

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die Bildung der Erdalkaliperoxyde**

**Engler, Carl**

**Heidelberg, 1910**

Die Bildung der Erdalkaliperoxyde

[urn:nbn:de:bsz:31-289891](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-289891)

Sitzungsberichte  
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften  
Stiftung Heinrich Lanz  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse  
===== Jahrgang 1910. 15. Abhandlung. =====

# Die Bildung der Erdalkali- peroxyde

von  
*(Carl)*  
C. ENGLER und W. BECKER  
in Karlsruhe

Eingegangen am 17. Juni 1910



Heidelberg 1910  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 460.

Blattverzeichniss  
der Naturhistorischen Academie der Wissenschaften  
zu München  
München, bey der Buchhandlung v. Schönböcher, 1802.

Die Bildung der Erbkammer

von  
Johann Baptist Metzger

Erster Theil



## I. Die Bildung von Bariumperoxyd aus Bariumoxyd und Sauerstoff.

Es ist bisher noch immer eine strittige Frage, ob bei der Bildung des Bariumperoxydes aus Bariumoxyd und Sauerstoff dieser letztere molekular oder atomistisch in Wirksamkeit tritt. Im Zusammenhang damit steht die Frage, ob bei dieser Reaktion die Anwesenheit von Wasser eine ausschlaggebende Rolle spielt oder nicht.

Während GAY-LUSSAC und THÉNARD<sup>1)</sup>, welche die Bildung von Bariumperoxyd durch Erhitzen von Bariumoxyd und Sauerstoffgas zuerst beschreiben, sich mit der Untersuchung der Rolle des Wassers bei diesem Vorgang nicht befaßten, behandelte BOUSSINGAULT<sup>2)</sup> bei Wiederholung ihrer Versuche diese Frage sehr eingehend und kam zu dem Schluß, daß zwar auch bei völliger Abwesenheit von Wasser Peroxyd entstehe, daß aber durch die Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen von Wasser eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion herbeigeführt werde.

LE CHATELIER<sup>3)</sup> kommt in der Frage der Mitwirkung von Wasser auf Grund von Versuchen über die Dissoziationsspannungen des Bariumperoxyds insofern zu dem prinzipiell entgegengesetzten Resultat, als er den Schluß zieht, daß bei den Zersetzungsspannungen Gleichgewicht von beiden Seiten nur dann erreicht werden kann, wenn Spuren Wasser in Form von Barythydrat zugegen sind.

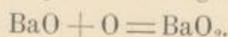
Trotzdem findet sich fast durchweg in der chemischen Literatur die Annahme verbreitet, daß nur atomistischer Sauerstoff sich an das Bariumoxyd anlagere, und insbesondere ist auch BODLÄNDER in seiner bekannten Studie „über langsame Verbrennung“ dieser Ansicht beigetreten, weil bei der zur Bildung

<sup>1)</sup> *Annal. chim. phys.*, 8, 308 (1818).

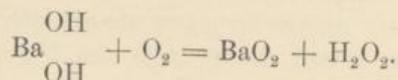
<sup>2)</sup> *Ibid.*, 35, 5 (1852).

<sup>3)</sup> *Compt. Rend.*, 115, 654 (1892).

des Peroxydes notwendigen hohen Temperatur eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls angenommen werden müsse, die Wirkung also gemäß der Gleichung vor sich gehe:



ENGLER und WEISSBERG vertreten dagegen in ihren „kritischen Studien über die Vorgänge der Autoxydation“ die gegenteilige Auffassung, sie nehmen an, daß infolge Anwesenheit wenn auch nur ganz geringer Mengen Wasser Zwischenbildung von Barythydrat eintrete und die Reaktion unter Einwirkung von molekularem Sauerstoff nach der folgenden Gleichung verlaufe:



Die Klarstellung dieses Reaktionsverlaufs darf deshalb insofern ein etwas weitergehendes Interesse für sich in Anspruch nehmen, als es sich dabei um die Entscheidung der Frage handelt, ob auch bei dem in Frage stehenden Prozeß, wie es die sogenannte Peroxydtheorie voraussieht, der Sauerstoff als Molekül wirkt. Der direkte Nachweis, daß Bariumperoxyd beim Glühen des Oxydes im Sauerstoffgasstrom sich auch nicht in Spuren bildet, ist noch nicht gelungen; man beobachtete vielmehr auch in völlig „trockener“ Reaktion stets Bildung von etwas Bariumperoxyd.

In der Voraussetzung, daß der Grund dafür möglicherweise darin zu suchen sei, daß bisher kein absolut trockener Sauerstoff angewendet wurde und die Herstellung des erforderlichen Bariumoxydes, welches vollkommen frei sowohl von Wasser als auch von Peroxyd ist, ausnahmsweise große Schwierigkeiten bereitet, wurden die Versuche unter sorgfältigstem Ausschluß von Wasser und schon vorhandenen Spuren Peroxyd wiederholt und im Anschluß daran dann der Einfluß ganz kleiner, dann auch etwas größerer Wassermengen auf die Peroxydbildung verfolgt.

Ganz reines, für unsere Zwecke brauchbares Bariumoxyd konnte nach bisherigen Methoden nicht erhalten werden; es wurde deshalb eine neue Methode ausgearbeitet, darin bestehend, daß das nach THÉNARD durch Fällung erhaltene Peroxydhydrat, welches sein Wasser beim Erhitzen leicht abgibt, eine Stunde lang im Vakuum auf 950° erhitzt wird. Der nach KASSNERS Methode dargestellte reine Sauerstoff wurde zuerst durch ge-

wöhnliche Trockenmittel, zuletzt in langen Röhren mit Phosphorsäureanhydrat möglichst vollkommen getrocknet, doch wurde, da sich das Gas hierbei als noch nicht absolut trocken erwies, während der Ausführung des Versuchs noch eine Nachtrocknung vorgenommen.

Das in einem Schiffchen befindliche Bariumoxyd wurde im Sauerstoffgasstrom in einem im elektrischen Ofen liegenden glasierten Porzellanrohr erhitzt, die Temperatur mittelst Thermoelementes gemessen. Die Auswahl des Materials des Schiffchens bereitete dadurch Schwierigkeiten, daß sehr leicht Einwirkung des Bariumoxydes darauf eintrat. Zuletzt wurde ein Schiffchen aus Silber gewählt, dessen Innenwandungen mit einer Schicht körnigen Bariumsulfates überkleidet waren. Völlige Trockenheit der ganzen Apparatur konnte nach vielen mißlungenen Versuchen schließlich nur dadurch erreicht werden, daß man den völlig evakuierten Apparat in glühendem Zustande längere Zeit stehen ließ und dann mit völlig trockenem Sauerstoffgas aus vorher ebenfalls ausgeglühten und evakuiert gewesenen Phosphorperoxydröhren anfüllte. So gelang es schließlich, nachzuweisen, daß beim Überleiten von Sauerstoffgas über Bariumoxyd bei der für die Peroxydbildung günstigsten Temperatur von 500° während 22stündiger Versuchsdauer sich keine Spur Bariumperoxyd bildete. Wiederholte Versuche haben dieses Resultat bestätigt.

#### Einfluß der Feuchtigkeit.

Vorversuche mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt des Sauerstoffs hatten ergeben, daß, sobald gewisse Grenzen überschritten werden, die Menge des gebildeten Bariumperoxyds rapid abnimmt. Das beste Resultat wurde mit einem Sauerstoffgas erhalten, welches vor dem Versuche durch gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure geleitet war, wobei sich ein Feuchtigkeitsrest von nur 0,001 g per Liter Sauerstoff einstellte. Dabei wurde bei Temperaturen von 500 und 600° die Bildung von 100prozentigem Peroxyd konstatiert. Schon bei Anwendung eines Sauerstoffs von 0,017 g Feuchtigkeit auf den Liter Sauerstoffgas sank das Optimum der Peroxydbildung bei 500° auf 74,3% Peroxyd. Wir glauben auf Grund dieser Versuchsergebnisse den Schluß ziehen zu dürfen, daß bisher reines 100prozentiges Bariumperoxyd vielleicht überhaupt noch nicht, oder doch höchstens durch

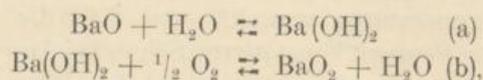
Zufall erhalten worden ist. Vier Sorten käuflichen, sogenannten reinen Bariumperoxyds, aus verschiedenen Quellen bezogen, zeigten Peroxydgehalte von nur 87,6, 84,2, 83,8 und 75,5 %.

#### Bildungstemperatur.

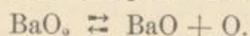
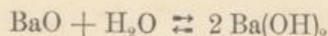
Während bei 180° die Reaktion mit so geringer Geschwindigkeit verläuft, daß auch nach langer Versuchsdauer sich kaum nachweisbare Spuren Bariumperoxyd bilden, lassen sich bei 200° schon einige Prozent (3,7 % bei 0,001 g Feuchtigkeit pro Liter Sauerstoff) nachweisen, bei 300° sind es 17,3 %, bei 400° 94,6 %, bei 500 und 600° 100 %. Mit steigender Temperatur kehrt sich die Reaktion rasch um. Schon bei 750° sind nur noch 61,9 %, bei 850° 3,4 % und bei 950° nur noch Spuren Peroxyd vorhanden. Bei anderem Feuchtigkeitsgehalt des Sauerstoffgases verschieben sich diese Ausbeutewerte; im allgemeinen gehen sie, wie schon bemerkt, mit zunehmender Feuchtigkeit rasch zurück.

Die Zersetzung fertig gebildeten Bariumperoxydes durch Feuchtigkeit erfolgt nach dem eben Gesagten offenbar dann, wenn der Wasserdampfgehalt des Sauerstoffgases den Wert überschreitet, der bei der Versuchstemperatur zur günstigsten Ausbeute führt. So sinkt beim Erhitzen von 100prozentigem Bariumperoxyd auf 480° C. der Peroxydgehalt in einem Sauerstoffstrom, der 24 Milligramm Wasser pro Liter enthält, unter Baryhydratbildung auf 82,9 %; mit Wasserdampf gesättigter Sauerstoff setzt reines Peroxyd bei 400° binnen 16 Stunden vollständig zu Baryhydrat um.

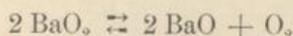
Betrachten wir die Bildung von Baryhydrat aus Peroxyd und Wasserdampf als umkehrbaren Vorgang, so erhalten wir durch Verknüpfung der entsprechenden Reaktionsgleichung mit dem Ausdrücke für die umkehrbare Wasseraufnahme des Bariumoxydes das Schema:



welches die beobachteten Erscheinungen vollständig darzustellen vermag, während die eingangs erörterte Annahme einer Sauerstoffspaltung in Atome zu dem mit der Beobachtung nicht in Einklang stehenden Schema führen würde:



In dem durch die Gleichungen a und b gekennzeichneten System stellen Peroxyd, Oxyd und Hydroxyd drei feste Phasen dar, zu denen die Gasphase als vierte Phase hinzutritt. Das System hat drei Komponenten, so daß nach der Phasenregel bei jeder Temperatur nur ein Druck im Gleichgewicht möglich ist. Dieser Druck setzt sich aus den Teildrucken des Wasserdampfes und des Sauerstoffes zusammen. Die Gleichung a für sich betrachtet ergibt den mit der Dissoziationsspannung des Barythydrats identischen Teildruck des Wasserdampfes, die Gleichung b allein betrachtet legt das Druckverhältnis  $p_{\text{O}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$  und folglich in Verbindung mit a den Sauerstoffdruck fest, der, wie man durch Addition der Gleichungen a und b zur Summengleichung:



erkennt, mit der Dissoziationsspannung des Peroxyds identisch ist. Die Gleichgewichtskonstante der Gleichung b, welche für den Vorgang die Hauptrolle spielt, ergibt sich also zu:

$$K_p = \frac{(\text{Dissoziationsdruck von BaO}_2)^{1/2}}{\text{Dampfdruck von Ba(OH)}_2}.$$

Aus den beiden Gleichungen a und b liest man zunächst in Übereinstimmung mit der Erfahrung ab, daß die Reaktion nicht mehr vonstatten geht, wenn der Wasserdampfdruck unter die Dissoziationsspannung des Barythydrats fällt. In diesem Falle kann zwar zufällig vorhandenes Barythydrat noch nach b umgesetzt werden, neues Barythydrat aber aus vorhandenem Bariumoxyd nicht gebildet werden, so daß letzteres unverändert bleibt. Die Richtigkeit dieser Erklärung des Versagens der Reaktion bei zu trockenem Sauerstoff folgt daraus, daß der in der Nähe von 500° C. nötig befundene Wassergehalt von 1 Milligramm im Liter Sauerstoff einen Wasserdampfpartialdruck von rund 0,9 mm bedeutet, der der Dampfspannung des Bariumhydroxyds bei dieser Temperatur sehr nahe entspricht.

Aus den Gleichungen a und b liest man weiter ab, daß bei ausreichendem Wasserdampfgehalte eine Bildung des Peroxydes keineswegs immer, sondern nur dann erfolgen wird, wenn:

$$K_p^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 < p_{\text{O}_2}$$

Sinkt der Sauerstoffdruck unter den Wert  $K_p^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2$ , so verläuft die Reaktion unter Zerstörung vorhandenen Peroxydes, indem nach b Hydroxyd und Sauerstoff auftritt.

Man erkennt also, daß man mit Sauerstoff von Atmosphärendruck aus Bariumoxyd Peroxyd nur dann erhalten kann, wenn der Wasserdampfgehalt sich in bestimmten engen Grenzen bewegt. Sinkt er unter die Dissoziationsspannung des Bariumhydroxydes, so vermag sich das für den Prozeß als Zwischenstufe erforderliche Bariumhydroxyd nicht zu bilden. Steigt er so hoch, daß das Produkt  $K_p^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2$  den Wert eins überschreitet (sämtliche Größen in Atmosphären gerechnet), so zerfällt vorhandenes Peroxyd, anstatt sich aus Oxyd zu bilden. Die für die Rechnung erforderlichen Werte von  $K_p$  können als Funktion der Temperatur aus den Messungen von LE CHATELIER (l. c.) und von JOHNSTON<sup>4)</sup> entnommen werden. Die Sicherheit der letzteren wird freilich von SCHOTTKY<sup>5)</sup> bezweifelt.

Diese Darlegungen scheinen in so gutem Einklang mit der Erfahrung zu stehen, daß der Verlauf der Reaktion in den Teilvorgängen a und b als sicher angenommen und die unmittelbare Einwirkung von Sauerstoff auf Bariumoxyd als ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Ogleich ein Versuch des Nachweises der Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Barythydrat wegen des durch die hohe Reaktionstemperatur bedingten fast plötzlichen Zerfalls eventuell gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$  wenig Aussicht auf positives Gelingen darbot, wurde trotzdem wiederholt und unter verschiedenen Bedingungen versucht, durch möglichst plötzliche Abkühlung aus der Röhre gestoßener Reaktionsgase, in diesen Peroxydreaktion zu konstatieren, indessen stets mit negativem Erfolg.

## II. Versuche der Darstellung von Peroxyden des Strontiums und Calciums aus ihren Oxyden und Sauerstoff.

Nachdem durch die vorstehend beschriebenen Versuche die Bedingungen der Bildung des Bariumperoxyds aus Oxyd und

<sup>4)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, Bd. 62, 330; 65, 737.

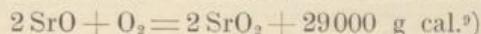
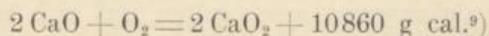
<sup>5)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, Bd. 64, 444.

Sauerstoff festgestellt waren, sollte versucht werden, ob es vielleicht gelänge, was bisher noch nicht möglich war, auch die Peroxyde des Strontiums und des Calciums auf analogem trockenem Wege darzustellen. Die Angabe STRUVES<sup>6)</sup>, wonach beim Glühen der Karbonate des Strontiums und des Calciums Peroxydbildung zu beobachten sei, wurde von uns nachgeprüft, doch konnte in den Glühprodukten Peroxyd in keinem Falle nachgewiesen werden. Vielleicht erklärt sich die von STRUVE beobachtete Peroxydreaktion durch die Anwesenheit einer ganz kleinen Verunreinigung an Bariumkarbonat.

Eine thermodynamische Berechnung des Stabilitätsgebietes der Peroxyde läßt sich näherungsweise geben, wenn man mit NERNST<sup>7)</sup> annimmt, daß die Temperatur T, bei welcher die Sauerstoffspannung des Peroxydes neben Oxyd 1 Atmosphäre beträgt, mit der Dissoziationswärme Q durch die Beziehung verknüpft ist:

$$\frac{Q}{T} = 3,5 \ln T + 12,8.$$

Diese Rechnung bewährt sich im Falle des Bariumperoxydes gut, da sie mit dem beobachteten<sup>8)</sup> Werte von 800° C. für den Dissoziationsdruck von 1 Atmosphäre den Wärmeverbrauch der Dissoziation gleich 39916 g cal. pro Mol. Sauerstoff liefert, während die calorimetrische Beobachtung 2 · 19850, d. i. 39700<sup>9)</sup> g cal., also einen innerhalb der Fehlergrenzen damit übereinstimmenden Wert ergibt. Man wird danach ohne Bedenken diese Rechnung benutzen können, um aus den calorimetrisch bestimmten Werten



die unbekanntenen Temperaturen abzuleiten, bei welchen der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs in diesen beiden Fällen 1 Atmosphäre erreicht. Man findet auf diese Weise für Strontiumperoxyd 526° C. und für Calciumperoxyd 55° C.

Zu den Versuchen diente die gleiche Apparatur, wie für die Darstellung des Bariumperoxydes aus Bariumoxyd, und auch die verwendeten Oxyde wurden durch Glühen der durch Fällung

<sup>6)</sup> *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 11, 22 (1872).

<sup>7)</sup> NERNST, *Göttinger Nachrichten*, 1906.

<sup>8)</sup> LE CHATELIER, *Compt. Rend.*, 115, 654 (1892).

<sup>9)</sup> DE FORCRAND, *Compt. Rend.*, 146, 217 (1908).

erhaltenen Peroxyhydrate des Strontiums und Calciums dargestellt.

Trotz mannigfaltigster Variation des Feuchtigkeitsgehaltes des Sauerstoffes und der Temperatur konnte in keinem Falle die Bildung auch nur einer Spur von Peroxyd nachgewiesen werden. Auch die Einwirkung trockenen und feuchten Sauerstoffes mit dem Druck von 60 Atmosphären und einer Temperatur von 100 und 130° hatte nur ein negatives Ergebnis.

Das negative Resultat der Versuche zur Erzeugung von Calciumperoxyd aus Calciumoxyd und Sauerstoff erklärt sich auf einfache Weise aus der oben berechneten Temperatur von 55° C., bei welcher der Dissoziationsdruck des Peroxydes 1 Atmosphäre erreicht, die Reaktion aber zu träge verläuft.

Es läßt sich leicht erkennen, daß auch die Anwendung hohen Druckes nicht zum Ziele führen wird, denn selbst für hundert Atmosphären Gleichgewichtsdruck berechnet sich eine Temperatur von 171°, welche noch immer so tief liegt, daß eine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erwarten ist. Noch erheblich höheren Druck anzuwenden, bietet aber große Schwierigkeiten. Es ist also wenig Aussicht, Calciumperoxyd auf diesem Wege zu erhalten. Dagegen wäre zu erwarten, daß Strontiumperoxyd, für welches sich eine Dissoziationstemperatur von 526° pro Atmosphärendruck berechnet, sich aus Strontiumoxyd und Sauerstoff in nachweisbarer Menge erhalten lassen müsse, weil nach Analogie des Bariumoxyds bei einer solchen Temperatur die Sauerstoffaufnahme schon rasch genug vor sich gehen sollte. Es kann deshalb nicht als ausgeschlossen gelten, daß sich bei geeigneter Wahl des Wasserdampf- und Sauerstoffdrucks Strontiumperoxyd noch wird erhalten lassen.<sup>10)</sup>

### III. Verhalten der Erdalkalimetalle gegen freien Sauerstoff.

Da bekanntlich die Alkalimetalle mit Sauerstoffgas direkt zu mehr oder weniger reinen Peroxyden führen, war anzunehmen, daß bei dem zu erwartenden leichten Verlauf der analogen Reaktion auch die Erdalkalimetalle Peroxyde bilden würden, besonders bei hohem Druck und niederer Temperatur, und wenn die Metalle möglichst fein verteilt dem Sauerstoffgas dargeboten

<sup>10)</sup> JOHNSTON (l. c.) spricht von Peroxydbildung bei Strontiumoxyd, sagt aber nicht, ob er dieselbe nur vermutet oder erhalten hat.

wurden. Letzteres wurde durch Anwendung der betreffenden, nach der Methode von KERP<sup>11)</sup> auf elektrolytischem Wege dargestellten Amalgame erreicht.

Setzt man die flüssigen Amalgame der Luft oder gewöhnlichem Sauerstoffgas aus, so bildet sich eine graue Haut, in welcher sich neben Oxyd und feinverteiltem Quecksilber deutlich ganz kleine Mengen Peroxyd erkennen lassen. Erheblich stärker setzt die Peroxydbildung ein, wenn man die Amalgame in einem Autoklaven bei 15° einem Sauerstoffdruck von 60 Atmosphären aussetzt. Die entstandene Haut gibt an verdünnte Schwefelsäure das Peroxyd als Wasserstoffperoxyd ab, welches sowohl mittelst Titanschwefelsäure als auch mittelst der Äther-Chromsäurereaktion leicht nachzuweisen ist.

Immer bildet sich relativ nur wenig Peroxyd; Einzelbestimmungen beim Strontium ergaben 1,3—1,5%. Beim Liegen verschwindet das Peroxyd, offenbar, weil es sich mit dem restierenden Metall zu gewöhnlichem Oxyd umsetzt. Sehr rasch verläuft diese Reduktion bei erhöhter Temperatur. Bei 100° und 60 Atmosphären Druck entsteht keine Spur Peroxyd, wohl aber eine dicke weiße Schicht von Oxyd. Auch dieses Verhalten spricht zugunsten der Ansicht, daß bei der direkten Oxydation der Metalle mit molekularem Sauerstoff primär Peroxyde entstehen. Letztere treten nur dann nicht in nachweisbaren Mengen auf, wenn ihre Umsetzungsgeschwindigkeit mit dem Metall größer wird als die Geschwindigkeit ihrer eigenen (Peroxyd-)Bildung.

Es erklärt sich jetzt auch, weshalb ERDMANN und SMISSEN beim Erhitzen von Calciumamalgam mit Sauerstoff auf 400 bis 500° bei Atmosphärendruck keine Spur Peroxyd fanden, ist doch unter jenen Bedingungen des Druckes das Bildungsbereich dafür schon von 55° ab überschritten.

<sup>11)</sup> *Z. f. anorg. Chem.*, 17, 284 (1898).



C. F. Wintersche Buchdruckerei.