Zur Frage der Erdalkaliperoxydbildung

Becker, Wilhelm

Prag, 1909

ZUR FRAGE DER ERDALKALIPEROXYD-BILDUNG.

VON DER GROSSHERZOGL. BADISCHEN TECHN. HOCHSCHULE „FRIDERICIANA“ ZU KARLSRUHE GENEHMIGTE

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTOR-INGENIEURS VORGELEGT VON

DIPL. ING. **WILHELM BECKER**

AUS PRAG.

REFERENT: GEHEIMRAT PROF. Dr. **C. ENGLER.**
KORREFERENT: PROF. Dr. **F. HABER.**
TAG DER MÜNDL. PRÜFUNG: 26. JULI 1909.

PRAG 1909.
A. HAASE, K. U. K. HOFBUCHDRUCKER.

MEINEM VATER.

Zur Frage der Erdalkaliperoxydbildung.

Einleitung.

Von den Erdalkaliperoxyden ist das Bariumperoxyd am längsten bekannt. Thénard[1]) und Gay-Lussac[1]) scheinen seine Bildung aus Bariumoxyd und Sauerstoff zuerst beobachtet und experimentell erprobt zu haben.[2]) Rammelsberg[3]) konnte dann später bestätigen, daß 1 Mol Bariumoxyd 1 Atom Sauerstoff bei höherer Temperatur aufnimmt. Liebig und Wöhler[4]) geben zum ersten Male eine andere Darstellungsweise für Bariumperoxyd an — sie glühten kaustischen Baryt mit chlorsaurem Kali — doch brachte erst eine größere Arbeit Boussingaults[5]) nähere zahlenmäßige Daten über die Sauerstoffaufnahme von Bariumoxyd. Er wiederholte die grundlegenden Versuche Gay-Lussacs und Thénards, aus denen hervorgeht, daß die Peroxydbildung mit trockenem Sauerstoff möglich sei, doch erkannte er, daß sich Gase durch Chlorkalzium nicht vollständig trocknen lassen und verwendete für seine Versuche bessere Trocknungsmittel, die in der Hauptsache aus starken Basen und konzentrierter Schwefelsäure bestanden.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **8**, 308 (1818).

[2]) Humboldt soll schon 1798 gefunden haben, daß Bariumoxyd beim Glühen die Luft zersetzt und aus ihr den Sauerstoff entfernt. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. II. 2 S. 242.

[3]) Pogg. Ann. **44**, 588 (1838).

[4]) „ „ **24**, 127 (1832).

[5]) Ann. Chim. Phys. **35**, 5 (1852).

Auf Grund seiner Versuche stellte dann Boussingault die Behauptung auf, daß auch wasserfreies Bariumoxyd sich mit völlig trockenem Sauerstoff bei Dunkelrotglut zu Peroxyd verbindet, daß aber die Gegenwart selbst sehr kleiner Wassermengen eine Beschleunigung der Reaktion hervorzurufen imstande sei. Irgendwelche experimentelle Stütze oder begründete Annahme, die zur Deutung dieser Reaktionsbeschleunigung hätte dienen können, findet sich in der Arbeit nicht.

Rammelsberg [1]) schreibt in einer seiner späteren Arbeiten dem Bariumperoxyd die Formel $Ba_3O_4 = 2BaO + BaO_2$ zu, offenbar jedoch hatte er nur wie Brodie[2]) ein mit Oxyd stark verunreinigtes Peroxyd erhalten.

Zur Sauerstoffdarstellung speziell aus dem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch der atmosphärischen Luft wurde dann das Bariumperoxyd benützt, als wieder Boussingault[3]) die Eigenschaft an ihm entdeckte, seinen Sauerstoff bei erhöhter Temperatur im Vakuum abzugeben.

Von Interesse sind ferner die Angaben Beckmanns,[4]) wonach die Sauerstoffabsorption bei „Kirschrotglut" am raschesten statt haben soll, und wenn diese Temperatur überschritten, eine Bildung des Peroxydes nicht mehr erfolgen könne. Ihm scheint der Einfluß des Wassers bei der Bildung sehr fraglich, da selbst Bariumoxyd, dessen Gewicht nach mehrstündigem Glühen im Wasserstoffstrom konstant blieb, noch fähig war in schwefelsäuretrockener Luft sich mit dem Sauerstoff zu verbinden.

Diesen Angaben stehen nun die Versuche Le Chateliers[5]) über die Dissoziationsspannungen des Bariumperoxydes gegenüber. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß eine Sauerstoffabsorption bei Anwendung ganz trockener Reagenzien nicht erfolgt, und daraus geschlossen, daß bei den Zersetzungsspannungen Gleichgewicht von beiden Seiten nur

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 542 (1874).
[2]) Pogg. Ann. 120, 294 (1864).
[3]) Compt. rend. **84**, 521 (1877); Ann. Chim. Phys. **19**, 464 (1880),
[4]) Journ. f. prakt. Chem. **27**, 141 (1883)
[5]) Compt. rend. **115**, 654 (1892).

dann erreicht werden kann, wenn Spuren Wasser in Form von Barythydrat zugegen sind. Ein Gegenversuch, wasserfreies Bariumperoxyd zu zersetzen, und die sich ev. einstellenden Gleichgewichtsdrucke zu messen, konnte natürlich nicht ausgeführt werden, denn da die Bildung nur bei Anwesenheit von Barythydrat erfolgen soll, wird solches in Spuren immer zugegen sein und kann auch durch Erhitzen des Peroxydes nicht zersetzt werden, da die letzten Spuren Wasser erst bei einer Temperatur, die weit über der Zersetzungstemperatur des Bariumperoxydes liegt, verflüchtigt werden.

Die sehr wichtige Frage, ob bei dieser Reaktion der Sauerstoff in molekularer oder atomistischer Form aufgenommen wird, ist von den früheren Autoren nicht erörtert worden, nahm man doch bisher hauptsächlich auf Grund der Versuche Boussingaults allgemein an, daß nur atomistischer Sauerstoff sich an das Bariumoxyd anlagere, wie das ja nach der Reaktionsgleichung a priori anzunehmen ist. Neuerdings schloß sich auch Bodländer[1]) in einer Studie „über langsame Verbrennung" dieser Ansicht an, da bei der zur Bildung notwendigen hohen Temperatur eine atomistische Spaltung des Sauerstoffmoleküls eintreten soll, und die entstandenen Atome gemäß der Gleichung:

$$BaO + O = BaO_2$$

an die Moleküle Bariumoxyd sich anlagern.

Eine wesentlich andere Hypothese vertreten Engler und Weißberg.[2]) Sie stützen sich dabei auf die Versuche Le Chateliers,[3]) nach dem ohne Spuren Feuchtigkeit keine Peroxydbildung eintreten soll, und schreiben dem wahrscheinlich die Autoxydation vermittelnden Wasser, gemäß ihrer Autoxydationstheorie, die Rolle eines Sauerstoffüberträgers in dem Sinne zu, daß vorübergehende Bildung von Bariumoxydhydrat eintritt, worauf dann unter Berücksichtigung der Möglichkeit einer Dissoziation in BaO_2 und H_2 Sauerstoff nach folgender Gleichung eingreifen könnte:

---

[1]) Sammlung chem. und chem.-techn. Vortr. 1899, S. 460.

[2]) „Vorgänge bei der Autoxydation", Braunschweig, 1904.

[3]) l. c.

$$\begin{matrix} OH & O \\ Ba & + \; | \\ OH & O \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ Ba \\ O \end{matrix} + H_2O_2 \; (H_2O + O)$$

Doch wie dem auch sein mag, wichtig ist bei dieser Hypothese die Annahme, daß der Sauerstoff molekular und zwar nur mit Hilfe des Wassers aufgenommen werden könne.

Da die Annahmen vorgenannter Experimentatoren in bezug auf die Notwendigkeit der Anwesenheit von Wasser sich widersprechen und zahlenmäßige Angaben darüber bis jetzt nicht vorliegen, sollte durch meine Untersuchung entschieden werden, ob es gelingt, aus völlig wasserfreiem Bariumoxyd mit völlig trockenem Sauerstoffgas Bariumperoxyd in nachweisbarer Menge zu gewinnen und wenn nicht, inwieweit die Anwesenheit von Wasserdampf die Bildung von Bariumperoxyd aus Bariumoxyd und Sauerstoffgas ermöglicht.

Da die Vertreter der Ansicht, namentlich auch Bodländer, daß der Sauerstoff bei der Bildung von Bariumperoxyd aus Bariumoxyd atomistisch wirke im Sinne der Gleichung: $BaO + O = BaO_2$, die Versuche der Bildung des Bariumperoxydes aus Bariumoxyd in völlig trockenem Zustande ins Feld führen, ist die Entscheidung der Frage, ob überhaupt bei ganz trockenen Materialien Peroxydbildung erfolge, von prinzipieller Wichtigkeit, und es schien die Inangriffnahme vorliegender Arbeit gerechtfertigt. Bei negativem Ausfall läßt sich dann nur noch die Behauptung festhalten, daß der Vorgang ein unendlich langsamer sei, aber aus diesem Grunde ein experimenteller Beleg nicht erbracht werden könne. Zunächst mußte versucht werden die Abhängigkeit der Peroxydbildung von Temperatur und Druck festzustellen, dann sollte zur Prüfung des ev. notwendigen Wassergehaltes geschritten werden, um die Grenzgebiete der zur Bariumperoxydbildung günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Ähnliche Versuche sollten dann auch mit dem Strontium- und Kalziumoxyd ausgeführt werden, worüber in der Literatur nur spärliche Angaben vorliegen[1])

---

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 588 (1838); Struve, Z. f. analyt. Chem. **11**, 22 (1872); de Forcrand Compt. rend. **130**, 1388 (1900).

Auch würde der Befund von Interesse sein, daß wie bei den Alkalimetallen auch bei den Erdalkalimetallen eine Oxydbildung nur über das Peroxyd erfolgen könnte, da nach Ostwalds Stufenregel die Verbindungen mit dem größten Energiegehalt, bzw. mit dem geringsten mit ihrer Bildung verbundenen Energieverlust, in diesem Falle eben die Peroxyde, zuerst entstehen müssen. Aus den Erdalkalimetallen direkt die Peroxyde zu erhalten, ist bis jetzt nicht gelungen, doch schien die Prüfung dieser Frage besonders deshalb verlockend, weil mit dem Nachweis einer direkten Bildung eines Peroxydes die molekulare Aufnahme von Sauerstoff dargetan und damit ein weiterer Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Richtigkeit der Englerschen Anschauung erbracht wäre.

Über die Bildung von Bariumperoxyd aus Bariumoxyd und Sauerstoff.

Prüfung des Bariumperoxyds auf Peroxydgehalt.

Ehe an die Bearbeitung des eigentlichen Themas herangegangen werden konnte, mußten die bekannten Methoden der Bariumperoxydanalysen einer experimentellen Prüfung unterworfen werden.

In salzsaurer Lösung die Peroxyde von Barium, Strontium und Kalzium jodometrisch zu bestimmen, schlug E. Rupp[1]) vor, doch konnten bei den von mir ausgeführten Nachprüfungen dieser Bestimmungsmethode keine befriedigenden Resultate erzielt werden, weil sich das Gleichgewicht bei der Reaktion:

$$M''O_2 + 4HCl + 2KJ \rightleftarrows M''Cl_2 + 2KCl + 2H_2O + J_2$$

wahrscheinlich zu langsam einstellt.

Ein Bariumperoxyd (Merck) unter strikter Einhaltung aller Vorschriften analysiert, zeigte je nach der Reaktionsdauer verschiedenen Gehalt.

---

[1]) Arch. d. Pharm. **238**, 156 (1900).

Nach ½stündiger Einwirkung von Kaliumjodid auf das in verdünnter Salzsäure gelöste Bariumperoxyd erhielt man 78·08% BaO_2, nach 1stündiger 82·9% BaO_2 und nach 16 Stunden 84·46% BaO_2, wobei aber die Reaktion noch nicht ihr Ende erreicht hatte, wie nachherige Analyse mittelst einer besseren Methode ergab.

Versuche, über eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffes im Nitrometer waren mit größerer Genauigkeit nicht durchführbar, denn eine Zersetzung unter völliger Ausscheidung des Peroxydsauerstoffes gelang bei den hinreichend bequem erreichbaren hohen Temperaturen nicht quantitativ. Auch andere Methoden, wie z. B. die Angabe Quinkes,[1]) den Sauerstoff gasanalytisch zu bestimmen, oder mittelst Reduktion von Ferrizyankalium durch Bariumperoxyd den Prozentgehalt festzustellen, erwiesen sich hier nicht besonders geeignet.

Erst die Prüfung einer Angabe Löbs[2]) ergab ein für meine Zwecke brauchbares Resultat. Gelöstes Bariumperoxyd soll mit einer n/10 Permanganatlösung titriert werden; doch in schwefelsaurer Lösung hüllt der ausfallende Bariumsulfatniederschlag beträchtliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd ein, die so natürlich nicht oder nur sehr langsam zur Reaktion mit dem Permanganat kommen können. Verwendet man aber eine ganz verdünnte salzsaure Lösung, so fällt dieser Mißstand fort, wogegen keine Oxydation der Salzsäure zu beobachten ist. Nach Löb wurde ein fein zerriebenes Bariumperoxyd (cca. 0·2 g) mit Wasser und einer ungefähr berechneten Menge n/2 Salzsäure versetzt und bis zur vollständigen Lösung 10—20 Minuten gewartet, dann mit 200—300 ccm Wasser verdünnt und mit n/10 Permanganat das gebildete Wasserstoffsuperoxyd titriert. Alle Daten wurden auf Prozente BaO_2 umgerechnet.

Ein Kontrollversuch zur Entscheidung der Frage, ob in obiger Verdünnung die zur Lösung verwandte Salzsäure oxydiert wird, wobei ein Tropfen einer n/10 Permanganatlösung dieser Verdünnung zugefügt wurde, ließ erkennen, daß selbst

---

[1]) Z. f. analyt. Chem. **31**, 28 (1892); Chwala, Z. f. angew. Chem. **21**, 589 (1908).

[2]) Chem. Ztg. **30**, 1275 (1906).

nach 6stündigem Stehen keine Entfärbung eintritt, also Oxydation unter den angegebenen Bedingungen nicht zu befürchten ist. Bei sämtlichen Analysen, die in der erprobten Verdünnung ausgeführt wurden, konnte niemals Chlorgeruch konstatiert werden.

Eine Probe eines Bariumperoxydpräparates (Merck) ergab bei vier Einzelbestimmungen nach der Löb'schen Methode die folgenden Peroxydgehalte;

86·12, 85·79, 85·90 und 85·85% BaO_2, also Werte, welche genügende Übereinstimmung zeigen, um mittelst dieser Bestimmungsmethode die Peroxydbildung quantitativ verfolgen zu können.

Einfluß der Temperatur und des Wassergehaltes auf die Bariumperoxydbildung.

Gegenstand folgender Versuche war die Feststellung der Abhängigkeit der Peroxydbildung zunächst von der Temperatur. Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diente ein poröses Bariumoxyd[1]) (Merck), das außer Spuren von Kalzium, Strontium, Eisen- und Kohlensäure noch mit 2·08% Kieselsäure verunreinigt war, jedoch enthält dieses Produkt, wie alle in der Technik hergestellten, erhebliche Mengen Bariumperoxyd (4%). Um es von diesem zu befreien, wurde es längere Zeit bei hohen Temperaturen (ca. 800°) im sorgfältig getrockneten Wasserstoff geglüht, dann im Gasstrom erkalten gelassen und nach raschem Pulvern in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Bariumperoxyd konnte darin nicht mehr nachgewiesen werden.

Zum qualitativen Nachweis diente die sehr scharfe Titan-Schwefelsäurereaktion, die noch bei 0·0028 Prozentgehalt einer Lösung an Wasserstoffsuperoxyd eine deutliche Gelbfärbung erkennen läßt, und die ebenfalls sehr gute Probe der Blaufärbung einer Chromsäureäthermischung.

Das vom Peroxyd befreite Bariumoxyd sollte für die ersten Versuche dienen, da chemisch reines Oxyd in größeren Mengen schwierig zu beschaffen ist, zumal da Bariumoxyd an der Luft

---

[1]) Über Patente zur Darstellung von Bariumoxyd siehe: Heinz, Chem. Ztg. 25, 199 (1901).

augenblicklich Kohlensäure anzieht. Die angezogene Kohlensäure wurde auch in dem zu den Untersuchungen verwandten Präparat quantitativ bestimmt, um alles gebildete Peroxyd au reines Oxyd berechnen zu können. Um einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, sollen später die wichtigsten Versuchsreihen mit chemisch reinem Oxyd wiederholt werden.

Bariumoxyd sollte nun bei verschiedenen, konstanten Temperaturen einem Sauerstoffstrom ausgesetzt werden und zu diesem Zwecke wurde in ein im elektrisch geheizten Widerstandsofen (Heraeus) befindlichem glasierten Porzellanrohr das Oxyd im Schiffchen eingeführt, nachdem der Ofen durch vorheriges Anheizen auf die gewünschte Temperatur gebracht, und sämtliche, in der Apparatur enthaltene Luft durch Sauerstoff verdrängt worden war. Die jeweiligen Temperaturen wurden mittelst eines im Ofen dicht neben dem Porzellanrohr angelegten Thermoelementes gemessen, und die erzielte Konstanz betrug für eine Strecke von 7 *cm* $\pm$ 2°.

Nach älteren Angaben soll mit feuchtem Sauerstoff die Darstellung des Bariumperoxydes am leichtesten und raschesten vor sich gehen. Es empfahl sich daher, nachdem der aus einer Bombe entnommene Sauerstoff durch Waschen in Kalilauge von ev. vorhandener Kohlensäure befreit worden war, ihn dann durch Wasser zu leiten, damit ein erforderlicher Feuchtigkeitsgrad im Gas hergestellt wird. Die Tension des Wassers mußte natürlich, da dem Oxyd immer dieselben Mengen Wasserdampf im Gas zugeführt werden sollten, konstant erhalten bleiben, was mit Hilfe eines kleinen Thermostaten auch erreicht wurde. Der Sauerstoffdruck wurde für sämtliche Versuche dadurch einheitlich gestaltet, daß pro Minute 60 Gasblasen durch die erste Waschflasche geschickt wurden.

Nun handelte es sich darum ein passendes Schiffchenmaterial zu finden, das vom Bariumoxyd auch bei hohen Temperaturen nicht angegriffen wird. Porzellan war von vornherein ausgeschlossen, es hätte leicht Bildung von Bariumaluminat oder -silikat eintreten können, selbst Gold und Platin werden, wie bekannt, von schmelzenden Alkalien an der Oberfläche etwas gelöst. Nun bietet zwar ein Silberschiffchen bis ca. 500° ein nicht angreifbares Material, über 500° hinaus

konnte aber, hauptsächlich bei Entstehung des Bariumperoxydes Graufärbung der Reaktionsmasse beobachtet werden, das Zeichen einer Lösung von Silber.

Ein den Vorgang störendes Entstehen von Silberoxyd aus dem Silberschiffchen und Sauerstoff ist nach den Versuchen von Trost und Hautefeuille[1]) nicht wahrscheinlich, denn obwohl Silber in feinverteilter Form schon bei Temperaturen unter 200° oxydabel ist, erreicht die Tension des Sauerstoffes von Silberoxyd bei 250° schon eine Atmosphäre, daher über 250° bei dem herrschenden Sauerstoffdruck eine Bildung unmöglich. Überdies lag das Silber in Blechform vor, so daß auch unter 250° eine Oxydation sehr unwahrscheinlich war, da, wie ja auch am Platin,[2]) bei der Oxydbildung zufolge der geänderten Oberfläche große Reaktionsverzögerungen auftreten.

Der Gedanke lag nahe, das Schiffchen durch Ausfüttern mit einer gegen Bariumoxydhydrat und Peroxyd indifferenten Substanz zu schützen, und als solche erwies sich besonders geeignet durch starkes Glühen gekörntes, chemisch reines Bariumsulfat. Dasselbe wurde bei jedem Versuch erneut, und schloß, wie die Erfahrung zeigte, vermöge seiner körnigen Struktur bei der Analyse des Peroxydes kein gebildetes Wasserstoffsuperoxyd ein.

Bei den einzelnen Oxydationsversuchen wurde so verfahren, daß nach erreichter Temperaturkonstanz des Ofens längere Zeit Sauerstoff zur Vertreibung der Luft durch die Apparatur geleitet, und dann das mit Bariumsulfat ausgekleidete Silberschiffchen mit einer gewogenen Menge Bariumoxyd versehen (0·6—1·2 *g*), in den Röhrenofen eingebracht wurde. Zur Vermeidung des Zurückdiffundierens von Außenluft war ein kapillares Verschließen des herausragenden Teiles der Ofenröhre zweckdienlich. Die Reaktionsdauer betrug bei den ausgeführten Versuchen je zwei Stunden. Nach Beendigung des Versuches und Herausbringen aus der Apparatur erkaltete das Schiffchen samt Substanz im geschlossenen Gläschen, worauf der leicht

---

[1]) Jahresber. f. Chem. **1877**, 202; Le Chatelier, Z. f. physikal. Chem. **1**, 516 (1887).

[2]) L. Wöhler, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3492 (1903)

von den Schiffchenwandungen abklopfbare Inhalt rasch gepulvert und auf Bariumperoxyd analysiert wurde, wie im obigen erörtert.

Die Untersuchung über die Oxydierbarkeit des Bariumoxydes im Sauerstoffstrom zeitigte teilweise merkwürdige Resultate. Ließ sich auch im Einklang mit früheren Beobachtungen das Optimum der Peroxydbildung zwischen 500 und 600° feststellen, so lag doch das Bildungsbereich in einem viel größeren Temperaturintervall, als allgemein angenommen wurde, denn bei 300 und 850° fanden sich noch 10 bzw. 10·3 % BaO_2, und obwohl bei den Operationen Temperatur, Reaktionsdauer und Sauerstoffdruck peinlichst konstant gehalten wurden, blieben die gefundenen Zahlen mehrerer gleichartiger Versuche doch nicht die gleichen, welcher Übelstand in folgender Tabelle deutlich zum Ausdruck kommt.

Tabelle I.

Temperatur	% BaO_2 Versuch I	II	III	IV	V
230°	2·1	4·1	1·1	1·5	
300"	10·2	7·7	6·8	3·5	8·4
350"	27·7	35·6	16·2	36·1	29·3
400"	60·5	46·9	49·8	66·3	31·3
450"	69·5	67·2	45·0		
500"	71·7	74·3	47·4	76·7	
600"	70·9	63·9	59·2		
800"	33·1	47.2	38·5		
850"	10·3	9·7	8·5		

Die Zahlen lassen zwar schon deutlich erkennen, daß von 300° an die Oxydation sich in rasch aufwärts steigender Linie bewegt, um scheinbar zwischen 500 und 600° ein Maximum zu erreichen und dann in gleicher Weise wieder zu fallen, aber obwohl auch die Verteilung der Substanz im Schiffchen eine Rolle spielen mochte, scheinen doch die großen Differenzen im Prozentgehalt auf Fehler anderer Natur hinzuweisen.

Eine einheitlichere Oberfläche ließ sich durch Mischen des Oxydes mit indifferentem Bariumsulfat erzielen, doch das allein brachte die gewünschte Genauigkeit und Übereinstimmung der

Versuchsreihen ebenfalls nicht, vor allem konnte in keinem Falle die Bildung eines 100 %igen Bariumperoxydes beobachtet werden. Doch waren der einheitlicheren Oberfläche zufolge die Resultate schon übereinstimmender.

Tabelle II.

Temperatur	% BaO_2. Versuch I	II
300°	8·3	7·9
350"	24·8	25·5
400"	29·9	33·1
500"	54·7	52·3
600"	57·8	60·7
700"	49·7	48·9
800"	10·6	9·9
850"	8·9	7·9

Hauptsächlich bei Temperaturen über 400° wurde ein oberflächliches Schmelzen der Masse beobachtet, was ich auf ein, durch die Sauerstoffeuchtigkeit vorübergehend gebildetes Barythydrat zurückführen möchte. Diese geschmolzene Schicht konnte sehr wohl das darunter befindliche Oxyd nicht zur Reaktion mit dem Sauerstoffgas gelangen lassen. Auck konnte ein zu großer Feuchtigkeitsgehalt des Gases die gesuchten Fehler bedingen, daher war es erforderlich eine Wasserbestimmung vorzunehmen, die so ausgeführt, daß das Gas nach Passieren eines gewogenen Chlorkalziumrohres im Eudiometer dem Volumen nach gemessen wurde. Danach enthielt bei voriger Versuchsordnung 1 Liter Gas 0·017*g* Wasser.

Feststellung der für die Peroxydbildung günstigsten Wasserdampfmenge.

Durch Variieren der im Sauerstoffgas enthaltenen Feuchtigkeitsmengen wurde versucht die dabei möglichst günstigsten Bedingungen für die Sauerstoffaufnahme zu schaffen, denn daß die anwesende Feuchtigkeit von irgend welchem Einfluß bei der Oxydation sei, zeigten deutlich dahingehende Vorversuche. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, die richtigen Verhältnisse zu ermitteln, die sich dann einstellten, wenn das durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure ge-

leitete Gas den dadurch bedingten niederen Gehalt an Feuchtigkeit annahm, was einen Wassergehalt von 0·001 *g* pro Liter Sauerstoff entsprach. Bei gleichen Zeit- und Druckverhältnissen, wie in den vorhergehenden Bestimmungen, gelang nun die Ermittlung folgender überraschender Werte, mit der für diesen Zweck genügenden Genauigkeit.

Tabelle III.

Temperatur	% BaO_2. Versuch I	II
180°	Spuren von Bariumperoxyd	
200"	3·7	3·4
250"	9·4	9·3
300"	17·3	16·3
350"	71·1	71·7
400"	94·6	95·6
500"	100·0	99·8
600"	100·1	100·0
700"	96·9	95·7
750"	61·9	61·4
800"	18·2	18·9
850"	3·4	4·2
900"	0·9	0·8
950"	Spuren von Bariumperoxyd	

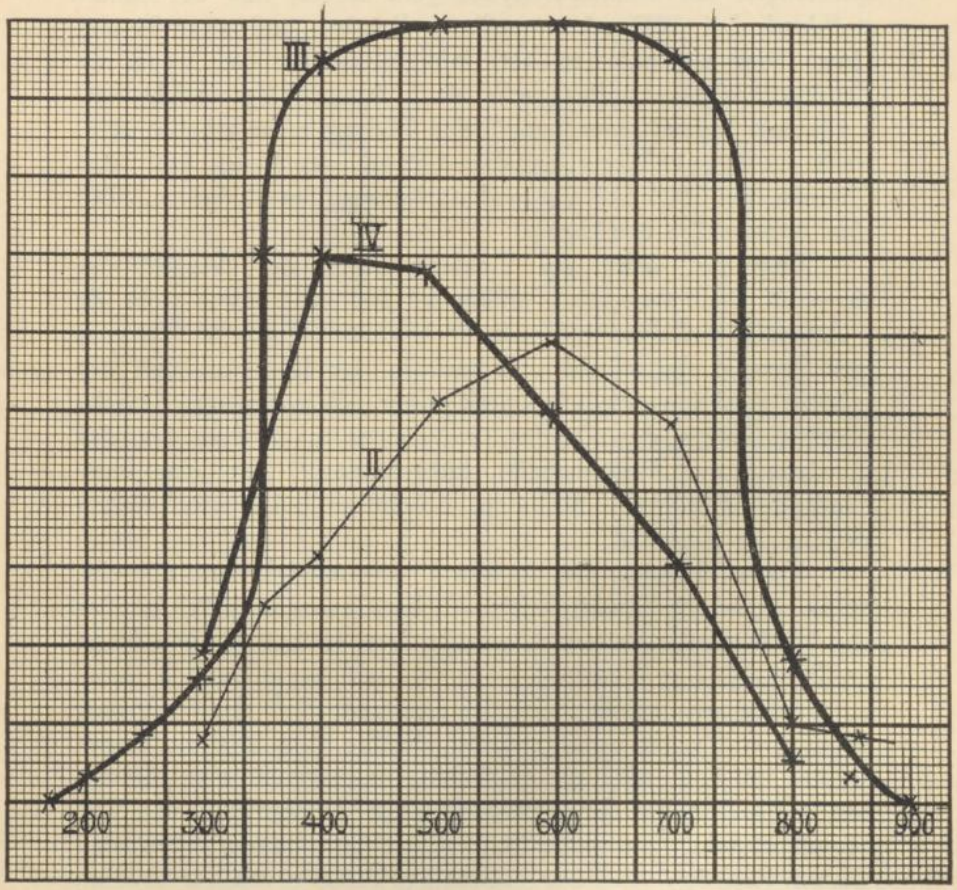
Diese Zahlenangaben gelten natürlich nur unter der Voraussetzung der von mir gewählten Bedingungen der Temperatur, der Zeit, des Druckes, der Substanzverteilung und des Feuchtigkeitsgehalts des Sauerstoffgases, und sie lassen erkennen, daß eine Peroxydbildung bei 180° spurenweise beginnt und bei 950° ihr Ende erreicht, also das Temperaturintervall der Bildung bei etwas mehr als 1 Atmosphäre Sauerstoffdruck ein verhältnismäßig großes ist.

Das Optimum wurde, wie früher, auch hier bei Dunkelrotglut, also zwischen 400 und 700° festgestellt, aber scheinbar gelang es hier das erste Mal, eine vollständige (100 %ige) Bildung des Bariumperoxydes auf trockenem Wege zu erhalten, wenigstens lassen ältere Versuche keinen Befund von gleich hohem Peroxydgehalt erkennen.

Auch heute scheint in der Praxis die Darstellung eines reinen, nur Bariumperoxyd enthaltenden Präparates nicht zu ge-

lingen, denn die von vier verschiedenen Firmen als „chemisch rein“ bezogenen Proben ergaben bei der Analyse einen Peroxydgehalt von nur 84·23, 87·69, 75·5 und 83·86 % BaO_2.

Trägt man die Zahlenwerte der Tabelle III, und zwar den gefundenen Prozentgehalt als Ordinate, die dazu gehörigen Temperaturen als Abszisse auf, so gibt bei gleichen Zeiten die Prozenttemperaturkurve ein anschauliches Bild des Vorganges.



Unterhalb 180° gelang trotz längerer Versuchsdauer der Nachweis von Peroxyd nicht, die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedenfalls da zu klein, um meßbare Mengen bilden zu lassen.

Die bei 350° rasch ansteigende Geschwindigkeit der Bildung und ihr Fallen nach 600° ist aus Kurve III zu ersehen.

Für die Technik läßt sich daraus die praktische Lehre entnehmen, daß man die Peroxydation bei ca. 500° und dem oben erwähnten Wassergehalt von ca. 0·001 g pro Liter Sauerstoffgas durchführt.

Aus den von Le Chatelier[1]) bestimmten Dissoziationsspannungen des Bariumperoxydes geht hervor, daß der Sauerstoffdruck bei 525° schon meßbare Beträge und zwar 20 mm Quecksilber angenommen hat, infolgedessen müßte, wenn die Tension des Sauerstoffes mehr als 1 Atmosphäre erreicht hat, bei meiner Versuchsanordnung keine Bildung mehr möglich sein. Nach Le Chateliers Angaben beträgt der Druck bei 785° 620 mm, bei 790° 670 mm und dürfte somit wohl bei ca. 800° eine Atmosphäre erreichen.

Ungefähr damit im Einklang steht der Verlauf der Kurve III, denn theoretisch müßte bei 800° und etwas mehr als 1 Atmosphäre Sauerstoffdruck noch eine quantitative Bildung von Peroxyd stattfinden, und zwar in der kürzesten Zeit der größten Reaktionsgeschwindigkeit halber, allein ein immer beobachtetes Sintern des Oxydes, so wie es z. B. auch bei der Oxydation am Platinmohr[2]) stattgefunden, gibt eine ausreichende Erklärung für den scheinbar widerspruchsvollen Verlauf der Kurve III.

Kurve II zeigt die starken Unregelmäßigkeiten, die eintreten, wenn der Feuchtigkeitsgrad des Gases wesentlich größer als 0·001 g Wasser pro Liter Gas ist; er betrug, wie schon erwähnt, 0·017 g Wasser.[3])

Allgemein auffallend ist der Umstand, daß das Verhältnis der Kurve II zu III, sonst ganz regelmäßig, bei 850° ein umgekehrtes ist, d. h., daß mit größerem Wassergehalt eine Bildung von 10 %, einer mit der sonst günstigsten Wassermenge von 3 % gegenübersteht. Es mag dies wohl seinen Grund darin haben, daß die zur Reaktion scheinbar notwendige Bildung von Barythydrat,

---

[1]) Compt. rend. **115**, 654 (1892).

[2]) L. Wöhler, a. a. O.

[3]) Bei einem Wassergehalt von 0·009 g pro Liter ergaben sich 92% BaO_2 bei einer Versuchstemperatur von 500° C.

bei 850°, wo schon größtenteils Dissoziation des Hydrates einrittt, bei Anwesenheit einer größeren Menge Feuchtigkeit leichter erfolgt und so den Reaktionsverlauf im günstigsten Sinne beeinflußt.

Kurve IV gibt endlich ein Bild des Reaktionsverlaufes, wenn an Stelle des Sauerstoffes Luft verwendet wird. (Siehe Seite 15).

Tabelle IV.

Temperatur	% BaO_2. Versuch I	II
300°	18·2	18·7
400"	70·4	71·0
500"	69·2	69·4
600"	52·8	52·9
700"	30·9	31·5
800"	5·9	6·3

Reindarstellung von Bariumoxyd und Sauerstoff.

Vorstehende Versuche brachten Aufklärung über die Frage der Abhängigkeit der Bariumperoxydbildung von der Temperatur, sowie über die für den Vorgang günstigsten Feuchtigkeitsbedingungen. Das verwandte Oxyd und der Sauerstoff besaßen indessen nicht den Grad von Reinheit, der wünschenswert, um volle Sicherheit über die Art des Reaktionsverlaufes zu erhalten.

Die Darstellung chemisch reinen Bariumoxydes bot größere Schwierigkeiten als erwartet. Die üblichen technischen Methoden[1]) durften für diesen Zweck nicht in Frage kommen, da sie sämtlich mit Karbonat verunreinigtes Oxyd ergeben und für eine Darstellung im Laboratorium wenig brauchbar sind, so wurde denn die Angabe de Forcerands[2]) einer experimentellen Nachprüfung unterworfen, wonach das Oxyd aus dem Hydrat durch Entwässerung im Vakuum bei hohen Temperaturen erhalten werden kann. Im elektrischen Röhrenofen wurde ein Schiffchen

[1]) R. Heinz, l. c.; Herzberg, Chem Ztg. Rep. **32**, 129 (1908); Schenk, Bradley und Borrows Jakobs, D. R. P. No. 142·051; A. Leroy und A. Segay, D. R. P. No. 100·969. W. Feld, D. R. P. Nr. 101.734.

[2]) Compt, rend. **146**, 217 (1908);

mit Barythydrat unter Evakuieren langsam auf 850° erhitzt und mehrere Stunden die Temperatur beibehalten. Es fand sich zwar nach Beendigung des Versuches reines Oxyd vor, allein auch beim langsamen Erhitzen schien ein Verspritzen der Substanz nicht zu vermeiden, was natürlich für die genaueren Versuche die Methode etwas unbrauchbar machte.

Da andere brauchbare Methoden nicht bekannt sind, war ich darauf angewiesen ein neues brauchbares Verfahren zur Darstellung des reinen Bariumoxydes aufzufinden und ein solches fand ich nach längerem Suchen in der Erhitzung des durch Fällung auf nassem Wege dargestellten Bariumperoxydhydrates. Dieses läßt sich leicht nach der schon von Thénard[1]) angegebenen Methode durch Fällen gelösten Bariumoxydhydrates mit Wasserstoffperoxyd darstellen. Um es möglichst frei von Kohlensäure zu erhalten, die es stark aus der Luft anzieht, wurde eine Fällung aus krystallisiertem, gelöstem Bariumoxydhydrat mit reinem, verdünntem Wasserstoffsuperoxyd (Merck) in einer Sauerstoffatmosphäre vorgenommen. Nach längerem Stehen mit dem in schwachem Überschuß angewandten Wasserstoffperoxyd, setzte sich ein blättchenartig kristallinischer Niederschlag[2]) ab, der rasch abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Das so erhaltene Produkt besaß eine weiße Farbe, die einen Stich ins Gelbliche aufwies, war ziemlich voluminös, und entsprach nach den Analysenresultaten ungefähr der Zusammensetzung: $BaO_2 \cdot 5^1/_2 H_2O$.

Zur Oxyddarstellung wurde das aus dem Ofen herausragende Porzellanrohr an den Enden mit gut schließenden Gummistopfen versehen. Beim Evakuieren der Apparatur und Erhitzen des Peroxydhydrates, das zur Vergrößerung seiner Oberfläche mit indifferentem, fein gepulvertem Bariumsulfat im unglasierten Porzellanschiffchen gemischt war, wurde der Hahn zur Quecksilberluftpumpe geöffnet und bei 950° die Temperatur 1 Stunde lang konstant gehalten. Im Vakuum (es betrug 2 mm) wurde auch erkalten gelassen, das zersetzte Produkt gewogen, analysiert und peroxydfreies, reines Oxyd gefunden. Qualitativ

[1]) Ann. Chim. Phys. 8, 306 (1818).

[2]) Über Bariumperoxydhydrate siehe Berthlot, Ann. Chim. Phys. Jahrg. 1875—1880.

konnte auch nicht die geringste Spur unzersetzten Peroxyds nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung ergab:

angew. Subst.: 0·8330 g, darin enthalten 0·4647 g BaO.
Nach der Zersetzung gewogen: 0·4641 „ „ „ 0·4640 „ „

Wie nach der Le Chatelierschen Zersetzungskurve des Bariumperoxydes zu erwarten war, mußte die Sáuerstoffabgabe bei 950° außerordentlich leicht und quantitativ von statten gehen, und ein Vorzug dieser Darstellungsweise ist der, daß ein durch den entweichenden Sauerstoff gelockertes, poröses Oxyd hinterbleibt, das zur Oxydation trefflich geeignet ist. Reines bariumsulfatfreies Oxyd wurde ebenfalls dargestellt, es fand jedoch nur für einige der folgenden Versuche Verwendung, da die stark zusammengebackene Masse schwer von den Schiffchenwandungen zu lösen war.

Zur Darstellung reinen Sauerstoffes bediente ich mich der Methode von Kaßner.[1]) Ferrizyankalium wird in wenig Wasser gelöst, mit einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt, und zu diesem Gemenge langsam verdünnte Kalilauge zufließen gelassen. Die Gasentwicklung geht ziemlich regelmäßig vor sich, und man kann aus 58 g Ferrizyankalium und 100 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd ungefähr 2 Liter reinen Sauerstoff erhalten.

Reindarstellung von Bariumperoxyd.

Auf diese Weise mit reinen Substanzen versehen, konnte an die Versuche der Überführung in Peroxyd geschritten werden, die erfolgten, als nach Zersetzung der Substanz im Vakuum der Ofen die für die Operation günstigste Temperatur von 500° wieder erreicht hatte. Alsdann wurde durch Schließen des zur Pumpe führenden Hahnes und langsames Öffnen des zweiten Sauerstoffatmosphärendruck hergestellt, und zuletzt nach Entfernung der Quecksilberluftpumpe durch Wiederöffnen des geschlossenen Hahnes freier Gasaustritt geschaffen. Diese Reindarstellungsweise des Oxydes, die mit der nachfolgenden Oxy-

[1]) Arch. f. Pharm. **234**, 330 (1896).

dation unmittelbar in einer Operation ausgeführt wird, schließt die Befürchtung einer störenden Kohlensäure- oder Feuchtigkeitsaufnahme aus.

Zeit und Druck wurden wie bei den mit dem käuflichen Bariumoxyd ausgeführten Versuchen geregelt; der in beschriebener Weise selbst dargestellte Sauerstoff war schwefelsäuretrocken, d. h. er besaß den für den bestmöglichsten Reaktionsverlauf erforderlichen Feuchtigkeitsgrad (0·001 g H_2O pro 1 Liter Gas). Nach Beendigung der Oxydation wurde auch hier, wie früher, Schiffchen samt Inhalt rasch aus dem Ofen entfernt und nach vollständigem Erkalten zur Analyse gebracht Die Prozentgehalte waren folgende:

99·42, 98·8, 99·56 und 98·19 % BaO_2.

Die geringen Differenzen gegen 100 % sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß trotz der Ausfütterung des bei der hohen Zersetzungstemperatur allein brauchbaren unglasierten Porzellanschiffchens mit zerriebenem Bariumsulfat Spuren des erst schmelzenden Hydrates, dann des Oxydes an die Schiffchen. wandungen gelangten und dort unter Aluminatbildung sich bei der späteren Sauerstoffaufnahme indifferent verhielten. Geringfügige angegriffene Stellen an den Gefäßwandungen scheinen diese Annahme zu bestätigen. Wie zu erwarten, läßt sich unter den angegebenen Bedingungen auch unter Verwendung reinster Materialien soviel wie 100%iges Bariumperoxyd darstellen.[1])

Bariumsulfatfrei ließ es sich gleichfalls erhalten und stellt nach dem Pulvern eine schneeweiße Masse dar. In diesem Grade von Reinheit mag es wohl zum ersten Male erhalten worden sein.

Oxydationsversuche bei Abwesenheit von Wasser.

Nach Klarlegung obiger Verhältnisse mußte nun über die sehr wichtige Frage entschieden werden, ob die geringen, bei der Oxydation als nützlich erkannten Wassermengen nur eine Beschleunigung des Vorganges hervorzurufen vermögen oder

[1]) Das Bariumperoxyd war allerdings mit quantitativ nicht nachweisbaren Spuren Bariumoxydhydrat verunreinigt.

aber bei Abwesenheit aller Feuchtigkeitsspuren eine Peroxydbildung überhaupt nicht eintreten kann.

Aus den Boussingaultschen Versuchsanordnungen[1]) geht wohl klar hervor, daß der getrocknete Sauerstoff durch Chlorkalzium und konzentrierte Schwefelsäure nicht von den letzten Spuren Wasser befreit gewesen sein konnte. Die Richtigkeit seiner aus den Versuchen hervorgegangenen Schlußfolgerung, daß eine Peroxydbildung bei Abwesenheit des Wassers, wenn auch sehr langsam stattfinde, mußte deshalb stark in Zweifel gezogen werden. Diese Zweifel erscheinen um so gerechtfertigter als durch die Untersuchungen Bunsens[2]) und anderer bekannt ist, welche Schwierigkeiten es bietet, chemischen Reagenzien, sowie auch den benützten Glasgefäßen die letzten Spuren Wasser zu entziehen. Auch Traube, welcher gezeigt hat, daß die Oxydation des im Palladium gelösten Wassersoffes ausbleibt, wenn er mit absolut trockenem Sauerstoff zusammengebracht wird, erkannte die Schwierigkeiten eines vollständigen Trocknungsprozesses.

Ich führte nun die Trocknung meiner Versuche und der Apparatur in folgender Weise aus. Unter der früher bei der Oxydation von Bariumoxyd verwendeten Anordnung der Apparate wurde der Sauerstoff zuerst durch starke Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure und zur vollständigen Absorption der Gasfeuchtigkeit durch zwei lange Röhren Phosphorpentoxyd geleitet. Die im elektrischen Widerstandsofen liegende, das Bariumperoxyd enthaltende Porzellanröhre wurde an den herausragenden Enden mit zwei sehr gut schließenden Gummistopfen, die Glasröhrenansätze mit Hähnen trugen, versehen. Chemisch reines Bariumoxyd, nach dem schon beschriebenen Verfahren hergestellt, wurde sodann einem so getrockneten Sauerstoffgasstrom ausgesetzt und nach 2stündiger Oxydationsdauer unter fortwährendem Gasdurchleiten erkalten gelassen. Das Resultat war die Anwesenheit großer Mengen gebildeten Bariumperoxydes, es mußte also entweder der Gasstrom noch Feuchtigkeit besitzen, oder eine Peroxydbildung ist auch ohne diese möglich. Sehr wünschenswert war es von ev. noch vor-

[1]) Ann. Chim. Phys. **35**, 5 (1852).
[2]) Ann. d. Chem. u. Phys. **24**, 321 (1885).

handenen Spuren Wasser Nachweis zu erhalten und dabei konnte mit Erfolg eine von Biltz[1]) zuerst benutzte Reaktion Verwendung finden.

Kaliumbleijodid zerfällt, wie Schreinemakers[2]) nachgewiesen, in Berührung mit Wasser zum Teil unter Abscheidung von gelbem Bleijodid, und da das Kaliumbleijodid farblos ist, wird der Farbenumschlag bei Anwesenheit von Wasser sehr sinnfällig. Zur Ausführung der Reaktion löst man das Doppelsalz in Aceton und taucht trockenes Filterpapier oder Seide in die Lösung, wobei man nach Verdunsten des Acetons eine äußerst fein verteilte, farblose Ausfällung erhält, die gegen geringste Spuren Feuchtigkeit infolge Gelbfärbung sehr empfindlich ist.

Mittelst dieser Reaktion konnten bei obigen Versuchen deutlich noch Spuren Wasser konstatiert werden, denn ein in die vom Sauerstoffgas durchströmte Apparatur gebrachtes Kaliumbleijodidpapier zeigte nach $1\,^1/_2$ Stunden starke Gelbfärbung.

Es mußte nun die Trocknung des Gases und der Glasröhren weiter vervollständigt werden durch Einschalten mehrerer Phosphorpentoxydröhren, die vor der Füllung stark ausgeglüht worden waren und dann mit ausgeglühten Glasstückchen und Phosphorpentoxyd rasch beschickt wurden, um so dem Gasstrom eine möglichst große Oberfläche darzubieten. Die Gesamtlänge der mit Phosphorpentoxyd beschickten Röhren betrug ungefähr 2 m. Auch zwischen Ofen und Quecksilberluftpumpe erwies sich ein 50 cm langes Phosphorpentoxydrohr von großem Nutzen.

Mit einem derart getrockneten Material wurden nun wieder Versuche der Peroxydbildung aus Bariumoxyd durchgeführt, aus denen sich, wie folgende Zusammenstellung zeigt, ergibt, daß entsprechend besser gestellten Versuchsbedingungen eine erhebliche Minderbildung des Bariumperoxydes eintrat. Die Temperatur war die zur Bildung günstigste, also 500°.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2182 (1907).

[2]) Z. f. physical. Chem. **9**, 57; **10**, 467 (1892).

Versuch Nr.	gef. % BaO_2	Zeit
9	18·8	2 Std.
11	12·3	2 „
12	11·6	2 „
14	11·35	2 „
15	8·7	6 „
16	8·0	8 „

Die Kaliumbleijodreaktion auf Feuchtigkeit im Gasstrom angewandt ergab ein negatives Resultat. Nach Versuch 15 und 16 konnte Wasser wenigstens im Gasstrom nicht vorhanden sein, denn einer erhöhten Operationsdauer (8 Stunden) würde auch eine Mehrbildung an Bariumperoxyd entsprochen haben. Immerhin ist das Ergebnis sehr auffällig und die im Vergleich zu früher (100%) erfolgte Minderbildung (8%) berechtigt den Wasserspuren eine für diese Reaktion außerordentliche Bedeutung zuzuschreiben. Die noch anwesenden Spuren Feuchtigkeit mußten jedoch auf eine andere Quelle zurückgeführt werden.

Die Beobachtung beim Bariumkarbonat,[1]) das seine letzten Wasserspuren erst nach langem Erhitzen auf 1000° abgibt, läßt dasselbe umsomehr beim Bariumoxyd erwarten, und in der Tat wurde gefunden, daß es die letzten unwägbaren Feuchtigkeitsspuren mit ganz ungewöhnlicher Hartnäckigkeit festhält. Aus diesem Grunde wurde die Zersetzungstemperatur des zur Oxyddarstellung verwandten Peroxydhydrates bis 1000° erhöht und unter gleichzeitigem Evakuieren 20 Stunden so hoch erhalten, dann wieder bis zur Optimumtemperatur der Peroxydbildung (500°) abkühlen gelassen, die Pumpe abgestellt, und langsam der ganz trockene Sauerstoffstrom in die Apparatur geschickt. Ein schädliches Zurückdiffundieren der Außenluft ließ sich vermeiden durch Anbringung eines Bunsen-Ventilverschlusses am Ende des sonst mit der Quecksilberluftpumpe verbundenen Phosphorpentoxydrohres.

Der Erfolg nach 2stündiger Operationsdauer war überraschend. Bei der Analyse fand bei Zusatz schon des ersten n/10 Permanganattropfens keine Entfärbung mehr statt. Mehrere

[1]) A. Finkelstein, Ber. d. d. chem. Ges 39, 1585 (1905).

in gleicher Weise ausgeführte Versuche zeitigten den gleichen Effekt, so daß mittelst der empfindlichen Titanschwefelsäurereaktion auch nach 22stündiger Oxydationsdauer nicht eine Spur gebildeten Bariumperoxydes nachgewiesen werden konnte.

Um dem Einwand zu begegnen, ein zu hohes und langes Erhitzen des gesinterten Oxydes sei vermöge seiner geänderten Oberfläche die Quelle der Passivität gegen den Sauerstoff, wurde das Bariumoxyd in gleicher Weise wie in vorigem Versuch hergestellt, nur die Oxydation bei 500° in schwach feuchtem Sauerstoff vorgenommen. Da hierbei starke Peroxydbildung eintrat, war nachgewiesen, daß in vorliegendem Falle der Nichteintritt der Vereinigung von Oxyd und Sauerstoff nicht auf eine durch die Sinterung der Substanz hervorgerufene Oberflächenänderung zurückzuführen ist.

Man darf daraus vorläufig den Schluß ziehen, daß vollkommen trockener Sauerstoff reines Bariumoxyd nicht zu oxydieren vermag.

Konnte somit durch diese Versuche der Beweis endgültig erbracht werden, daß entgegen zahlreichen anderen Beobachtungen eine Bildung von Bariumperoxyd aus Oxyd und Sauerstoff bei völligem Ausschluß von Wasser experimentell nicht nachgewiesen werden kann und daher die auf dieser Annahme gestützten Erklärungen jedweder experimentellen Grundlage entbehren, so durfte andererseits daraus der Schluß gezogen werden, daß bei der Bildung des Peroxydes die Feuchtigkeit in dem Reaktionsmechanismus eine wichtige Rolle spielt. Diese könnte zweierlei Art sein, einmal kann das Wasser blos katalytisch wirken, d. h. den an sich, wenn auch unendlich langsam, von selbst verlaufenden und deshalb in meßbaren Zeiten nicht erkennbaren Prozeß:

$$2BaO + O_2 \rightleftarrows 2BaO_2$$

durch seine Anwesenheit beschleunigen, oder aber das Wasser kann die Bedingung für den Verlauf des Prozesses überhaupt sein in dem Sinne, daß es an dem chemischen Reaktionsmechanismus Anteil nimmt nach der Auffassung von Engler und Weißberg.[1])

[1]) l. c.

Danach bilden die durch den Sauerstoff mitgeführten Wasserspuren mit dem Oxyd vorübergehend Barythydrat, das gemäß der Gleichung:

$$\begin{matrix} OH & -O \\ Ba & + \quad | \\ OH & -O \end{matrix} = BaO_2 + H_2O_2$$

molekularen Sauerstoff unter Wasserstoffsuperoxydabspaltung aufnimmt, worauf das sehr zersetzliche Hydroperoxyd seinen Sauerstoff an das Oxyd hälftig weiter geben oder auch nur unter Entwicklung von Sauerstoff und Rückbildung von Wasser bei der hohen Temperatur zerfallen kann und dasselbe Wasser neuerdings in den Prozeß einzutreten vermag.

Eine ähnliche Wirkung des Wassers wird bekanntlich von Lunge bei der Bildung des Chlorkalks aus Chlor und Kalziumoxyd angenommen.

Versuch der Nachweisung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Darstellung von Bariumperoxyd.

Eine Stütze für die Zwischenreaktionsauffassung wäre mit dem qualitativen Nachweis des intermediär angenommenen Wasserstoffsuperoxydes erbracht. Obwohl zwar a priori nicht mit der Wahrscheinlichkeit eines Nachweises gerechnet werden konnte, denn bei den in Frage kommenden Temperaturen wird Wasserstoffsuperoxyd rasch zersetzt, wurden dahingehende Versuche so unternommen, daß ein bei 300—400° über Bariumoxyd geleiteter feuchter Sauerstoffstrom möglichst unmittelbar nach der Einwirkung stark abgekühlt wurde, um das entstehende Kondenswasser auf Spuren Wasserstoffsuperoxyd zu untersuchen. Trotz verschiedener günstiger Versuchsanordnungen, es wurde z. B. das Gas zur raschen Kühlung auf Eis stoßen gelassen, gelang es niemals den gewünschten Effekt wohl aus schon erwähnten Gründen zu erzielen.

Abgeänderte Bildungsbedingungen für die Darstellung von Bariumperoxyd.

Eine Notiz Wanklyns[1]) ließ vermuten, daß auch fein verteiltes Kupferoxyd ähnlich dem Wasser eine Sauerstoffüber-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1029 (1874).

tragung auf das Bariumoxyd herbeiführen könne. Versuche, die im vollständig trockenen Gasstrom mit reinem Bariumoxyd und beigemischtem feinverteilten Kupferoxyd ausgeführt wurden, bewiesen die Unrichtigkeit dieser Annahme. Wie nach Wanklyn das Kupferoxyd manchmal eine Mehrbildung des Bariumperoxydes in feuchtem Sauerstoff begünstigen konnte, dafür ließe sich vielleicht die Erklärung geben, daß es als indifferentes Beimischungsmittel, ebenso wie das Bariumsulfat, die Oberfläche des dem Gasstrom ausgesetzten, teilweise geschmolzenen Oxydes vergrößert und so den Gesamtverlauf der Reaktion in günstigem Sinne beeinflußt.

Weiter wurde eine Angabe von Struve[1]) über die Bildung von Bariumperoxyd, das aus Karbonat durch Glühen bei Dunkelrotglut entstehen soll, einer näheren Prüfung unterzogen. Es ist bekannt, daß gerade das Bariumkarbonat eine sehr hohe Dissoziationstemperatur besitzt.[2]) Nach neueren Messungen[3]) berechnet sich der Kohlensäuredruck bei 915° erst zu 0·4 *mm* Quecksilber und steigt erst bei 1350° auf nahezu 1 Atmosphäre. Bei Dunkelrotglut, also zwischen 500 und 700°, dürfte daher, wenigstens nach kurzer Reaktionsdauer, eine erfolgte Peroxydbildung auf Spuren Hydrat zurückzuführen sein. Analysenreines Bariumkarbonat im feuchten Sauerstoffstrom 28 Stunden bei 700° erhitzt, ließ durch Wägung eines hinter die Apparatur geschalteten Kaliapparates keine Kohlensäureabspaltung in meßbarer Menge wahrnehmen, und daher blieb auch die empfindliche Titanschwefelsäurereaktion gänzlich aus.

Versuche über den Einfluß des Druckes bei der Bariumperoxydbildung aus Bariumoxyd.

Die Geschwindigkeit der Oxydation des Bariumoxydes soll außer der Temperatur theoretisch auch noch vom Druck infolge Erhöhung der Sauerstoffkonzentration abhängig sein. Es wurde daher versucht, die Temperatur von 180°, wobei die Geschwin-

[1]) Z. f. analyt. Chem. **11**, 22 (1872).
[2]) O. Brill, Z. f. anorg. Chem. **45**, 275 (1905).
[3]) A. Finkelstein, l. c.

digkeit der Bildung nach Tabelle I. (s. Seite 12) meßbare Werte annimmt, durch Erhöhung des Druckes herunterzusetzen. Ein zylindrischer Kupferautoklav, der reines Bariumoxyd enthielt, wurde zu diesem Zwecke durch ein biegsames Kupferrohr mit dicht schließenden Verschraubungen einer Sauerstoffbombe angeschlossen und bei 100°, 150° und 180° Versuche mit je 50—60 Atmosphären feuchten Sauerstoffdruckes ausgeführt, ohne in den beiden ersten Fällen auch nach 12stündiger Reaktionsdauer Peroxyd zu beobachten. Bei 180° ergab die qualitative Prüfung zwar die Bildung, sie blieb aber unterhalb der Grenzen des quantitativen Nachweises; eine Steigerung im Gegensatz zu den bei 1 Atmosphäre Sauerstoffdruck ausgeführten Versuchen bestand also nicht. Man kann deshalb nur annehmen, daß der Einfluß der Sauerstoffkonzentration innerhalb obiger Grenzen unmeßbar klein ist.

Verhalten des Bariumperoxydes zu Wasserdampf bei höheren Temperaturen.

Die in den vorhergehenden Versuchen festgestellte Tatsache, daß für die Bildung des Optimums am Bariumperoxyd aus Oxyd und Sauerstoff ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt des Sauerstoffgases nicht überschritten werden darf, und daß durch überschüssigen Wasserdampf das Peroxyd unter Wasseraufnahme Oxydhydrat bildet (s. Seite 13), ließ es angezeigt erscheinen, das Verhalten des Peroxydes gegen Wasser, worüber bei tiefen Temperaturen schon eingehende Untersuchungen vorliegen, näher ins Auge zu fassen, um daraus eine Erklärung für das von mir beobachtete Verhalten des feuchten Sauerstoffgases gegen Bariumoxyd bzw. -peroxyd abzuleiten.

Schöne[1]) gelang es nach der Arbeitsweise Thénards durch Fällung von Bariumoxydhydrat mit Wasserstoffsuperoxyd ein Bariumperoxydhydrat mit 8 Molen Wasser zu erhalten, das den Versuchen Berthelots[2]) zufolge, entgegen dem bei gewöhnlicher Temperatur stabilen wasserfreien Bariumperoxyd, eine labile Stufe darstellt, die, mit Wasser in Berührung gebracht,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1172 (1873).
[2]) Ann. Chim. Phys. Jahrg. 1875—1880.

eine verhältnismäßig rasche, freiwillige Zersetzung erleidet unter Abgabe eines Sauerstoffatoms und unter Wärmeentwicklung. Je nach der Konzentration der Wasserstoffsuperoxydlösung und der Temperatur bei der Darstellung, entstehen Verbindungen verschiedenen Wassergehaltes und die Zersetzung eines von Berthelot erhaltenen Peroxydhydrates mit 10 Molen Wasser findet unter Sauerstoffabgabe in wässriger Lösung statt:

$$BaO_2 . 10H_2O = BaO . 10H_2O + O + 5{\cdot}9 \text{ Kal.}$$

Daß diese Zersetzung bei Anwesenheit eines Überschusses von Wasser schon bei Zimmertemperaturen sehr rasch verläuft, konnte bestätigt werden, denn eine reine, aus kristallisiertem Barythydrat und Wasserstoffsuperoxyd gewonnene Verbindung mit $7^1/_2$ Molen Wasser gibt, im Becherglas mit der 20fachen Menge Wasser bedeckt, 24 Stunden stehen gelassen, fast ihren ganzen Sauerstoff ab, so daß nur mehr Spuren Peroxyd nachzuweisen waren. In wässriger Lösung hat Berthelot[1]) die Gültigkeit nachfolgender Reaktionen festgelegt. Bariumoxydhydrat bildet mit Wasserstoffsuperoxyd eine Verbindung der Art: $BaO_2 . H_2O_2$, die außerordentlich labil ist und unter Wärmeabgabe sich weiter zersetzt:

$$Ba(OH)_2 + 2H_2O_2 = BaO_2 . H_2O_2 + 2H_2O + 7{\cdot}9 \text{ Kal.} \quad (1)$$
$$BaO_2 . H_2O_2 = BaO_2 . H_2O + O + 7{\cdot}4 \text{ Kal.} \quad (2)$$
$$BaO_2 . H_2O = BaO . H_2O + O + 1{\cdot}4 \text{ Kal.} \quad (3)$$

Das Endprodukt der Zersetzung ist also wieder das Bariumoxydhydrat, und es erklärt sich so nach Berthelot, weshalb in alkalischer Lösung das Wasserstoffsuperoxyd so unbeständig ist. Wird nach Gleichung (1) das Wasserstoffsuperoxyd nicht im Überschuß angewandt, so entsteht nach Thenards[2]) Darstellungsweise das Bariumperoxydhydrat nach der Gleichung:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 . H_2O + H_2O$$

bei Gegenwart eines Überschusses von Wasser wird aber nach Gleichung (3) die Zersetzung der Verbindung $BaO_2 . H_2O$ in Bariumhydrat und Sauerstoff sehr leicht eintreten, daher wird man bei der Darstellung des Bariumperoxydhydrates gut tun,

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **21**, 153 (1880).
[2]) l. c.

den ausfallenden Niederschlag baldigst von der Lösung zu trennen.

Dieses Verhalten des Bariumperoxydes in wässriger Lösung bildet vielleicht auch einen Fingerzeig für seine Zersetzlichkeit, bzw. seine Rückbildung zu Hydrat bei höheren Temperaturen im feuchten Sauerstoffgas, wenn auch ein experimenteller Beleg der außerordentlich raschen Aufeinanderfolge der Reaktionen zufolge nicht erbracht werden kann. Eine zweite näherliegende Deutung, wenn man annimmt, daß geringe Dissoziation des Peroxydes schon bei wesentlich tieferen Temperaturen als 500° eintritt, ist die, daß das Gleichgewicht:

$$BaO_2 \rightleftarrows BaO + O$$
$$+ H_2O = Ba(OH)_2$$

durch das mit einem Gase überschüssig zugeführte Wasser fortwährend gestört wird durch Bildung von Bariumoxydhydrat, wie ja schon an früheren Versuchen (Tabelle I, Seite 12) eine deutliche Minderbildung des Bariumperoxydes bei dem Optimum der Bildungstemperatur wahrzunehmen war. Es gelingt natürlich auch die Gegenreaktion der Zersetzung des Peroxydes, wie ich durch den folgenden Versuch feststellen konnte. Reines Bariumperoxyd zersetzt sich nach 2stündiger Behandlung im Sauerstoffstrom, der pro Liter 0·024 *g* H_2O enthielt, bei 480° zu einem nur noch 82·9% bariumperoxydhaltigen Produkt. Daß vollständige Zersetzung sogar schon bei 400° möglich ist, zeigte ein Versuch, bei dem nach 16stündiger Einwirkung eines mit Wasserdämpfen gesättigten Sauerstoffes auf Bariumperoxyd unter fast vollkommener Bariumoxydhydratbildung der gesamte Sauerstoff des ursprünglich vorhandenen Peroxydes abgespalten wurde. In Wasserdämpfen ließ sich eine Rückbildung zu Oxydhydrat sogar schon nach 2 Stunden bei 400° ermöglichen.

Letztere Beobachtungen lassen nun wichtige Rückschlüsse über die Bildung des in Frage stehenden Prozesses zu, insofern, als nach ihnen eine Teilung der Reaktion:

$$BaO_2 \longrightarrow BaO + O$$

und

$$BaO + H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2$$

nicht gut möglich, und daher die Auffassung begründet ist, die Bildung und Zersetzung des Bariumperoxydes vollziehe sich nach dem Schema:

$$BaO + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2$$
$$Ba(OH)_2 + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows BaO_2 + H_2O.$$

Genauere Erwägung lehrt, daß wir ein System von drei Stoffen haben, welches drei feste und eine Gasphase bildet, sodaß bei jeder Temperatur nur ein Druckwert im Gleichgewicht möglich ist. Man erkennt, daß in diesem Falle der Wasserdampfdruck durch

$$BaO + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 \qquad a)$$

bei gegebener Temperatur festgelegt ist, während durch das Gleichgewicht

$$Ba(OH)_2 + {}^1/_2\, O_2 \rightleftarrows BaO_2 + H_2O \qquad b)$$

das Druckverhältnis $\frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$ und damit der Gesamtdruck fest bessimmt ist. Überschreitet der Sauerstoffdruck den damit festgelegten Wert, so läuft die Reaktion b) von links nach rechts unter Erzeugung von Wasser, welches nach a) auf BaO weiter einwirkt und indem es diese feste Phase aufbraucht $Ba(OH)_2$ nachliefert. Der Wasserdampfdruck, welcher das Gleichgewicht a) erfüllt, beträgt nach Johnston[1]) bei 645° C 12 mm Hg und sinkt mit fallender Temperatur wie man aus den Daten von Johnston nach der Formel von Van 'f Hoff leicht berechnen kann z. B. auf 0·18 mm bei 450° C. Die Kurve des Wasserdampfdruckes läßt sich nach Johnston für das ganze in dieser Arbeit studierte Temperaturbereich berechnen und zeichnen. Der in b) auftretende Sauerstoffdruck ist uns ebenfalls bekannt, denn er ist identisch mit den von Le Chatelier[2]) gemessenen Gleichgewichtsdrucken des Sauerstoffes über Bariumperoxyd, da bei gleichyeitigem Bestehen der Gleichgewicht a) und b) der Sauerstoff zugleich mit BaO_2 und BaO in Gleichgewicht sein muß. Dies ermöglicht uns das Gleichgewicht b) vollständig für alle Temperaturen zu bestimmen.

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **62**, 331 (1908).
[2]) l. c.

Diese theoretische Überlegung läßt zunächst erkennen, warum wir bei ca. 500° C mit ca. 0·001 g Wasser pro Liter Sauerstoff so erfolgreich arbeiten. Da 1 mg Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 1·33 cm^3 erfüllt, so enthält ein Sauerstoffstrom von 1 Atmosphäre Druck und dem angegebenen Wassergehalt einen Teildruck des Wasserdampfes von rund 0·9 mm. Dies entspricht nahezu dem Gleichgewicht der Reaktion a). Der Sauerstoffdruck von 1 Atmosphäre ist aber weit höher als der Dissoziationsdruck des Bariumperoxydes. Die Reaktion schreitet also kräftig von links nach rechts voran, in dem sie Peroxyd und Wasser liefert. Der Wasserdampfdruck, welcher dabei entsteht überschreitet den Gleichgewichtsdruck offenbar genügend um vom Bariumoxyd nach a) absolviert zu werden und das für den Fortgang der Reaktion unentbehrliche Bariumhydroxyd zu liefern. Gehen wir mit dem Wasserdampfdruck unter den Gleichgewichtsdruck von Bariumhydroxyd herab, indem wir viel trockeneren Sauerstoft benutzen, so hört die Reaktion auf, wenn das vorhandene Bariumhydroxyd teils durch Dissoziation (Verlauf von a) von rechts nach rechts) und teils durch die Reaktion b) (von links nach rechts) verbraucht ist. Verwenden wir den Sauerstoff erheblich feuchter, so wirkt Bariumoxyd zunächst als Trockenmittel, indem es in Bariumhydroxyd übergeht soweit es mit dem feuchten Gas in Berührung kommt. Sobald aber die dem Wasserdampf zugänglichen Anteile von Bariumoxyd auf diese Art umgewandelt sind, kommt nur noch die Reaktion b) in Betracht, deren Gleichgewicht wie wir sahen durch den Ausdruck:

$$R = \frac{(\text{Dissoziationsdruck von } BaO_2)^{1/2}}{\text{Dampfdruck von } Ba(OH)_2}$$

definiert ist. Dieser Ausdruck lehrt uns aber, daß eine Wasserdampftension im Gase, welche z. B. die sechsfache der Gleichgewichtstension nach a) ist, eine Erhöhung des Sauerstoffdruckes im Gleichgewicht auf das 36fache fordert. Die Folge ist, daß wir z. B. bei 500° C eine Vermehrung des Feuchtigkeitsgehaltes auf 0,010 g pro Liter Sauerstoff nicht mehr anwenden dürfen ohne bei 1 Atmosphäre Sauerstoffdruck bereits den Gleichgewichtsdruck zu unterschreiten und den Ablauf der Reaktion b) von Rechts nach links statt umgekehrt vorzubeugen.

Im Hinblick auf die Ausbeuteversuche sei weiter betont, daß oberhalb 700° C die Feuchtigkeit, welche Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermag, nicht mehr zureicht um Bariumoxyd in Bariumhydroxyd zu verwandeln. Oberhalb 700° C muß deshalb um so rascher je weiter die Temperatur gesteigert wird das vorhandene Hydroxyd verschwinden und damit die Reaktion zum Stehen kommen. Es ist zu beachten, daß im Reaktionsgebiet solange der Vorgang b) kräftig von links nach rechts erfolgt, die Wasserdampftension höher sein kann als im zugeleiteten Sauerstoff, sodaß sie noch zureicht um Bariumhydroxyd aus Bariumoxyd entstehen zu lassen, auch wenn die Temperatur so hoch ist, daß der Wasserdampfgehalt des zugeleiteten Sauerstoffes dazu nicht ganz hinreicht.

Diese Überlegungen lehren, daß die Beobachtungen in den Hauptzügen mit der Vorstellung in gutem Einklang sind, daß die Reaktion in dem durch a) und b) dargestellten Teilvorgängen verläuft, während eine unmittelbare Einwirkung von Sauerstoff auf Bariumoxyd nicht erfolgt.

Versuche über die Strontiumperoxydbildung aus Strontiumoxyd und Sauerstoff.

Aus den vorhandenen Literaturangaben [1]) kann man entnehmen, daß eine Strontiumperoxydbildung aus Oxyd und Sauerstoff bis jetzt nicht gelungen ist. Wohl kennt man aber die Strontiumperoxydhydrate, die schon von Thénard, [2]) Convoy [3]) und Schöne [4]) mit verschiedenem Wassergehalt aus gelöstem Strontiumhydrat und Wasserstoffsuperoxyd dargestellt und in ihren wesentlichsten Eigenschaften studiert worden sind.

Eine Beobachtung Struves, [5]) der über den Eintritt einer Peroxydbildung beim schwachen Glühen des Strontiumkarbonates

[1]) De Forcrand, Compt. rend. **130**, 1388 (1900).

[2]) Ann. Chim. Phys. **8**, 312 (1818).

[3]) Chem. News. **27**, 291 (1873).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1172 (1873).

[5]) Z. f. analyt. Chem. **11**, 22 (1872); siehe auch Dissertation Paul Pott, Freiburg i. Br. 1905 „Über Dissoziation von Barium-, Strontium- und Kalziumkarbonat".

berichtet, machte es notwendig, die Strontiumperoxydbildung aus Oxyd und Sauerstoff nochmals genau zu untersuchen, da der begründete Verdacht vorlag, daß ein bisheriges Mißlingen der Reaktion einer Nichtbeachtung der vielleicht erforderlichen, einflußreichen Wasserspuren zuzuschreiben sei.

Ehe daher an eine Prüfung über die Art und Weise des Reaktionsverlaufes gegangen werden konnte, mußte überhaupt erst die Bildungsmöglichkeit des Peroxydes aus Oxyd und Sauerstoff ermittelt werden. Dies geschah mittelst der schon in früheren Versuchen verwandten Apparatur und einer ähnlichen Versuchsausführung. Im elektrischen Widerstandsofen wurde ein im Silberschiffchen mit indifferentem Bariumsulfat gemischtes, fein gepulvertes Strontiumoxyd (Kahlbaum) einmal einem ganz wasserfreien Sauerstoff, dann einem solchen wechselnden Feuchtigkeitsgehaltes zwischen Temperaturen von 50—600° ausgesetzt. Obwohl dabei die Versuchszeiten teilweise bis zu 20 Stunden ausgedehnt wurden, glückte es niemals, auch nur ein geringes Auftreten des Strontiumperoxydes zu beobachten. Nun soll zwar nach De Forcrand[1]) eine Zersetzung des aus dem Peroxydhydrat gewonnenen, aber noch wasserhaltigen Strontiumperoxydes schon bei 130° nach längerem Erhitzen in der Luft eintreten, jedoch auch die unter 100°, nnd selbst die mit 60 Atmosphären Sauerstoffdruck im Autoklaven vorgenommenen Versuche, blieben völlig erfolglos.

Da sich in dem käuflichen Strontiumoxyd stets Spuren von Bariumoxyd vorfanden, die natürlich bei höherer Temperatur Peroxyd bildeten, mußte reines Strontiumoxyd dargestellt werden, um in einigen zweifelhaften Fällen eine Entscheidung zu erlangen.

Reindarstellung des Strontiumoxyds.

Die Methode der Reindarstellung des Oxydes, die beim Barium angewandt wurde, erwies sich auch hier brauchbar, so daß Strontiumperoxydhydrat, das aus gesättigter Strontiumhydratlösung durch Fällen mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in blättchenartigen Kristallen erhalten,[2]) einer Zersetzung

[1]) l. c.
[2]) Thénard, l. c.

und Entwässerung bei hohen Temperaturen im Vakuum unterworfen wurde. Dabei zeigte sich, daß erst bei 900—950° die Vertreibung der letzten Feuchtigkeitsspuren, die mit großer Hartnäckigkeit zurückgehalten werden, gelingt. [1])

Obige Untersuchungen mit so dargestelltem reinem Oxyd wiederholt, zeitigten dieselben negativen Resultate, trotzdem durch Abänderung der Temperatur, des Druckes und des Feuchtigkeitsgehaltes auch hierbei die äußeren Bedingungen in erdenklichster Weise variiert wurden.

Zersetzbarkeit des Strontiumperoxydhydrates.

Die Nichtoxydierbarkeit des Strontiumoxydes ließ darauf schließen, daß vermöge der vielleicht schon bei niederer Temperatur großen Sauerstofftension des Peroxydes dieses sehr unbeständig ist, und eine Bildung in niederen Temperaturgebieten der dadurch bedingten kleinen Reaktionsgeschwindigkeit halber in absehbarer Zeit nicht erwartet werden kann.

Um wasserfreies Peroxyd auf seine Haltbarkeit zu prüfen, mußte versucht werden, es durch langsame Entwässerung des Strontiumperoxydhydrates in trockenem Sauerstoffstrom darzustellen. De Forcrand[2]) beobachtete jedoch, daß mit dem Wasser das Peroxydhydrat auch schon seinen Sauerstoff abgibt, es scheinen also ähnliche Verhältnisse wie beim Bariumperoxydhydrat obzuwalten. In folgender Tabelle ist die von mir beobachtete Entwässerungszeit in Stunden und der dann noch vorhandene Peroxydgehalt in % SrO_2 angegeben.

Zeit	% SrO_2	Temperatur.
—	28·2	—
4 Std.	28·2	130°
16 „	28·2	130"
23 „	28·1	150"
4 „	28·0	200"
15 „	27·9	200"
4 „	19·7	250"

[1]) Siehe auch Herzfeld und Stiepel, Chem. Zentrblt. **1898**, II 1197. Ref.

[2]) l. c.

Wie man ersieht, beginnt die Sauerstoffabgabe schon bei 150°, nach längerer Trocknungsdauer jedenfalls schon bei 130°, und wie de Forcrand[1]) beobachtet haben will, vielleicht sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Darstellung des wasserfreien Strontiumperoxydes ist demnach auf diesem Wege nicht zu erhoffen, denn das gegen das Peroxyd beständigere Oxydhydrat gibt sein letztes Wasser erst bei Temperaturen ab, die eine Zersetzung des Peroxydes rasch bewirken.

In kalter wässriger Lösung erfolgt gleichfalls eine Zersetzung des Strontiumperoxydhydrates, wenn diese auch in derselben Zeit (24 Std.) weniger rasch als beim Bariumperoxydhydrat verläuft, denn von anfänglich 33·2% SrO_2 fanden sich nach dem Versuch nur noch 31·4% SrO_2 vor.

Versuche über Kalziumperoxydbildung aus Oxyd und Sauerstoff.

Auch beim Kalziumperoxyd ließ sich eine Bildung aus Oxyd und Sauerstoff bisher nicht erzielen. Da aber Struve[2]) durch Glühen des Kalkkarbonates Spuren Peroxyd gefunden zu haben angibt, sollten Versuche über die Bildungsmöglichkeit endgültig Aufschluß erbringen.

Reindarstellung des Kalziumoxydes.

Die Methode der Oxyddarstellung wurde auch hier beibehalten und so konnte man aus dem Kalziumperoxydhydrat, dessen Darstellung Thénard, Convoy und Schöne[3]) eingehend beschrieben, durch die im Vakuum bei 900° vorgenommene Zersetzung und Entwässerung zu reinem, wasserfreiem Oxyd gelangen.

Versuche über die Peroxydbildung aus Oxyd und Sauerstoff.

Teils mit aus Peroxydhydrat, teils mit einem aus Karbonat durch Glühen hergestellten Oxyd wurden Versuche zur

---

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) l.c.

Oxydation im Sauerstoffstrom wechselnden Wassergehaltes, oder unter Druck im Autoklaven, bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, doch konnte beim Kalzium niemals die Bildung eines Peroxydes beobachtet werden. Man ist genötigt, auch hierbei anzunehmen, daß in Geschwindigkeitsverzögerungen die scheinbare Nichtoxydierbarkeit zu suchen sei.

Zersetzung des Kalziumperoxydhydrates.

Wie die bisher untersuchten Peroxydhydrate so gibt auch dasjenige des Kalziums in kalter wässriger Lösung seinen Sauerstoff ab und zwar fiel der Gehalt an Kalziumperoxyd innerhalb 24 Stunden von 63·24 % auf 51·1 %. Die Zersetzung wird sich wohl in ähnlicher Weise erklären lassen, wie sie Berthelot[1]) für die Bariumperoxydhydrate aufstellte.

Durch Entwässerung des Kalziumperoxydhydrates konnte zu reinem Peroxyd nicht gelangt werden aus denselben beim Strontium dargelegten Gründen. Eine Sauerstoffabgabe ist in beigefügter Tabelle schon bei 150° nach 23 Stunden Versuchsdauer zu ersehen.

Zeit	% CaO_2	Temperatur
—	55·0	—
4 Std.	55·0	130°
16 "	55·0	130"
23 "	50·3	150"
4 "	50·2	200"
15 "	49·9	200"
4 "	45·0	250"

Einigen Aufschluß über die scheinbare Passivität des Strontium- und Kalziumoxydes gegen den Sauerstoff kann man erhalten, wenn man aus den von de Forcrand[2]) berechneten Wärmetönungen bei der Vereinigung von Oxyd und Sauerstoff zu Peroxyd die Dissoziationstemperaturen mittelst der bekannten thermodynamischen Formel berechnet.

$$SrO + O = SrO_2 + 14{\cdot}50 \text{ Kal.}$$
$$CaO + O = CaO_2 + 5{\cdot}43 \text{ Kal.}$$

[1]) l. c.

[2]) Compt. rend. **146**, 217 (1908).

Aus der Formel:

$$\log P_{O_2} = -\frac{Q}{4{,}571\ T} + \text{Konst.}$$

läßt sich die Integrationskonstante bestimmen, wenn nach den Le Chatelierschen Dissoziationsspannungen[1]) des Bariumperoxydes die Temperatur, bei der eine Atmosphäre Sauerstoffdruck erreicht wird, mittelst Interpolation zu ungefähr 800° genommen wird, und wenn man die bei der Reaktion auftretende Wärmetönung:

$$BaO + O = BaO_2 + 19{\cdot}85 \text{ Kal.}$$

für ein Mol Sauerstoff zu 39700 kleinen Kalorien in die obige Gleichung einsetzt. Dann ergibt sich für die Konstante der Zahlenwert 8·093 unter der Annahme, daß die Reaktion:

$$2BaO + O_2 \rightleftarrows BaO_2 + 39700 \text{ g cal.}$$

bei 1073° absolut einen Gleichgewichtsdruck von 1 Atmosphäre aufweist. Für die Richtigkeit des Zahlenwertes der Konstanten spricht der Umstand, daß diese

$$C = \frac{39700}{4{\cdot}571 \,.\, 1073} = 8{\cdot}093 \text{ oder } \frac{Q}{T} = 37,$$

also nur wenig größer ist, als wir nach der Analogie mit allen ähnlichen bekannten Prozessen zu erwarten ein Recht haben. Nach der Regel, daß diese Konstante den Wert ca. 32 hat, sollte man vielleicht voraussehen, daß die Temperatur um ein geringes niedriger ist. Nach den Nernstschen Rechnungen ist die Annäherung noch besser, denn Nernst setzt (vgl. F. Haber, Thermodynamics, London 1903, S. 99):

$$-\frac{Q}{T\ (pm = 1)} = 3{\cdot}5 \ln T + \gamma,$$

woraus für T = 1000° abs. der Wert Q = 37700 g cal. folgt. Dabei ist für γ der Wert 13·7 genommen. Genauer entspricht den Nernstschen Annahmen im Sonderfall einer Sauerstoffabspaltung der Wert 12·8, durch welchen der Quotient, für T = 1073°, den Wert annimmt:

---

[1]) l. c.

$$3{\cdot}5 \,.\, 2{\cdot}304 \log 1073 + 12{\cdot}8 = 37{\cdot}2,$$

welchem der Wert von Q entspricht

$$Q = 37{\cdot}2 .\ 1073 = 39916$$

der mit der Wärmetönung bis auf eine sicher in die Bestimmungsfehler fallende Differenz übereinstimmt. Darin liegt eine starke Stütze dafür, daß es sich wirklich um das in Rede stehende Gleichgewicht handelt.

Die eben für Bariumperoxyd nachgewiesene Übereinstimmung zwischen der Nernst'schen Rechnung und der Beobachtung gestattet mir mit erheblicher Sicherheit zu schließen, welches Dissoziationstemperaturen von Strontium- und Kalziumperoxyd sind. Wir erhalten nämlich für Strontiumperoxyd:

$$\frac{29000}{T_{(p=1)}} = 3{\cdot}5 \ln T_{(p=1)} + 12{\cdot}8; \quad T_{(p=1)} = 526^0 \text{ C}$$

und für Kalziumperoxyd:

$$\frac{10860}{T_{(p=1)}} = 3{\cdot}5 \ln T_{(p=1)} + 12{\cdot}8; \quad T_{(p=1)} = 55^0 \text{ C}.$$

Aus diesen Zahlen folgt, daß man mit Sauerstoff von Atmosphärendruck oberhelb 526° C kein Strontiumperoxyd und oberhalb von 55° C kein Kalziumperoxyd erhalten kann. Es scheint demnach völlig natürlich, daß sich Kalziumperoxyd nicht erhalten läßt, weil bei 55° C die Reaktion zu träge erfolgt, dagegen sollte man in der Tat erwarten, daß Strontiumperoxyd gewonnen werden kann, da die Sauerstoffaufnshme bei den analogen Versuchen mit Bariumperoxyd bereits rasch genug geschieht. Es läßt sich auch leicht übersehen, daß für die Darstellung von Kalziumperoxyd eie Anwendung hohen Druckes nicht zum Ziele führen wird. Man kann nicht ohne Unbequemlichkeit mit den Sauerstoffdrucken über 100 Atm. gehen; berechnen wir nun die Temperatur für 100 Atm. Gleichgewichtsdruck, so erhalten wir nach dem Ansatze:

$$R \ln 100 = -\frac{10860}{T} + 3{\cdot}5 \ln T + 12{\cdot}8$$

einen Wert von $T = 171^0$ C, welcher noch immer so tief liegt, daß eine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erwarten ist.

Aus den berechneten Dissoziationstemperaturen läßt sich auch schließen, daß analog der Stellung der Elemente im periodischen System, die Beständigkeit von Bariumperoxyd über Strontiumperoxyd nach Kalziumperoxyd ständig abnehmen muß.

Verhalten der drei Erdalkalimetalle gegen freien Sauerstoff.

Bekanntlich geben die Alkalimetalle im Sauerstoffstrom erhitzt Peroxyde. Auf diese Weise konnten Erdmann und Köthner[1]) eine direkte, molekulare Aufnahme des Sauerstoffes am Rubidium zeigen, und Rengade[2]) erhielt später mehrere Oxydationsstufen, als er Sauerstoff auf in flüssigem Ammoniak gelöstes Rubidiumammoniat einwirken ließ. Auch beim Caesium[3]) und Kalium[4]) war letztere Bildungsart von Erfolg begleitet, um die verschiedenen Oxyde dieser beiden Metalle zu erhalten.

Dieser Methode scheint somit allgemeiner Anwendbarkeit fähig zu sein, erhielt doch Mentrel[5]) aus dem Bariumammoniat durch Sauerstoffeinleiten 7·5% BaO_2 und neuerdings gelang es auch Roederer,[6]) wenigstens eine teilweise Strontiumperoxydbildung auf diesem Wege festzustellen. Immer, auch bei den tiefen Darstellungstemperaturen ließ sich in den beiden letzten Fällen eine Zersetzung der Peroxyde durch das Barium- resp. Strontiumammoniat beobachten, so daß sich aus diesem Grunde eine Reindarstellung nicht ermöglichen ließ.

Kalziumperoxydbildung aus Kalziumammoniat und Sauerstoff.

Eine Bildung des Kalziumperoxydes aus Kalziumammoniat wird wohl ebenfalls nach Art der Strontiumperoxydbildung vor

---

[1]) Lieb. Ann. **294**, 55 (1897).
[2]) Compt. rend. **142**, 1533 (1906).
[3]) Compt. rend. **140**, 1536 (1905).
[4]) Joannis, Compt. rend. **116**, 1370 (1893).
[5]) Compt. rend. **135**, 740 (1902); Bull. Soc. Chim. (3), **29**, 585 (1903).
[6]) Bull. Soc. Chim. (3) **35**, 715 (1906).

sich gehen, und da darüber keine Ergebnisse bekannt sind, wurden dahinzielende Versuche unternommen.

Kalziumammoniat wurde nach Moissans[1]) Methode durch Lösen von Kalziumdrehspänen in flüssigem Ammoniak hergestellt. Dieses befand sich bei meinen Versuchen in einem hohen, zylindrischen Dewarschen Gefäß, dessen offenes Ende mit einer gut schließenden Gummikappe versehen war, die zwei Bohrungen enthielt, um in der einen ein langes Gaseinleitungsrohr bis auf den Boden des Gefäßes zu führen und in der andern mittels einer kurzen Kapillare Druckausgleich des im Gefäße verdampfenden flüssigen Ammoniaks mit der Außenatmosphäre herzustellen. Blanke, kleine Kalziumdrehspäne (Bitterfeld) wurden nun in kurzen Intervallen eingetragen, worauf heftiges Aufsieden des Ammoniaks stattfand und die Lösung sich erst grauweiß, dann dunkelblau färbte, ganz wie dies auch Moissan beobachtet hatte. Das teils ausfallende, teils in überschüssigem Ammoniak gelöste Produkt soll nach ihm die stöchiometrische Zusammensetzung $Ca(NH_3)_4$ besitzen, doch machen die Dampfdruckbestimmungen Roederers[2]) und Kraus[3]) es wahrscheinlich, daß der Verbindung sehr zersetzlichen Charakters die Formel $Ca(NH_3)_6$ zukommt, es somit ein Hexammoniat vorstellt.

Die Löslichkeit dieses Kalziumhexammoniats ist jedoch ersichtlich kleiner als die der entsprechenden Alkaliammoniate, denn ein großer Teil bleibt nur in Lösung suspendiert, so daß schon aus diesem Grunde eine so günstige Einwirkung des Sauerstoffgases, wie bei der im flüssigen Ammoniak leicht löslichen Rubidiumverbindung voraussichtlich nicht eintreten kann.

Nach erfolgter Lösung des Kalziums wurde phosphorpentoxydtrockner Sauerstoff im langsamen Gasstrom eingeleitet und nach 25 Minuten Versuchsdauer trat bei Anwendung von ca. 100 *ccm* flüssigen Ammoniaks und 2 *g* metallischen Kalziums ein plötzlicher Farbumschlag von dunkelblau in hellgrau ein und dabei wurde die Sauerstoffeinwirkung unterbrochen. Die Temperatur des flüssigen Ammoniaks im Dewargefäß schwankte zwischen —35 und —30°.

---

[1]) Compt. rend. **127**, 685 (1898).
[2]) Compt. rend. **140**, 1252 (1905).
[3]) Ref. Chem. Centrblt. **1908**, 929.

Der nach Unterbrechung des Versuches vorhandene Niederschlag, durch rasches Absaugen im Vakuum vom flüssigen Ammoniak befreit, zeigte mit Titanschwefelsäure starke Peroxydreaktion, doch trat nach einigem Lagern an der Luft plötzlich Zersetzung unter Verpuffung der Substanz ein, worauf auch nicht eine Spur Peroxyd mehr nachzuweisen war. Dieser Vorgang ließ sich auch dann nicht verhüten, nachdem die im Vakuum aufbewahrte, durch das verdampfte Ammoniak ursprünglich sehr erkaltete Substanz die Temperatur der Umgebung angenommen hatte. Die Verpuffung fand unter Funkensprühen statt, wenn das Reaktionsgemisch auf dem Platinbleche schwach erhitzt wurde, eine Beobachtung, die übrigens auch Rengade[1]) bei dem durch Amid und Ammoniat verunreinigten Rubidiumperoyyd machte.

Das Strontiumammoniat soll sich nach Roederer[2]) unter Freiwerden von Wasserstoff und Ammoniak und Entstehung von Amid zersetzen. Bei der entsprechenden Kalziumverbindung dürfte wohl derselbe Vorgang Platz greifen:

$$Ca(NH_3)n \rightarrow Ca(NH_2)_2 + H_2 + (n - 2)\,NH_3$$

der entstehende Wasserstoff kann somit sehr wohl die Ursache der Peroxydreduktion sein. Diese Reduktion tritt auch schon bei —35°, wenn auch langsam ein, wie aus dem Umstande ersichtlich ist, daß eine erhöhte Versuchsdauer die Bildung von Kalziumperoxyd sehr ungünstig beeinflußte.

Nach $^1/_2$stündiger Einwirkungsdauer des Sauerstoffes erhielt ich unter obwaltenden Verhältnissen die beste Ausbeute, nämlich 2·8% CaO_2. Die mit n/10 Kaliumpermanganatlösung in ganz schwach salzsaurer Lösung ausgeführte Analyse macht allerdings nicht den Anspruch auf große Genauigkeit, da bemerkt wurde, daß nach raschem Absaugen und Abpressen des Niederschlages und nachherigem Lösen in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure schon partielle Zersetzung stattfindet. Auf keinen Fall unterschritt aber der Prozentgehalt den oben ermittelten.

---

[1]) l. c.
[2]) l. c.

Hier sowohl, als auch beim Strontium und Barium bildet eine molekulare Sauerstoffanlagerung die einfachste Erklärung für das entstandene Peroxyd.

Barium und Sauerstoff.

Zwar gelingt der Nachweis von Spuren gebildeten Peroxydes aus metallischem Barium und trockenem Sauerstoffgas bei 500°, allein die Möglichkeit, daß die an den Gefäßwandungen vorhandenen Feuchtigkeitsspuren das in dem bezogenen Bariummetall (Kahlbaum; ex amalgam) immer anwesende Oxyd zur Peroxydbildung veranlassen könnten, ließ diese Bildungsweise nicht eindeutig erscheinen. Dabei ist es außerdem noch unwahrscheinlich, daß Peroxyd neben Metall bei der hohen Versuchstemperatur auch nur kurze Zeit beständig ist; es wird dabei vielmehr höchst wahrscheinlich zu Oxyd reduziert werden.

Die leichte Oxydierbarkeit der Erdalkalimetalle überhaupt macht die Annahme einer Oxydbildung über das primär entstehende Peroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr wahrscheinlich und es wird nur an der bei der betreffenden Temperatur bedingten Geschwindigkeit der Reduktion des Peroxydes durch Metall abhängig sein, ob der Nachweis des primären Oxydationsproduktes überhaupt erbracht werden kann.

In Anbetracht dieser Verhältnisse schien es rätlich, Barium in sehr fein verteiltem Zustande zur Oxydation zu bringen und die Temperatur so nieder als möglich zu halten, da nach der von de Forcrand[1]) berechneten Wärmetönung bei der Vereinigung von 1 Mol. Ba und 1 Mol. O_2 Wärme entwickelt wird und somit durch lokale Erhitzung die Reduktion des entstehenden Bariumperoxydes beschleunigt werden kann.

Bariumamalgam und Sauerstoff.

Am besten läßt sich das Barium in Amalgamform zu diesem Zweck verwenden und zwar wurde das Amalgam nach einer Notiz Kerps[2]) durch Elektrolyse einer konzentrierten Barium-

---

[1]) Compt. rend. **146**, 217 (1908).
[2]) Z. f. anorg. Chem. **17**, 284 (1898).

chloridlösung dargestellt. Gereinigtes Quecksilber diente als Kathode bei der Elektrolyse, die bei einer Stromdichte von 0·5—0·6 Ampère vor sich ging. Dabei tritt eine Zersetzung des entstandenen Amalgams durch Wasser nicht oder nur in geringem Masse ein, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Lösung durch Eintragen gepulverten Bariumchlorids während der $1^1/_2$stündigen Versuchsdauer gesättigt erhalten wird. Nach Unterbrechen des Stromdurchganges wurde die konzentrierte Lösung abgegossen und das Amalgam mit Wasser mehrere Male rasch gewaschen, worauf es mit Filterpapier so gut als möglich getrocknet und im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt wurde. Das so erhaltene Bariumamalgam wechselnder Zusammensetzung war größtenteils noch flüssig, enthielt also das Barium in so geringer Konzentration als es für die folgenden Versuche wünschenswert war. An feuchter Luft oder in feuchtem Sauerstoff überzog sich die frisch dargestellte, blanke Oberfläche des Amalgams nach einiger Zeit mit einer grauschwarzen Haut, in der neben Oxyd, Hydrat und fein verteiltem Quecksilber sich auch Spuren des Peroxydes erkennen ließen. Allerdings fiel die scharfe Reaktion mit Titanschwefelsäure äußerst schwach aus, so daß durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration eine Mehrbildung versucht wurde.

Im Amalgam anwesende geringe Mengen Oxyd und Hydrat des Bariums oxydieren sich bei Zimmertemperatur auch bei Anwendung von 60 Atmosphären Sauerstoffdruck, wie besondere Versuche mit verschieden langer Reaktionsdauer bewiesen haben, nicht, und somit darf in diesem Falle entstandenes Peroxyd auf die direkte Einwirkung von Sauerstoff auf Metall zurückgeführt werden.

In der Tat ergab denn auch Bariumamalgam, das in einer flachen Porzellanschale ausgebreitet, im Autoklaven bei 15° 10 Stunden lang einem Sauerstoffdruck von 60 Atmosphären ausgesetzt wurde, ein Produkt, welches starke Gelbfärbung mit dem Titanreagenz, Blaufärbung mit der Chromsäureätherprobe zeigte, also unzweifelhaft Peroxyd enthielt.

Die Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, daß die gebildete grauschwarze Haut, nachdem sie von dem darunter befindlichem Amalgam abgeschöpft worden war, in ganz ver-

dünnter Schwefelsäure gelöst und diese filtrierte Lösung dann zum qualitativen Nachweis benützt wurde.

Nach zu langer Einwirkungsdauer des Sauerstoffes blieb die Peroxydreaktion gänzlich aus und auch bei Erhöhung der Temperatur auf 100°, des Druckes auf 60 Atmosphären und 1stündiger Versuchsdauer fand sich nachher zwar eine dicke, weiße, brüchige Oxydhaut vor, die aber nicht eine Spur Bariumperoxyd enthielt. Bei höherer als gewöhnlicher Temperatur wird primär gebildetes Peroxyd durch Bariumamalgam sehr wahrscheinlich momentan zu Oxyd reduziert und dies wird auch die Ursache sein, weshalb es beim Erhitzen und Verbrennen des Bariummetalles nicht gelingt, das Primärprodukt zu fassen, obwohl sein Beständigkeitsgebiet verhältnismäßig groß ist.

Strontium und Sauerstoff.

Über das Verhalten des Strontiummetalles gegenüber gasförmigem Sauerstoff liegt neuerdings eine noch näherer Prüfung bedürftige Angabe von Guntz und Roederer[1]) vor. Dieselben bemerkten, daß aus Amalgam hergestelltes Strontium erst bei Dunkelrotglut im Sauerstoffstrom mit blendendem Feuer verbrennt, im Gegensatz zu den Alkalimetallen jedoch kein Peroxyd sondern nur Oxyd bildet. Die dabei auftretende Wärmeentbindung soll aber so groß sein, daß ein Teil des Oxydes schmilzt. Nach de Forcrand[2]) ist die Wärmetönung bei der Reaktion:

$$Sr + O_2 = SrO_2 + 152{\cdot}10 \text{ Cal.}$$

so daß man auch hier die Versuchstemperatur tunlichst erniedrigen muß, um eine Reduktion des wahrscheinlich primär entstehenden Peroxydes durch Metall möglichst hintanzuhalten. Die früher zu ca. 500° berechnete Dissoziationstemperatur. bei welcher der Sauerstoffdruck eine Atmosphäre erreicht, läßt Oxydationsversuche bei tiefen Temperaturen im Sauerstoffgas aussichtsreich erscheinen. Es wurde Strontium in fein verteiltem Zustande

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3), **35**, 503 (1906).
[2]) Compt. rend. **146**, 217 (1908).

gewonnen durch Elektrolyse einer kalt gesättigten Strontiumchloridlösung unter Verwendung einer Quecksilberkathode, und einer Stromdichte von 0·6 Ampère. Das Reaktionsgefäß wurde dabei der starken Erwärmung halber mit Eis gekühlt, und sobald die Abscheidung des Amalgams in fester Form bemerkt wurde, der Stromdurchgang unterbrochen, das Produkt gewaschen und getrocknet, wie beim Barium beschrieben.

Die durch die Darstellungsweise bedingte Anwesenheit von Oxyd und Hydrat im Amalgam ist für die Entscheidung vorliegender Frage unbedenklich, da nach den in Betracht kommenden Bedingungen nach den früher ausgeführten Versuchen eine Peroxydbildung aus diesen Körpern ausgeschlossen erscheint.

Die blanke Strontiumamalgamoberfläche der Luft ausgesetzt, überzog sich ebenfalls mit einer grauschwarzen Oxydhaut, die Spuren Peroxyd erkennen ließ. Eine wesentliche Mehrbildung trat indessen ein, als ich die Reaktion im Autoklaven bei Zimmertemperatur unter einem Sauerstoffdruck von 60 Atmosphären vor sich gehen ließ. Bei der Prüfung fielen die Farbreaktionen sehr intensiv aus. Diese günstige Peroxydbildung darf vielleicht auf eine gewisse Konzentration des Strontiums im Quecksilber zurückgeführt werden. Es wurde nun auch eine quantitative Bestimmung ausgeführt in der Weise, daß nach dem Lösen der vorsichtig abgetragenen, gewogenen Oxydschicht in verdünnter Schwefelsäure, das ausgeschiedene Quecksilber zurückgewogen wurde, um die gefundene Peroxydmenge nur auf die an der Oberfläche des Amalgams gebildete feine Haut beziehen zu können. Als die Lösung mit n/10 Kaliumpermanganatlösung titriert wurde, ergaben sich bei zwei unabhängig von einander ausgeführten Versuchen 1·6 und 1·3% SrO_2, der Rest war durch Reduktion des Peroxydes entstandenes Oxyd. Für diese letztere Annahme spricht auch diese Wahrnehmung, daß das auf der Oberfläche des Amalgams gebildete Peroxyd sich bis auf Spuren zersetzt, wenn man es längere Zeit (24 Stunden) an der Luft stehen läßt. In erhöhten Temperaturgebieten ist das Primärprodukt der sehr rasch eintretenden Reduktion wegen nicht zu fassen. Besondere darüber angestellte Versuche brachten Klarheit in dieser Frage.

Kalzium und Sauerstoff.

Nach Moissan[1]) oxydiert sich kristallisiertes Kalzium im Sauerstoffstrom erst bei 300°, dabei aber dann gleich mit so großer Intensität und Wärmeentwicklung, daß ein Teil des entstandenen Oxydes schmilzt.[2]) Erdmann und Smissen[3]) versuchten aus dem Amalgam, das sie durch Eintragen von Kalziumstückchen in Quecksilber bei 300° erhielten, das Peroxyd zu fassen, aber erst nach teilweisem Absieden des Quecksilbers und nach längerem Erhitzen auf 400—500° konnte nur ein Gemisch von Quecksilber und Kalziumoxyd im Rückstand festgestellt werden, dagegen gar kein Peroxyd. Letzteres ist begreiflich, wenn man die hohe Versuchstemperatur und die nach de Forcrand[4]) berechnete Wärmetönung der Reaktion:

$$Ca + O_2 = CaO_2 + 157{\cdot}33 \text{ Cal.}$$

berücksichtigt. Denn da Kalziumperoxyd schon bei ca. 20° völlig in Sauerstoff und Oxyd dissozieren soll, wird selbstverständlich primär entstehendes Peroxyd rasch zu Oxyd reduziert werden.

Eine Reduktion des Peroxydes wird bei gewöhnlicher Temperatur wohl ebenfalls langsam stattfinden, allein es war trotz der niederen Dissoziationstemperatur zu hoffen, daß auch das Gleichgewicht bei dieser Temperatur sich nur langsam einstellen würde und dadurch der Nachweis einer Peroxydbildung aus Amalgam vielleicht gelingen könnte.

Die von mir darüber ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß diese Vermutung sich bestätigen ließ. Zwar soll sich nach Mossian und Chavanne[5]) ein konzentriertes festes Kalziumamalgam auch bei Zimmertemperatur völlig passiv gegen den Sauerstoff verhalten, allein ein flüssiges Amalgam vielleicht ge-

---

[1]) Compt. rend. **127**, 584 (1998).

[2]) Daß das Kalziummetall sich nach obiger Angabe erst bei so hohen Temperaturen oxydieren soll, hat wohl seinen Grund darin, daß blankes Kalziummetall sich an der Luft fast augenblicklich mit einer feinen Oxydschicht überzieht, welche natürlich das Metall vor weiteren Angriffen des Sauerstoffes auch in der Hitze schützt. Peroxyd konnte aber in einer solchen Oxydschicht nicht gefunden werden.

[3]) Lieb. Ann. **361**, 35 (1908).

[4]) Compt. rend. **146**, 217 (1908).

[5]) Compt. rend. **140**, 122 (1905).

rade wegen seiner geringen Kalziumkonzentration, eignete sich vorzüglich zur Oxydation. Deshalb wurde es durch Elektrolyse einer konzentrierten Kalziumchloridlösung unter Anwendung einer Stromdichte von 0.5 Ampère nach Férée[1]) nach kurzer Darstellungsdauer erhalten und nach erfolgtem Trocknen zu den Versuchen verwendet.

Die silberweiße Oberfläche des so gewonnenen Amalgams überzieht sich an feuchter Luft sofort mit einer goldgelben, sehr dünnen, leicht zerreißlichen Haut, die alsbald in einen violetten Farbton übergeht, um schließlich nach ganz kurzer Zeit grauschwarz zu werden. Dieses schöne Farbenspiel[2]) läßt sich durch Zerstören der gebildeten Oxydhaut öfters wiederholen. Auf diese Weise gelingt es, etwas größere Mengen zu sammeln, und eine damit angestellte Prüfung zeigte nach Lösen in verdünnter Schwefelsäure mit Jodkalistärkekleister Jodausscheidung, mit dem Titanreagenz die charakteristische Gelbfärbung und mit Chromsäure und Äther eine deutliche Blaufärbung.

Ein ebenso günstiges Ergebnis wurde durch Anwendung eines hohen Sauerstoffdruckes (60 Atm.) erzielt, doch ging dabei die erwartete Zersetzung schon so rasch vor sich, daß man nur bei vorsichtigem, raschem Arbeiten sich von der Existenz des Kalziumperoxydes überzeugen konnte.

Die Peroxydbildung an den Metallamalgamen läßt sich durch molekulare Sauerstoffanlagerung am einfachsten deuten, weil festgestellt werden konnte, daß sowohl aus Metalloxyd, als auch aus Metalloxydhydrat es bei gewöhnlicher Temperatur selbst

[1]) Compt. rend. **127**, 618 (1898).

[2]) Diese durch Sauerstoffaufnahme hervorgerufene Goldfärbung — im Vakuum zeigt das Kalziumamalgam diese Erscheinung nicht — erinnert lebhaft an den von Bredig (Z. f. Elektrochem. **12**, 585 [1906]) und Antropoff (Z. f. physik Chem. **62**, 515 [1908]) beschriebenen Vorgang der pulsierenden Quecksilber-Wasserstoffsuperoxydkatalyse, bei der unter wechselnder Entstehung und Zerreißung einer über dem Quecksilber gebildeten, goldfarbigen Haut, die aus Quecksilberperoxydat besteht, die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirkt werden soll. Es wäre nicht undenkbar, daß hier das auf der Amalgamoberfläche fein verteilte gebildete Kalziumperoxyd vermöge seines niederen Zersetzungspunktes vom Quecksilber und Entstehung der goldfarbigen Haut reduziert wird.

unter hohen Sauerstoffdrucken niemals gelingt, das Peroxyd zu erhalten.

Durch die vorliegende Untersuchung ist erwiesen worden, daß bei der Vereinigung von Bariumoxyd und Sauerstoff zu Bariumperoxyd vorhandene geringe Wassermengen einen sehr wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsvorgang ausüben. Es wurde gezeigt, daß eine Peroxydbildung bei völligem Ausschluß aller Feuchtigkeitsspuren in meßbaren Zeiten nicht eintritt und dieser Umstand spricht sehr für die von Engler und Weißberg gegebene Deutung des Prozesses, wonach durch Feuchtigkeitsspuren eine intermediäre Bildung von Bariumoxydhydrat angenommen wird, und zufolge dessen eine molekulare Sauerstoffaufnahme durch diese Zwischenreaktion bewirkt werden kann.

Hinsichtlich des Mechanismus der Reaktion scheint sicher, daß die Teilvorgänge:

a) $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$;

b) $Ba(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = BaO_2 + H_2O$

das Ergebnis bedingen. Ob der Vorgang b) in zwei Stufen zerlegt zu denken ist, sodaß das ganze Schema lautet:

a) $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$;

b_1) $Ba(OH)_2 + O_2 = BaO_2 + H_2O_2$;

b_2) $H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2O_2$

wird durch die Versuche weder bewiesen noch widerlegt.

Es ließ sich weiter feststellen, daß die Peroxyde des Strontiums und des Kalziums aus Oxyd und feuchtem Sauerstoff nicht darstellbar sind. Reaktionsverzögerungen, hervorgerufen durch die bedingten tieferen Darstellungstemperaturen scheinen die Ursache zu sein.

Es gelang dann zum ersten Male zu zeigen, daß wie bei den Alkalimetallen auch bei den Erdalkalimetallen primär durch molekulare Sauerstoffaufnahme die Peroxyde erhältlich sind, die allerdings meistens nur in qualitativer Weise nachzuweisen waren. Dadurch ist aber für diese Metalle so gut wie entschieden, daß eine Oxydbildung nur über das zuerst entstehende Peroxyd möglich ist. Eine Peroxydbildung aus Metallen über das Oxyd kann nicht angenommen werden, da nachgewiesen wurde, daß,

wenn überhaupt, die Peroxydbildung aus Oxyd und Sauerstoff so langsam vor sich geht, daß bei den obigen Versuchen nachweisbare oder quantitativ bestimmbare Mengen nicht hätten eintreten können. Nur aus Metall und Sauerstoff konnten somit die Peroxyde entstanden sein.

Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden die Grenzen der Bildung des Bariumperoxydes aus Oxyd und feuchtem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

2. Die Bildungsmöglichkeit des Bariumperoxydes ist durch die simultanen Gleichgewichte:

$$BaO + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2$$

$$Ba(OH_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows BaO_2 + H_2O$$

geregelt. Unmittelbare Einwirkung von Sauerstoff auf Bariumoxyd findet nicht statt.

3. Eine Peroxydbildung durch Einwirkung selbst von feuchtem Sauerstoff auf Strontiumoxyd und auf Kalziumoxyd konnte im Gasstrom und auch unter starkem Überdruck nicht bewirkt werden.

4. Es wurde auf Grund der Nernst'schen Rechnung, die sich in Übereinstimmung mit der Beobachtung bei der Dissoziation des Bariumperoxydes befindet, die Dissoziationstemperaturen von Strontium- und Kalziumperoxyd ermittelt. Die errechneten Werte ergaben für Strontiumperoxyd cca. 526° C, und für Kalziomperoxyd cca. 55° C.

5. Für obige Versuche mußte mangels einer bisher bekannten geeigneten Methode zur Darstellung völlig reiner Oxyde der drei Erdalkalimetalle ein neues Verfahren bewirkt werden, welches darin bestand, daß die durch Fällung erhaltenen Peroxydhydrate bei hohen Temperaturen in Vakuum zersetzt wurden.

6. Analog dem Verhalten der Barium- und Strontiumammoniate gegenüber dem Sauerstoff bei tiefen Temperaturen

konnte auch aus dem Kalziumammoniat die Bildung von Peroxyd konstatiert werden.

7. Die Amalgame von Barium, Strontium und Kalzium oxydieren sich unter höherem Sauerstoffdruck bei gewöhnlicher Temperatur zu Peroxyden, es erfolgt also eine molekulare Sauerstoffaufnahme. Jede Oxydbildung an den Erdalkalimetallen ist somit auf die primäre Entstehung eines Peroxydes zurückzuführen, das jedoch bei höheren Temperaturen eine instabile Oxydationsstufe darstellt und bestrebt ist, in das beständigere Oxyd überzugehen.

Vorliegende Arbeit wurde im W.-S. 1908 im Chemischen Institut der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe unter Anregung und Leitung von Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler begonnen und Ende W/S. 1909 vollendet. Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle für sein unermüdliches Interesse und seine werktätige Förderung meiner Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Eine angenehme Pflicht ist es mir, für wertvolle Ratschläge Herrn Prof. Dr. F. Haber und Herrn Prof. Dr. L. Wöhler bestens zu danken.

Verfasser der Arbeit wurde im Jahre 1885 in Prag geboren, besuchte die dortige Staatsoberrealschule, welche er im Sommer 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. An der Technischen Hochschule „Fridericiana“ in Karlsruhe wurde er im W.-S. 1903/04 immatrikuliert und bestand im W.-S. 1907 das Diplomexamen, gehörte also während der Dauer seiner Studienzeit der Karlsruher Hochschule ununterbrochen an.

Inhaltsangabe.