.

²⁾ B. 49, 1675 [1916].

gesehen, bestehen die Präparate im wesentlichen aus Calciumperoxyd; außerdem enthalten sie Beimengungen von Calciumcarbonat, Calciumhydroxyd und Wasser.

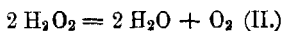
Das sich auf die quantitative Untersuchung der gelben Calciumperoxyd-Präparate sowie der analogen Bariumverbindung beziehende analytische Material ist in der von dem einen von uns der philosophischen Fakultät der Berliner Universität eingereichten Dissertation enthalten. Eine Anzahl dieser Analysen ist in den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit aufgenommen. An dieser Stelle soll durch Diskussion der Resultate einer einzelnen Analyse gezeigt werden, wie sich aus der Durchrechnung der Zahlen zwingend der Beweis für die Existenz eines neuen sauerstoffreicheren Calciumoxyds in den gelben Substanzen ergibt, das eben dadurch charakterisiert ist, daß es beim Lösen in Säure Sauerstoff entwickelt. Die Analysen zeigen, daß man unmöglich die Annahme machen kann, daß dieser Sauerstoff etwa aus primär entstehendem und sich dann zersetzenden Wasserstoffhyperoxyd stammt.

Die Analysesubstanz war gewonnen worden durch Einwirkung von 30-proz. H_2O_2 auf Calciumperoxyd-Oktahydrat bei 100° und war vor der Analyse auf 130° erhitzt worden, um sie von allem etwa noch anhaftenden Wasserstoffhyperoxyd zu befreien.

0,2696 g Sbst.: 0,4926 g CaSO_4 . — 0,1489 g Sbst. verbrauchten nach dem Auflösen in verd. H_2SO_4 38,24 ccm $\frac{1}{10}$ -Permanganat. — 1,4249 g Sbst. gaben beim Lösen in Essigsäure 20,0 ccm O (20° , 770 mm). — 0,1080 g Sbst. gaben, im Gemisch mit Kaliumbichromat im Rohr erhitzt, 0,0151 g H_2O und 0,0095 g CO_2 .

Daraus berechnet sich, daß das Präparat enthielt: 75,26% CaO , 0,86% CO_2 , 1,36% H_2O , und daß es bei der Zersetzung mit Säuren 43,63% H_2O_2 und 1,33% gasförmigen Sauerstoff lieferte.

Würde man nun die Annahme machen wollen, der gasförmig entwickelte Sauerstoff verdanke nicht einer nach der obigen Gleichung I verlaufenden Zersetzung des CaO_4 seine Existenz, sondern er sei hervorgegangen aus einer nach der Gleichung:



verlaufenden Zersetzung ursprünglich in der Lösung vorhandenen, aus CaO_2 entstandenen Wasserstoffhyperoxyds, so würden die 1,83% dieses gasförmig entwickelten Sauerstoffs in H_2O_2 umgerechnet werden müssen. 1,83% nach der Gleichung II entwickelten Sauerstoffs entsprechen nun 3,89% H_2O_2 , die den oben direkt durch Titration gefundenen 43,63% zugerechnet werden müßten. Man käme dann zu dem Resultat, daß das Präparat bei der Auflösung in Säure 47,52% seines Gewichts an H_2O_2 geliefert hätte. Dieses H_2O_2 hätte in der Analysesubstanz als Calciumperoxyd vorhanden gewesen sein müssen. Die stöchiometrische Berechnung ergibt, daß wenn dem so gewesen wäre, 55,89% Ca , entsprechend 78,36% CaO , dazu gehört haben müßten. Die Analyse ergab aber nur einen Gehalt an CaO von 74,18%, indem von den gefundenen 75,26% noch 1,08% in Abzug gebracht werden müssen, die die Substanz in der Form von CaCO_3 enthielt. Die

Substanz besaß der Analyse zufolge einen Gehalt von 0.86% CO_2 , die natürlich nur in der Form von Calciumcarbonat vorhanden sein konnten; 0.86% CO_2 erfordern aber zur Bindung 1.08% CaO .

Diese sowie viele andere, analoge Resultate liefernde Analysen (Versuch 1—5) erweisen hiernach die Unzulässigkeit der Annahme, daß der beim vorsichtigen Lösen der gefärbten Calciumperoxyd-Präparate entbundene Sauerstoff ursprünglich vorhandenem Wasserstoff- bzw. Calciumhyperoxyd entstammt. Die Analysenresultate werden erst verständlich, wenn man in den Substanzen die Gegenwart eines den Alkalitetroxyden analogen Calciumtetroxyds annimmt, worauf andererseits, wie oben gezeigt wurde, auch alle Eigenschaften der Substanzen hinweisen.

Rechnet man von diesem Gesichtspunkt aus die Analysenresultate durch, so ergibt sich für die Zusammensetzung der Substanz Folgendes: Wir wenden bei dieser Durchrechnung die zweckmäßige Bezeichnungsweise an, deren sich Schöne¹⁾ in seiner sich mit dem Kaliumtetroxyd beschäftigenden Arbeit bediente. Es wird bezeichnet mit gO (gasförmig entwickelter Sauerstoff) der Sauerstoff, der beim Lösen der Substanz entweicht, mit hO (Hyperoxyd-Sauerstoff) der Sauerstoff, den die Substanz mehr enthält als das salzbildende Oxyd, wobei aber bei dem Tetroxyd der Gehalt an gO natürlich außer Betracht bleiben muß. Der Gehalt an hO ergibt sich bei der Titration der sauren Lösung der Analysesubstanz mit Permanganat; seine Menge ist gleich der Hälfte des Sauerstoffs, den das beim Lösen der Substanz entstehende H_2O_2 enthält. Dieser hO entstammt, wie leicht einzusehen, nicht nur dem Calciumperoxyd, sondern auch dem Tetroxyd. Wie die obige Gleichung veranschaulicht, ist das Verhältnis von gO zu hO im Calciumtetroxyd wie 2:1.

Die Analysenzahlen, hiernach umgerechnet, ergeben folgende Zusammensetzung der Substanz:

75.26% CaO		5.96% CaO_4
20.53 » hO		88.38 » CaO_3
1.83 » gO	bezw.	1.98 » CaCO_3
0.86 » CO_2		2.87 » Ca(OH)_2
1.36 » H_2O		0.66 » Wasser
<hr/> 99.84%		<hr/> 99.83%

Bezüglich des gefundenen Wassers ist angenommen, daß es teils in der Substanz vorhandenem Ca(OH)_2 entstammt, teils in der Substanz in freier Form oder als Krystallwasser — in etwa noch übrig gebliebenem Calciumperoxyd-Hydrat — vorhanden ist. Daß die Sub-

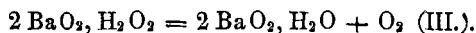
¹⁾ A. 193, 250 [1878].

stanz einen Gehalt an Calciumhydroxyd aufweist, kann nicht auffallen, da von verschiedenen Seiten¹⁾ bereits darauf hingewiesen worden ist, daß beim Behandeln von Erdalkalihydroxyden mit Wasser ein Gleichgewicht besteht im Sinne der Gleichung:



Wie schon erwähnt, können die Calciumtetroxyd enthaltenden Präparate des Calciumperoxyds auf 130° erhitzt werden, ohne daß ersteres dabei eine merkliche Zersetzung erfährt. Erst beim Erhitzen auf 270—290° büßen die Substanzen ihre Färbung ein. Es entsteht zunächst Peroxyd, das beim weiteren Erhitzen in Calciumoxyd übergeht.

Viel weniger beständig als das Calciumtetroxyd ist die ihm entsprechende Bariumverbindung. Wir nehmen die Existenz einer solchen Bariumverbindung in den oben bereits erwähnten gelben Bariumperoxyd-Präparaten Schönes an. Die oben schon flüchtig gestreiften Beobachtungen Schönes über die Entstehung dieser Präparate aus dem Bariumperoxyd-Monoperoxyhydrat sowie über ihre freiwillige Zersetzung seien zunächst kurz angeführt. $\text{BaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ ist nur bei Temperaturen unter 0° und auch dann nur kurze Zeit haltbar. Bei Zimmertemperatur tritt sehr bald Gelbfärbung auf, die im Verlauf von 24—36 Stdn. sich immer mehr verstärkt. Nach dieser Zeit findet ein Entweichen von Sauerstoff statt. Die gelbe Färbung bleibt zunächst bestehen, verblaßt aber allmählich und verschwindet nach 4—5 Tagen fast völlig. Die Menge des abgegebenen Sauerstoffs entspricht nach dieser Zeit etwa 1 Atom auf 1 Molekül $\text{BaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$, der Vorgang also der Gleichung:



Diese bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich gehende Umwandlung vollzieht sich sehr viel rascher bei Temperaturen zwischen 50° und 60°. Läßt man die Umwandlung im Exsiccator über Schwefelsäure vor sich gehen, so verliert das Reaktionsprodukt noch das eine Molekül Wasser. Andererseits erfolgt die Umwandlung im Sinne der obigen Gleichung III aber auch, wenn die Substanz in Wasser suspendiert wird.

Löst man die Substanzen, so lange sie stark gefärbt sind, in einer Säure, so zeigt sich, wie schon oben erwähnt wurde, daß diese Auflösung von einer Sauerstoff-Entwicklung begleitet ist.

Wir haben jetzt auch hier die Stärke dieser Sauerstoff-Entwicklung gemessen und fanden, daß die entwickelte Gasmenge nach Abzug geringer Mengen beigemengten Kohlendioxyds im Maximum etwa 1—1.3% vom Gewicht der Substanz betragen kann (Versuch 9—11).

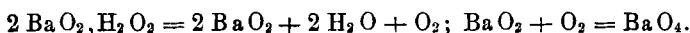
¹⁾ U. a. Foregger und Philipp, J. Soc. Ind. 25, 298 (C. 1906, I 1598).

Im Momente seiner Entstehung ist auch hier der Sauerstoff, wie der aus den obigen Calciumpräparaten sich entwickelnde, inaktiv.

Diese, wie wir feststellen konnten, auch bei vorsichtigster Auflösung der gefärbten Bariumpräparate immer zu beobachtende Entwicklung inaktiven Sauerstoffs kann nach unserer Meinung nicht anders erklärt werden als durch die Annahme, daß hier ein dem obigen Calciumtetroxyd entsprechendes Bariumtetroxyd BaO_4 bzw. $BaO_2 \cdot O_2$ vorliegt. Nur durch diese Annahme finden insbesondere auch die folgenden Beobachtungen ihre Erklärung: Wir bestimmten die Sauerstoffmengen, die sich aus zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben eines und desselben Bariumperoxyd-Monoperoxyhydrates beim Lösen in Säuren entwickelten, und stellten fest, daß das entwickelte Gasvolumen zuerst gering war, daß es aber anstieg parallel mit der Intensität der Färbung, die das Präparat allmählich annahm, um schließlich wieder geringer zu werden, je mehr das Präparat seine gelbe Farbe einbüßte (Versuche 13 und 16—18).

Aus der Menge des beim Lösen in Säure entwickelten Sauerstoffs berechnet sich der Gehalt der Präparate an Tetroxyd im Maximum zu etwa 8%.

Bezüglich der Entstehung des BaO_4 aus BaO_2, H_2O_2 muß man annehmen, daß ein Teil des Sauerstoffs, der sich bei der nach der ersten der nachfolgenden Gleichungen vor sich gehenden Zersetzung des Peroxyhydrates entwickelt, dazu verwendet wird, um einen Teil des Bariumperoxyds in* das Tetroxyd überzuführen. Es verlaufen also zwei Vorgänge nebeneinander:



Die unter Nr. 13, sowie Nr. 16—18 angeführten quantitativen Analysen lassen diesen Reaktionsverlauf deutlich erkennen. In dem Maße, wie bei Beginn der Versuche hO , d. h. Hyperoxyd-Sauerstoff, aus der Verbindung BaO_2, H_2O_2 verschwindet, tritt gO auf, d. h. Sauerstoff, der aus der Substanz durch Säuren als Gas abgespalten wird.

Wegen seiner Unbeständigkeit unter den Bedingungen des Versuches überschreitet aber die Menge des Tetroxyds nie einen gewissen Prozentsatz, und es verschwindet zum größten Teil wieder, nachdem einmal das Krystall-Wasserstoffhyperoxyd verbraucht ist, das immer von neuem seine Bildung bewirkte.

Die schließlich entstehenden, nur geringere Mengen des sauerstoffreicheren Oxyds enthaltenden Präparate, die auch nur noch schwach, aber doch deutlich gefärbt sind, können auf 100° erhitzt werden, ohne daß ihre Färbung völlig verschwindet. Erst beim stärkeren Erhitzen

werden sie, wie bereits Schöne beobachtete, völlig farblos und gehen unter Sauerstoff-Abgabe in BaO_2 über.

Die Färbung der einen größeren Gehalt an Tetroxyd aufweisenden Bariumperoxyd-Präparate gleicht meist etwa der der Calciumverbindungen. Bisweilen zeigen die Substanzen aber eine dunklere, fast braune Färbung, ähnlich der mancher Alkali- und Erdalkalipolysulfide, denen sie ja wohl auch im System nahestehen. Die reinen Erdalkalitetroxyde dürften intensiv gefärbte Verbindungen sein.

Wie oben beim Bariumtetroxyd bereits bemerkt wurde, kann die Entstehung der Erdalkali-Tetroxyde nicht wohl anders erfolgen als durch Vereinigung eines Sauerstoff-Moleküles mit einem Molekül des Peroxydes:



Dieses Sauerstoff-Molekül wird geliefert durch das sich zersetzende Wasserstoffhyperoxyd, welches beim Bariumperoxyd im Molekül als Krystall-Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, während es bei der Entstehung des Calciumtetroxyds zunächst einen Bestandteil der das Peroxyd suspendiert enthaltenden Flüssigkeit bildet. Doch kommt es auch hier, wie oben schon gezeigt wurde, zunächst zur Bildung eines Anlagerungsproduktes des Wasserstoffhyperoxyds an das Peroxyd.

Eine Entstehung von Calciumtetroxyd — allerdings in merklich geringerem Maße — tritt auch ein, wenn man Calciumperoxyd-Oktahydrat mit Wasser allein auf 100° erwärmt. Hierbei spielt offenbar das oben erwähnte Gleichgewicht zwischen dem Peroxyd und Wasser eine Rolle, und das allmählich frei werdende Wasserstoffhyperoxyd liefert den nötigen Sauerstoff. Die erhaltenen Präparate sind dementsprechend, wie oben erwähnt, ärmer an Tetroxyd, enthalten aber andererseits relativ viel Calciumhydroxyd (Versuch 6). Mit der Einstellung eines Gleichgewichtes im obigen Sinne dürfte auch die durch schwache Gelbfärbung sich kundgebende Bildung geringer Mengen Calciumtetroxyd zusammenhängen, die erfolgt, wenn Calciumperoxyd-Oktahydrat durch Erhitzen auf 100° entwässert wird. Selbst wenn die Entwässerung bei 0° im Vakuum vorgenommen wird, resultieren Präparate von wasserfreiem Calciumperoxyd, die noch einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen. Ein fast ungefärbtes Präparat von CaO_2 erhielten wir nur, als wir das Oktahydrat bei 0° im nicht evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure beließen. Die Entwässerung von 5 g des Hydrates nahm dann etwa zwei Wochen in Anspruch. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese durch Entwässern des Oktahydrates gewonnenen, nur schwach gelblich gefärbten Präparate von wasserfreiem Calcium-

peroxyd durch Behandlung mit 30-proz. Wasserstoffhyperoxyd nicht in stärker gefärbte, d. h. mehr Tetroxyd enthaltende Präparate verwandelt werden konnten. Die Bildung des Calciumtetroxyds scheint hiernach nur vom Calciumperoxyd-Oktahydrat aus möglich zu sein¹⁾. Wenn es sich aus Calciumhydroxyd und H_2O_2 bildet, so ist dies darauf zurückzuführen, daß, wie bekannt, aus Calciumhydroxyd und wäßrigem H_2O_2 zunächst Calciumperoxyd-Oktahydrat entsteht. Andererseits scheint, soweit Beobachtungen vorliegen, Calciumperoxyd-Oktahydrat aus wasserfreiem Calciumperoxyd nicht regeneriert werden zu können²⁾.

Die Bildung der Tetroxyde der alkalischen Erden aus den zugehörigen Peroxyden erfolgt in fast allen hier untersuchten Fällen ganz analog der von Schöne beobachteten Entstehung des Kaliumtetroxyds aus wäßrigen Lösungen bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Kaliumhydroxyd bzw. Kaliumperoxyd³⁾.

Wie wir feststellten, kann die Überführung von CaO_2 in CaO_4 bzw. von BaO_2 in BaO_4 durch kein anderes Oxydationsmittel als Wasserstoffhyperoxyd bewirkt werden. In Betracht kamen nur in alkalischer Lösung anzuwendende Oxydationsmittel, wie Hypochlorite, Chlorate, Nitrate usw. Alle mit diesen angestellten Versuche verliefen negativ.

Daß man weder CaO_4 noch BaO_4 nach den hier in Frage kommenden Methoden in größerer Reinheit gewinnen kann, liegt wohl daran, daß diese Verbindungen unter den Bedingungen, unter denen sie hier entstehen, d. h. bei Anwesenheit von Wasser, sich auch leicht wieder zersetzen — ähnlich dem Kaliumtetroxyd. Wasser ist aber immer zugegen; auch bei der Entstehung von BaO_4 aus BaO_2, H_2O_2 , indem beim spontanen Zerfall dieser letzteren Verbin-

¹⁾ Daß die Bildung des Tetroxyds hierbei wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt — ein Anlagerungsprodukt von H_2O_2 an Calciumperoxyd — erfolgt, ist oben bereits gesagt worden.

²⁾ Nach Foregger und Philipp (C. 1906, I 1598) bildet sich beim Eintragen von technischem, wasserfreiem Calciumperoxyd in Wasser nicht das Oktahydrat, sondern ein Dihydrat $CaO_2, 2H_2O$. Als wir ein durch Entwässern des Oktahydrates bei Zimmertemperatur im Exsiccator dargestelltes Präparat von wasserfreiem Calciumperoxyd mit Wasser längere Zeit schüttelten, konnten wir feststellen, daß es nennenswerte Mengen Wasser nicht wieder aufnahm.

Durch Entwässern des Oktahydrates gewonnene Präparate von Calciumperoxyd enthalten, wie de Forcrand (C. r. 130, 1308) feststellte, immer einige Prozente Calciumhydroxyd. Wir konnten durch eigene Versuche diese Tatsache, die im Hinblick auf das mehrfach erwähnte Gleichgewicht zwischen CaO_2 und Wasser leicht verständlich ist, bestätigen.

³⁾ A. 193, 241 [1878].

dung nach der obigen Gleichung III Wasser entsteht. Erst wenn die die Tetroxyde enthaltenden Präparate nicht mehr mit Wasser in Berührung kommen, zeigen jene Verbindungen größere Beständigkeit selbst bei gesteigerter Temperatur.

Wie wir fanden, tritt eine Bildung von Calcium- und Bariumtetroxyd auch ein, wenn die Peroxyde des Calciums und Bariums entweder durchfeuchtet mit Wasserstoffhyperoxyd oder in Gestalt ihrer Peroxyhydrate ultravioletter Strahlung ausgesetzt werden.

Belichtet man die Verbindung BaO_2, H_2O_2 durch eine Quecksilber-Quarzlampe, so färbt sich das Präparat innerhalb kurzer Zeit an der der Lichtquelle zugekehrten Seite intensiv gelb, und zwar auch dann, wenn dafür gesorgt wird, daß das Präparat nicht etwa gleichzeitig durch die von der Lampe ausgehende Wärmestrahlung erwärmt wird. Bewirkte man durch Durchschütteln der Substanz, daß alle ihre Teilchen etwa gleichmäßig bestrahlt wurden, so wurden bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit Präparate erhalten, welche 4.8 % Tetroxyd enthielten, ein Gehalt, der bei gewöhnlicher Temperatur sonst nur erst nach vielen Stunden erreicht wurde (Versuche 19 und 20). Die Versuche sind wohl durch die Annahme zu interpretieren, daß die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch die ultraviolette Strahlung beschleunigt und dadurch der für die Bildung der Tetroxyde nötige Sauerstoff geliefert wird¹⁾.

Versuche.

Die zu den folgenden Versuchen dienenden gefärbten, Calciumtetroxyd enthaltenden Präparate von Calciumperoxyd wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, auf folgendem Wege dargestellt: Etwa 10 g Calciumperoxyd-Oktahydrat wurden in einem Kolben mit der 5—6-fachen Menge reinen 30-proz. Merckschen Wasserstoffhyperoxyds übergossen und der Kolben, nachdem er durch einen ein Natronkalkrohr tragenden Stopfen verschlossen worden war, auf dem Wasserbade bis zum Auftreten lebhafter Sauerstoff-Entwicklung erwärmt. Der Kolben wurde nun solange vom Wasserbade entfernt, bis die bald stürmisch werdende Gasentwicklung wieder nachgelassen hatte, und wurde dann noch zwei- bis dreimal auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt, bis schließlich die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hatte. Die Operation nahm höchstens etwa 10 Min. in Anspruch.

¹⁾ Daß unter ähnlichen Bedingungen, wie sich Barium- und Calciumtetroxyd bilden, auch eine analoge Strontiumverbindung entsteht, ist wahrscheinlich: verschiedene Anzeichen sprechen dafür. Doch haben wir die Erscheinungen hier nicht genügend nach der quantitativen Seite untersucht.

Darauf wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zunächst im Exsiccator auf Ton getrocknet.

Für die Analyse wurde die Substanz meist auf 130° erhitzt und zwar bisweilen im Vakuum, bisweilen ohne Anwendung desselben.

Für die Bestimmung des Calciums wurden die Substanzen im Platintiegel durch vorsichtiges Erhitzen erst in Calciumoxyd und in den meisten Fällen dieses dann durch Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt, das zur Wägung gebracht wurde. Das beim Lösen der Substanzen in Säuren entstehende Wasserstoffhyperoxyd wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Permanganat bestimmt. Zum Lösen der Calciumverbindungen wurde hierbei meist verd. Schwefelsäure, für die Bariumverbindungen verd. Salpetersäure benutzt, die frei war von niederen Stickstoffoxyden.

Für die Bestimmung des sich beim Lösen der Substanzen entwickelnden Sauerstoffs wurden nicht zu kleine Substanzmengen angewendet; als Lösungsmittel diente meist 20-proz. Essigsäure, die die Präparate rasch auflöste.

Die Apparatur war die folgende: Die genau abgewogene Substanz befand sich in einer Saugflasche von ca. 70 ccm Inhalt. Der seitliche Ansatz derselben war mittels eines einfach gebogenen Capillarrohrs mit einem Hemptelschen Gasbürettenpaar verbunden; auf die obere Öffnung des Gefäßes war mittels eines Gummistopfens ein Tropftrichter aufgesetzt.

Nachdem man sich überzeugt hatte, daß alle Verbindungen luftdicht waren und man den Stand des Wassers in der Bürette abgelesen hatte, wurde das Saugfläschchen in Eiswasser gestellt und dann, um nicht die Säure direkt auf die Substanz zu geben, zuerst genau 20 ccm Wasser, dann tropfenweise unter Umschütteln des Gefäßes genau 20 ccm Säure hinzugegeben. Sobald die Substanz sich gelöst hatte, wurde das Gefäß aus dem Eiswasser herausgehoben und, nachdem das Gefäß wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, der Stand des Wassers in der Bürette abermals abgelesen. Dieser gab, nachdem man das durch eingeflossenes Wasser und Säure aus der Saugflasche verdrängte Luftvolumen in Rechnung gestellt hatte, die Anzahl der von dem Präparat beim Lösen abgegebenen ccm Gas.

Um das beigemengte Kohlendioxyd zu bestimmen, wurde abermals Wasser durch den Tropftrichter in die Saugflasche gegeben, bis das gesamte Gasvolumen (ursprünglich im Gefäß vorhanden gewesene Luftmenge und entwickeltes Gas) in die Bürette hinübergetrieben war. Führte man nun diese Gasmenge in eine mit Kalilauge beschickte Hemptelsche Gaspipette über und dann wieder in die Bürette zurück, so ergab sich das wahre Volumen des bei dem Versuch entwickelten Sauerstoffgases.

Die Substanzen wurden dann noch mit trockenem, gepulvertem Kaliumbichromat gemischt, in einem Verbrennungsrohr mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat erhitzt und so das in ihnen enthaltene Wasser und gleichzeitig nochmals ihr Gehalt an CO₂ bestimmt. Letzterer wurde, wie zu erwarten war, nach dieser Methode etwas höher gefunden als nach der obigen volumetrischen, bei der Wasser als Sperrflüssigkeit diente.

Versuch 1: Substanz zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. 0.2861 g Sbst.: 0.2122 g CaO. — 0.0547 g Sbst.: 13.96 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.

— 1.1007 g Sbst.: 17.1 ccm O und 3.2 ccm CO₂ (24°, 763 mm). — 0.3872 g Sbst.: 0.0134 g H₂O.

74.16 % CaO	6.43 % CaO ₂
20.42 » hO	87.52 » CaO ₂
1.98 » gO bezw.	1.16 » CaCO ₃
0.51 » CO ₂	2.61 » Ca(OH) ₂
3.46 » H ₂ O	2.82 » H ₂ O.

Rechnet man die Analyse in der in der Einleitung angegebenen Weise durch, so ergibt sich, daß bei der Annahme, der gO¹⁾ entstammte ursprünglich vorhandenem CaO₂, 4.99 % CaO hätten mehr gefunden werden müssen.

Versuch 2: Analysensubstanz im Vakuum bei 130° getrocknet. 0.2720 g Sbst.: 0.4890 g CaSO₄. — 0.1092 g Sbst.: 26.4 ccm ⁿ/₁₀-KMnO₄. — 0.6402 g Sbst.: 12.7 ccm O (18°, 771 mm). — 0.7536 g Sbst.: 0.0203 g CO₂ und 0.0151 g H₂O.

74.05 % CaO	8.77 % CaO ₂
19.34 » hO	80.04 » CaO ₂
2.69 » gO bezw.	6.12 » CaCO ₃
2.69 » CO ₂	5.07 » Ca(OH) ₂
2.00 » H ₂ O	0.77 » H ₂ O.

Entstammte der gO ursprünglich vorhandenem H₂O₂ bezw. CaO₂, so hätten 6.48 % CaO mehr gefunden werden müssen.

Versuch 3: Analysensubstanz bei 130° im Vakuum getrocknet. 0.3546 g Sbst.: 0.6409 g CaSO₄. — 0.1279 g Sbst.: 30.8 ccm ⁿ/₁₀-KMnO₄. — 1.0057 g Sbst.: 20.1 ccm O (20°, 757 mm). — 0.5652 g Sbst.: 0.0133 g CO₂ und 0.0105 g H₂O.

74.44 % CaO	8.60 % CaO ₂
19.26 » hO	80.82 » CaO ₂
2.64 » gO bezw.	5.35 » CaCO ₃
2.85 » CO ₂	5.15 » Ca(OH) ₂
1.85 » H ₂ O	0.63 » H ₂ O.

Entstammte der gO ursprünglich vorhandenem H₂O₂ bezw. CaO₂, so hätten 5.19 % CaO mehr gefunden werden müssen.

Versuch 4: In einem Kolben wurden 22 g krystallisiertes Calciumchlorid in 20 ccm Wasser gelöst und dazu 36 ccm 30-proz. H₂O₂, d. h. dreimal mehr als zur Bildung von Calciumperoxyd erforderlich waren, und 100 ccm Wasser gefügt. Zu dem auf dem Wasserbade befindlichen Gemisch ließ man dann 24 ccm 25-proz. Ammoniak zutropfen, das mit 60 ccm Wasser verdünnt war. Aus der Flüssigkeit, aus der sich stürmisch Sauerstoff entwickelte, fiel ein zuerst weißer, bald gelb werdender Niederschlag aus, dessen Menge nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther 4 g betrug.

¹⁾ Bezüglich der Bezeichnungsweise gO und hO sei auf die obige (S. 1632) diesbezügliche Bemerkung verwiesen.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet. 0.2171 g Sbst.: 0.3962 g CaSO_4 . — 0.1768 g Sbst.: 46.02 ccm $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 . — 1.1883 g Sbst.: 11.2 ccm O (15°, 771 mm). — 0.5521 g Sbst.: 0.0035 g CO_2 , 0.0067 g H_2O .

75.17 %	CaO		4.15 %	CaO_4
20.82 »	hO		90.87 »	CaO_2
1.28 »	gO	bezw.	1.43 »	CaCO_3
0.63 »	CO_2		1.92 »	Ca(OH)_2
1.21 »	H_2O		0.74 »	H_2O .

Entstammte der gO ursprünglich vorhandenem H_2O_2 bezw. CaO_2 , so hätten 3.07 % CaO mehr gefunden werden müssen.

Versuch 5: Reines CaO_2 , $8\text{H}_2\text{O}$ wurde 15 Min. mit 30-proz. H_2O_2 auf dem Wasserbade, dann noch 60 Min. bei gewöhnlicher Temperatur mit H_2O_2 digeriert und zuletzt mit 3-proz. H_2O_2 auf der Schüttelmaschine geschüttelt, um ein vom Calciumhydroxyd möglichst freies Präparat zu erhalten.

0.0626 g Sbst. im Vakuum getrocknet: 0.1152 g CaSO_4 . — 0.1358 g Sbst.: 35.52 ccm $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 . — 0.7169 g Sbst.: 4.5 ccm O (21°, 765 mm). — 0.5155 g Sbst.: 0.0084 g CO_2 , 0.0071 g H_2O .

75.77 %	CaO		2.63 %	CaO_4
20.92 »	hO		92.38 »	CaO_2
0.81 »	gO	bezw.	3.71 »	CaCO_3
1.63 »	CO_2		0.54 »	Ca(OH)_2
1.38 »	H_2O		1.25 »	H_2O .

Entstammte der gO ursprünglich vorhandenem CaO_2 bezw. H_2O_2 , so hätten 2.46 % CaO mehr gefunden werden müssen.

Versuch 6: Calciumperoxyd-Oktahydrat wurde für sich mit Wasser ohne Zusatz von Wasserstoffperoxyd 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und nahm dabei eine gelbe Färbung an, die aber schwächer war als die der meisten mit Hilfe überschüssigen Wasserstoffperoxyds dargestellten Präparate.

0.0535 g Sbst.: 0.0983 g CaSO_4 . — 0.0331 g Sbst.: 8.23 ccm $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 . — 0.2117 g Sbst.: 1.1 ccm O und 0.2 ccm CO_2 (22°, 760 mm). — 0.2317 g 0.0093 g H_2O .

75.68 %	CaO		2.17 %	CaO_4
19.89 »	hO		88.10 »	CaO_2
0.66 »	gO	bezw.	0.38 »	CaCO_3
0.17 »	CO_2		7.58 »	Ca(OH)_2
4.02 »	H_2O		2.18 »	H_2O .

Versuch 7: Durch Glühen von Calciumcarbonat hergestelltes Calciumoxyd wurde mit wenig Wasser gelöscht und dann auf dem Wasserbade mit 30-proz. H_2O_2 digeriert. Es entstand ein gelb gefärbtes Präparat.

1.0900 g Sbst.: 11.3 ccm O (18°, 776 mm).

Gef. 1.49 % gO entspr. einem Gehalt von 4.89 % CaO₄ in der Analysensubstanz.

Versuch 8: Ein Präparat von Calciumperoxyd-Oktahydrat wurde mit 30-proz. Wasserstoffhyperoxyd durchfeuchtet und in einem Quarzrohr aus 15 cm Entfernung der Strahlung einer Quecksilber-Quarzlampe ausgesetzt. Zur Kühlung wurde während des Versuches ein lebhafter Strom kalter Luft auf das Substanzröhrchen gerichtet. Die Substanz im Röhrchen, die häufig durchgeschüttelt wurde, hatte nach 1½ Stdn. eine gleichmäßig gelbe Färbung angenommen.

0.1922 g Sbst.: 2.1 ccm O (25°, 754 mm).

Gef. 1.30 % gO entspr. einem Gehalt an CaO₄ von 4.26 % in der Analysensubstanz.

Eine andere Probe des Oktahydrates, welche gleichfalls mit Wasserstoffhyperoxyd durchfeuchtet, aber nicht der ultravioletten Strahlung ausgesetzt worden war, nahm erst nach mehreren Stunden eine gelbliche Färbung an.

Das für die folgenden Versuche dienende Bariumperoxyd-Monoperoxyhydrat wurde immer nach der von Riesenfeld und Nottebohm in ihrer bereits erwähnten Arbeit gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Präparate wurden, ehe sie zu den Versuchen verwendet wurden, stets erst analysiert und zeigten innerhalb der Fehlergrenzen den der Formel BaO₂, H₂O₂ entsprechenden Gehalt von 67.52 % Ba und 15.73 % hO.

Versuch 9: BaO₂, H₂O₂, nach zweitägigem Verweilen im Wägegläschen gelb geworden.

0.2753 g Sbst.: 49.70 ccm ⁿ/₁₀-KMnO₄. — 3.3547 g Sbst.: 21.0 ccm O (17°, 768 mm).

Gef. hO 14.41 und gO 0.83, letzteres entsprechend BaO₄ 5.23.

Versuch 10: BaO₂, H₂O₂, drei Tage im Wägegläschen, stark gelb.

0.9340 g Sbst.: 6.2 ccm O (17°, 774 mm).

Gef. gO 0.89 entspr. BaO₄ 5.61.

Versuch 11: BaO₂, H₂O₂, drei Tage im Wägegläschen, dunkelgelb.

1.0037 g Sbst.: 8.4 ccm O (17°, 757 mm).

Gef. gO 1.09 entspr. BaO₄ 6.86.

Versuch 12: BaO₂, H₂O₂, elf Tage im Wägegläschen, fast entfärbt mit einem Stich ins Bräunliche.

2.0904 g Sbst.: 6.1 ccm O (19°, 758 mm).

Gef. gO 0.38 entspr. BaO₄ 2.38.

Versuch 13: BaO₂, H₂O₂ wurde längere Zeit in lose verschlossenem Gefäß aufbewahrt.

a) Substanz unmittelbar nach der Darstellung analysiert: 0.2156 g Sbst.: 43.00 ccm ⁿ/₁₀-KMnO₄.

Gef. hO 15.95.

b) Nach 1-tägiger Aufbewahrung Substanz gelb. 0.2446 g Sbst.: 46.26 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄. — 0.8137 g Sbst.: 1.9 ccm O (16°, 759 mm).

Gef. hO 15.11, gO 0.31, letzteres entsprechend BaO₄ 1.93.

c) Nach 2-tägiger Aufbewahrung Substanz dunkelgelb. 0.3668 g Sbst.: 67.09 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄. — 1.1354 g Sbst.: 6.9 ccm O (16°, 759 mm).

Gef. hO 14.63, gO 0.80, letzteres entspr. BaO₄ 5.04.

d) Nach 16 Tagen Substanz fast entfärbt. 0.2611 g Sbst.: 25.80 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄. — 1.7110 g Sbst.: 1.9 ccm O (20°, 763 mm).

Gef. hO 7.91, gO 0.14, letzteres entspr. BaO₄ 0.91.

Versuch 14: BaO₂, H₂O₂, 2 Tage im Exsiccator aufbewahrt.

a) Substanz unmittelbar nach der Darstellung: 0.1674 g Sbst.: 32.41 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄.

Gef. hO 15.46.

b) Substanz nach zwei Tagen dunkelgelb: 0.0961 g Sbst.: 16.98 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄. — 1.5190 g Sbst.: 15 ccm O (15°, 772 mm).

Gef. hO 14.16, gO 1.30, letzteres entspr. BaO₄ 8.16.

Versuch 15: BaO₂, H₂O₂, stand 2 Tage unter Wasser und wurde während dessen dunkelgelb.

0.3371 g Sbst.: 62.63 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄. — 0.9554 g Sbst.: 6.4 ccm O (18°, 776 mm).

Gef. hO 14.87, gO 0.90, letzteres entspr. BaO₄ 5.66.

Versuch 16: Veränderung von BaO₂, H₂O₂ durch Erhitzen auf 55°.

a) Präparat unmittelbar nach der Darstellung: 0.2395 g Sbst.: 46.00 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄, entspr. hO 15.36 %.

b) Eine größere Menge dieser Substanz wurde in einem Kolben, der mit einem Gasbürettenpaar in Verbindung stand, 16 Min. auf 55° erhitzt. Die Substanz wurde dunkelgelb, während 23.6 ccm O (17°, 744 mm) = 0.0312 g O = 0.24 % O entwichen.

Die Substanz wog vor dem Erhitzen: , . . 13.1755 g

» » » nach » » : . . . 13.1402 »

Gewichtsverlust: $\frac{0.0353 \text{ g}}{13.1755 \text{ g}} = 0.27 \%$.

Analyse der gelb gewordenen Substanz: 0.1853 g Sbst.: 0.2121 g BaSO₄. — 0.1193 g Sbst.: 21.51 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄. — 2.7824 g Sbst.: 24.6 ccm O (18°, 764 mm).

Gef. Ba 67.36, hO 14.41, gO 1.16, letzteres entspr. BaO₄ 7.32.

c) Der Rest der gelben Substanz, 9.5439 g, wurde weitere 4 Stdn. auf 55° erhitzt; es trat bald lebhaft Gasentwicklung und Wasserabgabe ein, während die Substanz wieder ein fast weißes Aussehen erlangte. Gasentwicklung: 411.5 ccm (18°, 764 mm) = 0.5414 g O = 5.68 % O. Nach dem Erhitzen wog die Substanz 8.9708 g; also Gewichtsverlust: 0.5731 g = 6.01 %.

Analyse des fast entfärbten Produktes: 0.3086 g Sbst.: 0.3910 g BaSO₄. — 0.1741 g Sbst.: 22.24 ccm $\frac{7}{10}$ -KMnO₄. — 2.5806 g Sbst.: 9.8 ccm O (18°, 766 mm).

Gef. Ba 74.56, hO 10.22, gO 0.51, letzteres entspr. BaO₄ 3.22.

Versuch 17: $\text{BaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ wurde längere Zeit im Vakuum über konz. Schwefelsäure aufbewahrt; von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und analysiert.

a) Frische Verbindung: 0.3045 g Sbst.: 60.97 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 , entspr. 16.02 % hO.

b) Während 2-tägiger Aufbewahrung im Vakuum ging das Gewicht der Substanz um 0.6768 g = 3.95 % zurück. Die Substanz war gelblich geworden.

0.1728 g Sbst.: 30.73 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 . — 1.3527 g Sbst.: 3.7 ccm O (16°, 772 mm).

Gef. hO 14.21, gO 0.37, letzteres entsprechend BaO_4 2.31.

c) Die gelbe Substanz stand noch einen Tag im Vakuum und wurde stärker gelb. Das Gewicht der Substanz ging dabei um 0.1995 g = 1.45 % zurück.

0.4366 g Sbst.: 75.49 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 . — 2.4435 g Sbst.: 12.2 ccm O (17°, 768 mm).

Gef. hO 13.82, gO 0.66, letzteres entsprechend BaO_4 4.17.

d) Nach weiterer zweitägiger Aufbewahrung im Vakuum, also am 5. Tage, war die Substanz wieder heller. Das Gewicht ging um 0.5638 g = 5.27 % zurück.

0.4042 g Sbst.: 62.04 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 . — 1.4548 g Sbst.: 3.7 ccm O (16°, 758 mm).

Gef. hO 12.30, gO 0.34, letzteres entsprechend BaO_4 2.11.

e) Der Rest des Präparates stand noch 51 Tage im Vakuum; es war dann fast weiß, nur an der dem Licht ausgesetzten Oberfläche bräunlich.

0.3114 g Sbst.: 0.4241 g BaSO_4 . — 0.5403 g Sbst.: 59.83 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 — 2.2594 g Sbst.: 5.7 ccm O und 3.4 ccm CO_2 (16°, 765 mm).

Gef. Ba 80.5, hO 8.86, gO 0.34, CO_2 0.28.

Zusammensetzung des Endproduktes: 2.11 % BaO_4 .

92.00 % BaO_2

1.26 % BaCO_3

3.59 % Ba(OH)_2

98.96 %

Versuch 18: a) Die Substanz $\text{BaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ stand nach ihrer Darstellung zunächst 1 Tag im Vakuum; das Gewicht ging von 36.5735 g auf 36.4173 g, also um 0.1562 g = 0.43 % zurück.

Analyse der gelblich gewordenen Substanz: 0.1677 g Sbst.: 31.66 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 . — 1.0164 g Sbst.: 2.0 ccm O (16°, 771 mm).

Gef. hO 15.08, gO 0.27, letzteres entsprechend BaO_4 1.67.

b) Die Hauptmenge der Substanz stand weiter im Vakuum; am nächsten Tage war sie gelb; ihr Gewicht ging von 35.2211 g auf 34.7568 g, also um 0.4643 g = 1.33 % zurück.

Ein Teil der Substanz wurde zur Analyse verwendet: 0.1547 g Sbst.: 27.73 ccm $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 . — 0.9736 g Sbst.: 6.0 ccm O (16°, 769 mm).

Gef. hO 14.35, gO 0.82, letzteres entsprechend BaO_4 5.18.

c) Der Rest der Substanz stand weitere 2 Tage im Vakuum; Färbung heller; das Gewicht ging von 33.6195 g auf 30.5238 g, also um 3.0957 g = 9.20 % zurück.

0.2863 g Sbst.: 40.51 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. 1.7355 g Sbst.: 6.8 ccm O (16°, 759 mm).

Gef. hO 11.31, gO 0.52, letzteres entsprechend BaO₄ 3.26.

d) Nach weiterer 4-tägiger Aufbewahrung im Vakuum war die Substanz weißgelb; ihr Gewicht ging von 28.4681 g auf 26.4604 g, also um 2.0077 g = 7.04 % zurück.

0.1935 g Sbst.: 21.77 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 1.9805 g Sbst.: 5.7 ccm O (19°, 762 mm).

Gef. hO 9.00, gO 0.37, letzteres entsprechend BaO₄ 2.35.

e) Nach abermaliger 4-tägiger Aufbewahrung im Vakuum war das Gewicht der Substanz, deren Farbe sich jetzt kaum geändert hatte, von 24.2787 g auf 24.2341 g zurückgegangen, also um 0.0446 g = 0.18 %.

0.1729 g Sbst.: 19.02 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 1.5257 g Sbst.: 4.4 ccm O (21°, 765 mm).

Gef. hO 8.80, gO 0.37, letzteres entsprechend BaO₄ 2.35.

Versuch 19: Etwa 1 g BaO₂, H₂O₂ befand sich in einem wagenrecht eingespannten Bergkrystall-Reagensglase in 10 cm Entfernung von dem gleichfalls wagerecht stehenden Lichtbogen der Quecksilberlampe. Um möglichst alle Teilchen der Substanz der Einwirkung der Strahlen auszusetzen, wurde das die Substanz enthaltende Glas alle 5—10 Min. gedreht und so die Substanz wiederholt durchgemischt. Schon nach 5 Min. war geringe Gelbfärbung an der bestrahlten Stelle des Präparates zu bemerken. Nach einer Belichtungszeit von 1 Stde. 50 Min. war die Substanz einheitlich dunkelgelb. Infolge geringer Wasserausscheidung haftete sie leicht an der Gefäßwand.

0.0963 g Sbst.: 18.13 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄, 0.0145 g hO. — 0.9112 g Sbst.: 5.6 ccm O (27°, 759 mm) = 0.0070 g gO.

Gef. hO 15.07, gO 0.77, letzteres entsprechend BaO₄ 4.83.

Versuch 20: In Abänderung von Versuch 19 wurde das BaO₂, H₂O₂ enthaltende Glas während der ersten Stunde überhaupt nicht, dann in Abständen von $\frac{1}{2}$ Stde. gedreht. Nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. wurde die Belichtung abgebrochen. Substanz gleichmäßig gelb.

0.1379 g Sbst.: 25.35 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄, 0.0203 g hO. — 1.0653 g Sbst.: 4.4 ccm O (21°, 759 mm) = 0.0057 g gO.

Gef. hO 14.71, gO 0.53, letzteres entsprechend BaO₄ 3.35.

Hrn. Dr. H. Gockel, der uns bei der Ausführung einiger der vorstehend beschriebenen Versuche in ausgezeichneter Weise unterstützt hat, sagen wir hierfür besten Dank.