

wie dies bei der Aethylverbindung beschrieben ist. Die Reaction verläuft ebenso, nur viel rascher. Das Dimethylperoxyd ist bei Zimmer-temperatur gasförmig und entweicht bei der Destillation der angesäuerten Flüssigkeit; wir haben demselben keine Aufmerksamkeit geschenkt, dagegen das Methylhydroperoxyd weiter verfolgt, welches mit dem Wasser übergeht. Das Methylhydroperoxyd siedet wie das Aethylhydroperoxyd niedriger als Wasser, es kann deshalb durch nochmalige Destillation der Flüssigkeit concentrirt werden. Zur Befreiung von Methylalkohol wurde es nach der Titration mit etwas weniger als der berechneten Menge Barythhydrat versetzt und im Vacuum eingedunstet. Auf Alkoholzusatz zu der stark concentrirten Lösung schieden sich lange, glänzende Nadeln der Baryumverbindung ab, welche auf eine Thonplatte gebracht wurden. Als wir die getrocknete, nur etwa $\frac{1}{2}$ g betragende Substanz in ein Röhrchen einfüllen wollten, erfolgte eine so heftige, mit Feuererscheinung begleitete Explosiou, dass wir es für rathsamer hielten, das Studium der Methylverbindungen des Hydroperoxyds aufzugeben. Bemerkenswerth ist die viel grössere Explosibilität der Methylverbindung als der Aethylverbindung, ein Verhalten, welches daran erinnert, dass auch das Methylnitrat viel explosiver ist als das Aethylnitrat.

**116. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd.**

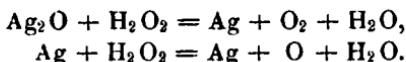
[Aus dem chemischen
Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 9. März 1901.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Aethylhydroperoxyd auf metallisches Silber stellte sich die Nothwendigkeit heraus, die vorhandenen, einander widersprechenden Angaben über die Einwirkung des nicht alkylirten Hydroperoxyds auf Silberoxyd durch eigene Versuche zu controliren.

Schon Thénard¹⁾ hat gefunden, dass Hydroperoxyd das Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt, während Letzteres das Hydroperoxyd katalytisch zerlegt, ohne dabei eine Veränderung zu erfahren. Da das metallische Silber ausserordentlich heftig auch auf verdünntes Hydroperoxyd einwirkt, so folgt daraus, dass nur dann alles Silberoxyd reducirt werden kann, wenn ein Ueberschuss von Hydroperoxyd vorhanden ist, und das Silberoxyd nicht durch einen Ueberzug von Silber vor der Einwirkung geschützt wird.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 9, 96 [1818].

In Bezug auf die Quantität des entwickelten Sauerstoffs ergiebt sich ferner aus den Thénard'schen Beobachtungen, dass Silberoxyd unter allen Umständen mehr Sauerstoff entwickeln muss, als das Hydroperoxyd mit einem Katalysator entwickelt, da ein Molekül Hydroperoxyd mit einem Molekül Silberoxyd doppelt so viel Sauerstoff in Freiheit setzt, als ein Hydroperoxyd mit einem Katalysator es zu thun vermag:



Die Theorie Thénard's lässt sich daher in folgenden zwei Sätzen zusammenfassen:

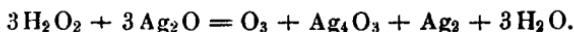
1) Hydroperoxyd und Silberoxyd entwickeln unter allen Umständen mehr Sauerstoff, als das Hydroperoxyd allein es thut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird.

2) Wenn der Ueberschuss des Hydroperoxyds genügend ist, und keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, wird alles Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt.

Berthelot¹⁾ stellte dem gegenüber auf Grund neuer Versuche die Ansicht auf, dass das Hydroperoxyd, wenn es hinreichend verdünnt ist, um keine localen Temperaturerhöhungen zu verursachen, bei der Berührung mit Silberoxyd, und zwar auch in ganz verschiedenen Verhältnissen, genau so viel Sauerstoff entwickelt, wie es allein (d. h. mit einem Katalysator) entwickeln kann. Es folgt daraus, dass der ganze Sauerstoffgehalt des Silberoxydes bei dem Silber bleiben muss. Die Vertheilung der beiden Elemente ist aber eine andere geworden, das Silberoxyd hat sich unter dem Einfluss des Hydroperoxyds in ein mechanisches Gemenge von metallischem Silber mit einem höheren Oxyde, dem Silbersesquioxyd, welches bei der Behandlung mit Säuren den überschüssigen Sauerastoff abgibt, nach folgender Gleichung verwandelt:



Diese Reaction erstreckt sich auf die ganze Menge des vorhandenen Silberoxyds, wenn mindestens die äquivalente Menge von Hydroperoxyd vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so bleibt Silberoxyd unverändert. In allen Fällen wird die ganze Menge des Hydroperoxyds nach folgender Gleichung zerstört:



Die im Folgenden mitgetheilten, von uns angestellten Versuche haben nun die Richtigkeit der Angaben Thénard's vollständig bestätigt, während wir nicht im Stande waren, dieselben mit den Beobachtungen Berthelot's in Einklang zu bringen.

¹⁾ Compt. rend. 90, 572 [1880].

Experimentelles.

Zur Anstellung der folgenden Versuche bedienten wir uns des reinen Hydroperoxyds von Merck, und wählten eine Verdünnung, welche der von Berthelot angewandten sehr nahe kam. Letzterer benutzte bei einer Reihe von Versuchen Hydroperoxyd, von welchem 50 ccm 122 ccm Sauerstoff gaben, das unsrige sollte nach der Titration zu schliessen 124.7 ccm Sauerstoff entwickeln. Das Silberoxyd wurde mit einer aus Natrium frisch dargestellten Natronlauge gefällt und etwa zwanzig Mal durch Decantiren ausgewaschen,

Satz I der Thénard'schen Theorie: Hydroperoxyd und Silberoxyd entwickeln unter allen Umständen mehr Sauerstoff als das Hydroperoxyd allein es thut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird.

Vorversuch.

Zunächst wurde durch einen Versuch controllirt, ob aus dem Hydroperoxyd durch einen Katalysator soviel Sauerstoff entwickelt wird, wie dem durch Titration ermittelten Gehalt an activem Sauerstoff entspricht, und zweitens, ob Platinschwamm und metallisches Silber sich als Katalysatoren gleich verhalten. Zur Anstellung des Versuches wurden zwei etwa 150 ccm fassende Kolben in einem und demselben Bade von Wasser, dessen Temperatur während der Versuchsdauer sich nur um einen Grad änderte, der eine mit 0.6 g frisch dargestellten Platinschwamm, der andere mit 1 g molekularem Silber beschickt. Hierauf wurden durch einen Tropftrichter 50 ccm Hydroperoxyd mit einem Male zufließen gelassen und mit 10 ccm Wasser nachgespült. Die Sauerstoffentwicklung war bei dem den Platinschwamm enthaltenden Gefäss anfangs etwas energischer, nach 3-stündigem Stehen war das Volumen des entwickelten Sauerstoffs indessen fast gleich und betrug in beiden Fällen uncorrigirt 134 ccm. Durch 5 Minuten langes Schütteln nahm das Volum beim Silber um 7 beim Platinschwamm um 5 ccm zu. Nach der Correctur stand das entwickelte Sauerstoffvolum in folgendem Verhältniss zum berechneten.

Ber.	Pt	Ag
Sauerstoff 124.7	121.1	123.8 ccm.

Man sieht hieraus, 1. dass die Katalysatoren annähernd soviel Sauerstoff entwickeln, als der Rechnung entspricht, 2. dass Platinschwamm und molekulares Silber sich annähernd gleich verhalten, und 3. dass der Sauerstoff auch nach 3-stündigem Stehen und trotz der Gegenwart von pulverförmigen Körpern noch zum Theil in übersättigter Lösung vorhanden ist.

Erster Versuch.

Zur Controlle der Angabe Berthelot's, dass Silberoxyd ebensoviel Sauerstoff entwickelt wie ein Katalysator, wurde ein Kolben

mit 0.6 g Platinschwamm, der andere mit 3 g ausgewaschenem Silberoxyd beschickt, und wieder 50 ccm Hydroperoxyd zugegeben. Die Gasentwickelung war bei dem Silberoxyd eine sehr viel schnellere, nach einer halben Stunde wurde die Differenz der Volumen geringer, das aus dem Silberoxyd entwickelte Gas nahm aber immer noch ein grösseres Volum ein. Wie beträchtlich die durch Uebersättigung im Wasser zurückgehaltene Sauerstoffmenge ist, geht daraus hervor, dass der mit Platinschwamm beschickte Kolben bei 20 Minuten langem Schütteln noch 50 ccm, der mit Silberoxyd beschickte noch 40 ccm Sauerstoff entwickelte. Da Silberoxyd das Hydroperoxyd fast augenblicklich zerstört, kann man daraus schliessen, dass diese grosse Menge von Sauerstoff in beiden Fällen nur durch Uebersättigung zurückgehalten wird.

Berücksichtigt man ferner, dass bei dem vorliegenden Versuch pulverförmiges Silber und Platinschwamm zugegen waren, so wird man sich nicht darüber verwundern können, wenn bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf stark saure Permanganatlösung so reichlich übersättigte Lösungen von Sauerstoff entstehen. Berthelot¹⁾ hat diese Uebersättigung als eine »sursaturation chimique« bezeichnet. Da in dem vorliegenden Fall durch die Wirkung des Platinschwamms, der die sursaturation chimique aufheben soll, eine ähnliche übersättigte Lösung entsteht, müsste man nach Berthelot annehmen, dass auf ganz ähnlichem Wege entstehende und sich ganz ähnlich verhaltende Sauerstofflösungen bald physikalisch bald chemisch übersättigt sind, was doch wenig wahrscheinlich ist.

Das Endergebniss des Versuches war folgendes:

	Ber. für H ₂ O	Pt	Ag ₂ O
ccm Sauerstoff . . .	124.7	120.5	142.9

Das Silberoxyd hat also 22.4 ccm Sauerstoff mehr entwickelt als Platinschwamm und 18.2 ccm mehr, als das Hydroperoxyd, nach der Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff, entwickeln sollte.

Berthelot giebt an, dass bei diesem Versuch genau so viel Sauerstoff entwickelt wird, wie das vorhandene Hydroperoxyd mit einem Katalysator liefert. Als er dann in den Kolben verdünnte Schwefelsäure einfließen liess und kochte, entwickelte sich noch ein Volum Sauerstoff, welches dem dritten Theil des zuerst erhaltenen entsprach. Er nahm an, dass dieses letztere Quantum aus der Silberverbindung entwickelt wird, während wir gefunden haben, dass es in dem Wasser im übersättigten Zustand enthalten ist, da das Silber nach dem Abgiessen des Wassers beim Zusatz von Schwefelsäure und Kochen keinen Sauerstoff entwickelt.

¹⁾ Compt rend, 131, 637 [1900].

Wenn man gut ausgewaschenes Silberoxyd vorsichtig mit Hydroperoxyd übergiesst, beobachtet man, dass die Oberfläche des Silberoxyds in helles metallisches Silber verwandelt wird, während am Boden eine Schicht von dunkel gefärbtem Silberoxyd verbleibt. Diese Erscheinung beruht offenbar darauf, dass das reducirt Silber das Hydroperoxyd katalysirt und daher die Einwirkung desselben auf die tiefer liegenden Schichten des Silberoxyds verhindert.

Hieraus geht hervor, dass wenn man beim Eintragen des Hydroperoxyds schüttelt, oder noch besscr, wenn man das Hydroperoxyd unter Umschütteln tropfenweise zutreten lässt, mehr Silberoxyd reducirt werden muss. Ob alles Silberoxyd von einem Ueberschuss von Hydroperoxyd reducirt wird, muss davon abhängen, ob die Schicht metallischen Silbers, welche das Silberoxyd umkleidet, immer wieder entfernt wird. Geschieht dies durch mechanisches Verreiben, so sollte alles Silberoxyd reducirt werden. Alle diese Erwartungen werden nun auch bestätigt, wie folgende Versuche zeigen.

Zweiter Versuch.

Es wurden drei Parallelversuche angestellt:

I. Die äquivalente Menge Hydroperoxyd wurde auf einmal zu dem Silberoxyd zugegeben.

II. Die äquivalente Menge Hydroperoxyd wurde allmählich unter Umschwenken zugefügt.

III. Ein Aequivalent Hydroperoxyd wurde mit $\frac{1}{2}$ Aequivalent Silberoxyd genau wie bei II. zusammengebracht.

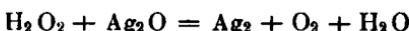
In allen drei Fällen wurde die Gasentwicklung durch 20 Minuten langes Schütteln zu Ende geführt.

	I	II	III
O-Gehalt des H_2O_2	124.7	124.7	124.7
O-Gehalt des Ag_2O	125.1	125.1	25.0
Summe	249.8	249.8	149.7
Entwickelter O . .	150.8	185.2	145.0
O aus dem Ag_2O	26.1	60.5	20.3

Hieraus ergiebt sich also, dass bei dem dritten Versuch, bei welchem unter Umschwenken ein Ueberschuss von Hydroperoxyd zugesetzt wurde, nahezu aller Sauerstoff des Silberoxyds zur Oxydation des Hydroperoxyds verbraucht wurde, während dies beim ersten Versuch, bei welchem nur die äquivalente Menge angewandt und nicht umgeschüttelt wurde, nur zu $\frac{1}{2}$, der Fall war. Bei dem zweiten Versuch betrug trotzdem, dass nur die äquivalente Menge zugesetzt wurde, die Quantität des dem Silberoxyd entzogenen Sauerstoffs die Hälfte des darin enthaltencn, weil das Hydroperoxyd unter fortwährendem

Umschwenken und tropfenweise mit dem Silberoxyd in Berührung gebracht war.

Es ist dies ein eclatanter Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, dass die Wirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd durch die Gleichung



ausgedrückt, und nur durch den katalytischen Einflus des metallischen Silbers durch Zerstörung eines Theil des Hydroperoxyds beeinflusst wird.

Um endlich noch den fast überflüssigen Beweis beizubringen, dass das Silberoxyd bei inniger Berührung mit Hydroperoxyd gänzlich reducirt wird, wurde noch folgender Versuch angestellt.

Dritter Versuch.

In einer mit Eis gekühlten Reibschale wurde 1 Mol.-Gew. Silberoxyd unter Verreiben mit 5 Mol.-Gew. Hydroperoxyd tropfenweise versetzt, der Niederschlag mit 10-prozentiger Schwefelsäure ausgekocht und im Filtrat das Silber als Chlorsilber bestimmt. Gefunden ungelöstes Ag 0.4595 g, AgCl 0.0020 g. Das heisst, praktisch ist alles Silberoxyd reducirt worden.

Satz II der Thénard'schen Theorie: Wenn der Ueberschuss des Hydroperoxyds genügend ist, und keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, wird alles Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt.

Durch den dritten Versuch in Verbindung mit der Beobachtung, dass die vom Silberoxyd abgegebene Menge Sauerstoff ganz von den äusseren Bedingungen abhängt, ist nun auch die Richtigkeit dieses zweiten Satzes der Thénard'schen Theorie bewiesen.

Das Silbersesquioxyd Berthelot's. Reines, vollkommen ausgewaschenes Silberoxyd giebt nie die schwarzen Flocken, welche Berthelot, neben metallischem Silber, als das Einwirkungsproduct von Hydroperoxyd auf Silberoxyd betrachtet. Es bildet sich nur bei Gegenwart von Alkali. Nach Berthelot sollen diese schwarzen Flocken ein Silbersesquioxyd sein, welches beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nach folgender Gleichung in Sauerstoff und Silbersulfat zerlegt werden soll:



Vierter Versuch.

Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, stellten wir uns genau nach Berthelot's Vorschrift durch Zusatz von Natronlauge zu einem Gemisch von Silbernitrat und Hydroperoxyd, in welchem Silberoxyd und Hydroperoxyd im Verhältniss 1 : 5 standen, den schwarzen Niederschlag dar, wuschen denselben mit ausgekochtem,

auf 0° abgekühlten Wasser aus und brachten denselben in den Gasentwickelungsapparat. Dieser wurde darauf ganz mit kalter, vorher ausgekochter Schwefelsäure 1:5 gefüllt und zum Kochen erhitzt. Angewandt wurden 7.33 g Silbernitrat und 508 ccm Hydroperoxyd von 0.721 pCt. Gehalt. Erhalten wurden an Gas 1.55 ccm, während nach Berthelot sich 80.35 ccm Sauerstoff hätten entwickeln müssen. Die erhaltene Gasmenge bestand aus 0.5 ccm Sauerstoff, 0.4 ccm Kohlensäure und 0.65 ccm Stickstoff. Praktisch hat sich also gar kein Sauerstoff entwickelt.

Das Resultat dieser Untersuchung ist demnach, dass die Angaben Thénard's über die Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroperoxyd vollständig bestätigt wurden, während unsere Versuche weder in bezug auf das Volumen des entwickelten Sauerstoffs, noch in bezug auf die Bildung eines Silbersesquioxys mit den Beobachtungen Berthelot's in Einklang zu bringen waren.

117. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die salpetrige Säure.

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Bei dem Studium des Verhaltens des Aethylhydroperoxyds machten wir die auffällige Beobachtung, dass dasselbe mit Aethylnitrit augenblicklich Aethylnitrat liefert, während Aethylnitrit mit Hydroperoxyd in Alkohol und Salpetersäure zerfällt. Wir wurden dadurch zu einigen Versuchen über das Verhalten der salpetrigen Säure veranlasst, welche wir im Folgenden zusammenstellen.

I. Esterification der salpetrigen Säure.

Es ist allgemein bekannt, dass die salpetrige Säure sich sehr leicht esterifizieren lässt, dagegen scheint noch nicht betont worden zu sein, dass die Esterification auch in verdünnter, wässriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung erfolgt. Am auffallendsten ist das beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte, wässrige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Abscheidung von Benzylnitrit. Da über diesen Körper nur Angaben von Holleman vorliegen, die nicht zutreffend sind, haben wir ihn analysirt und seine Eigenschaften festgestellt.

Benzylnitrit.

Zur Darstellung desselben wurden 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm Wasser und 25 g 30-procentiger Schwefelsäure gemischt und unter