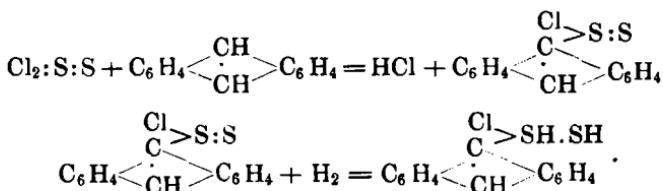


bleibt, so ist es wahrscheinlich, dass sich der Wasserstoff an die Schwefelatome unter Lösung der doppelten Bindung angelagert hat:



Diese Versuche, deren ungestörte Fortsetzung wir uns gewahrt wissen möchten, sprechen für die unsymmetrische Structur des Chlor-schwefels. Auch andere Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphtalin, sollen in den Bereich dieser Untersuchung gezogen werden.

427. Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Ueber die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August 1901).

Zwischen Hrn. Berthelot und uns besteht ein wissenschaftlicher Streit über die Art der Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Berthelot hat in einer zweiten Mittheilung¹⁾ die Resultate seiner vor 20 Jahren über diesen Gegenstand angestellten Versuche²⁾ folgendermaassen zusammengestellt:

J'ai établi, par des expériences et des mesures précises, que la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent, dans les conditions ordinaires, dégage un volume d'oxygène [précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygéné. Un tiers de l'argent devient libre, tandis que les deux autres tiers constituent un sesquioxyde, [soluble dans l'acide sulfurique [étendu; ce qui permet d'en séparer l'argent métallique:



Er fügte seinen früheren Angaben hinzu, dass das Silberoxyd, wenn es im Ueberschuss vorhanden, auch Sauerstoff entwickeln kann, sodass man dann mehr Sauerstoff erhält als dem Hydroperoxyd entspricht. Nur bei sehr verdünnten Lösungen sei dies nicht der Fall.

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 11, 217 [1897].

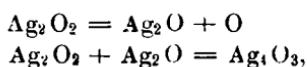
²⁾ Compt. rend. 90, 572 [1880].

Bei Wiederholung seiner Versuche haben wir¹⁾ gefunden, dass bei der Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd keine höhere Oxydationsstufe des Silbers gebildet wird. Die Reaction verläuft auch bei Anwendung von sehr verdünntem Hydroperoxyd so, wie es schon Thénard angegeben hat. Das Silberoxyd wird reducirt, und das gebildete metallische Silber zersetzt das noch vorhandene Hydroperoxyd katalytisch. Auch hört die Sauerstoffentwickelung nicht auf, wie Berthelot es angiebt, wenn die dem Hydroperoxyd entsprechende Menge entwichen ist, sondern dauert, immer langsamer werdend, noch Stunden lang fort. Wir fanden, dass die Zersetzung des Hydroperoxyds sehr bald beendet ist, und constatirten, dass die langsame Sauerstoffentwickelung auf dem Entweichen dieses Gases aus einer übersättigten Lösung beruht.

Berthelot²⁾ hat darauf in einer Erwiderung auf unsere Arbeit seine Theorie etwas modifizirt und behauptet, dass die Reaction in drei Phasen verläuft:

I. Phase: Es bildet sich ein sehr unbeständiges Silbersalz des Hydroperoxyds: Ag_2O_2 .

II. Phase: Dieses zersetzt sich unter Sauerstoffentwickelung und Hinterlassung eines Gemenges von metallischem Silber und Silbersesquioxyd nach folgenden Gleichungen:



sodass die schliessliche Zersetzung des Hydroperoxyds durch Silberoxyd folgender Gleichung entspricht:



Diese Phase soll nach einigen Minuten erreicht und viel beständiger sein, als die erste.

III. Phase: Nach 3 Stunden, oder auch früher, soll derjenige Zustand eintreten, welchen wir beobachtet haben, das heisst, es soll nur noch metallisches Silber und Silberoxyd vorhanden sein.

Wie man hieraus ersiebt, hat Berthelot seine früheren Angaben in zwei wesentlichen Punkten modifizirt. Nach der ersten Veröffentlichung soll das Silbersesquioxyd im feuchten Zustand beständig sein. Er sagte damals, l. c. S. 575: »Séché, même à froid dans une cloche, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd peu à peu son oxygène excédant. Il semble dès lors que ce soit un hydrate et que l'oxyde même soit incapable d'exister à l'état anhydre.« Jetzt soll sich das Silbersesquioxyd unter Wasser in drei Stunden oder früher auch in der Kälte vollständig zersetzen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 749 [1901].

²⁾ Compt. rend. 132, 897 [1901].

Ferner hat Berthelot früher angegeben, dass die Sauerstoffentwickelung aufhört, wenn soviel Gas entwichen ist wie dem Hydroperoxyd entspricht, jetzt soll die Entwicklung, wenn auch langsam, noch stundenlang fortdauern.

Endlich ergiebt sich aus dieser letzten Veröffentlichung, dass abgesehen von dem hypothetischen und sofort zerfallenden Ag_2O_2 , dessen Existenz wir dahingestellt sein lassen wollen, zwischen Hrn. Berthelot und uns nur noch eine einzige, auf Thatsachen bezügliche Differenz besteht, welche leicht durch das Experiment beseitigt werden kann. Diese bezieht sich auf die Ursache der langsamsten, Stunden dauernden Gasentwickelung, welche auf die erste stürmische folgt. Berthelot schreibt sie dem langsamsten Zerfall des Silberesquioxys zu, wir erblicken darin nur das Entweichen von schon fertig gebildetem Sauerstoff aus einer übersättigten Lösung. Unser vierter Versuch S. 754 l. c. beweist, dass der ganz nach Berthelot's Methode dargestellte Silberniederschlag beim Erwärmen mit Schwefelsäure keinen Sauerstoff entwickelt. Da aber Berthelot der Ansicht ist, dass dieser Versuch keine Beweiskraft habe, weil wir zu langsam gearbeitet, was übrigens nicht der Fall gewesen, und weil wir demnach den Niederschlag schon in der dritten Phase entsprechenden Form verarbeitet hätten, so haben wir diesen Versuch nach Berthelot's Vorschrift wiederholt und uns bemüht, genau so zu arbeiten, wie er es gethan. Er brauchte zu der ganzen Operation weniger als eine Viertelstunde, wir waren in 7.5 Minuten fertig, konnten aber ebensowenig wie früher eine Sauerstoffentwickelung beobachten.

Berthelot's neuer Versuch.

Berthelot verwendete 12.5 ccm Hydroperoxyd, welches im Stande war, 30.2 ccm Sauerstoff zu entwickeln, und goss dieses in dem Versuch A. sehr schnell in ein vorher dargestelltes Gemisch $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{NaOH}$, in verdünnter Lösung angewendet. Nach 5 Minuten hatten sich 31 ccm Gas entwickelt. Er brachte nun den Niederschlag so schnell wie möglich auf ein Filter und wusch ihn mit wenig kaltem Wasser aus. Die ganze Operation hatte weniger als eine Viertelstunde in Anspruch genommen. Jetzt wurde einerseits das Filtrat und andererseits der Niederschlag mit dem gut abgetropften, aber noch feuchten Filter in je ein Rohr gebracht, mit Wasser und einem Uberschuss verdünnter Schwefelsäure übergossen, und die Gefässe erhitzt. Das Filtrat entwickelte 2.3 ccm, nach Abzug von 1 ccm wegen des Luftgehaltes der Flüssigkeit, 1.3 ccm, der Niederschlag mit dem Filter 5 ccm Gas. Der Letztere hätte nach Berthelot's Theorie 10 ccm Gas entwickeln sollen. Die Differenz erklärt er durch unvermeidliche Verluste.

Unser nener Versuch.

Wir verwendeten ein Hydroperoxyd von derselben Concentration. Berthelot's Hydroperoxyd entwickelte 2.4 Volumen Sauerstoffgas, das unsige 2.6 Volumen. Dagegen wendeten wir viel grössere Quantitäten an als er, weil sein Versuch schon allein wegen der verhältnissmässigen Grösse der Versuchsfehler nicht zu einem einwandfreien Resultat führen konnte.

16.04 g Silbernitrat wurden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der genau äquivalenten Menge einer absolut kohlen-säurefreien, aus Natrium dargestellten Natronlauge versetzt. Hierzu wurden 200 ccm einer mit Eis gekühlten Hydroperoxydlösung, von der 100 ccm 0.802 g Hydroperoxyd enthielten, auf einmal gegeben. Das Hydroperoxyd war reines, säurefreies, von Merck bezogenes. Das Verhältniss der Substanzen war demnach:



Beim Eingießen entstand eine starke Gasentwickelung, und es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der rasch abgesaugt, einige Male mit eiskaltem, ausgekochtem und im Vacuum erkaltetem Wasser gewaschen, dann möglichst vollständig mit einem Spatel vom Filter entfernt und in ein Rundkölbchen gebracht wurde. Beim Uebergiessen des Niederschlages mit der doppelten Menge der nöthigen Schwefelsäure — 56 ccm von der Concentration 1:5 —, welche eiskalt und luftfrei war, konnte nicht die geringste Gasentwickelung bemerkt werden. Der Kolben wurde hierauf mit luftfreiem Wasser gefüllt, ein mit demselben Wasser gefülltes Gasleitungsrohr eingepasst, und so lange gekocht, bis in dem zum Auffangen dienenden Rohr keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war. Es wurden im Ganzen 3.75 ccm Gas erhalten, welche aus 0.35 ccm Kohlensäure, 0.95 ccm Sauerstoff und 2.45 ccm Stickstoff bestanden. Dieses Gas stammte offenbar aus dem Wasser der pneumatischen Wanne, da es die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft besitzt, und wir es leider unterlassen hatten, zum Auffangen des Gases luftfreies Wasser zu verwenden. Für den vorliegenden Fall ist dies aber ganz gleichgültig, da man nach Berthelot's Theorie 175 ccm Sauerstoff hätte erhalten müssen, während wir nur 1 ccm erhalten haben.

Dieser Versuch, welcher genau nach den Angaben von Berthelot und unter Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt worden ist, beweist auf das schlagendste, dass die langsame Gasentwickelung, welche der ersten stürmischen folgt, nicht auf einer allmählichen Zersetzung eines Silbersesquioxys beruht, und dass ein solcher Körper überhaupt nicht in dem Silberniederschlage enthalten ist. Wir müssen daher annehmen, dass bei den Beobachtungen Berthelot's Irrthümer vorgekommen sind.

Berthelot giebt nirgends an, dass seine Natronlauge kohlen-säurefrei gewesen, und ebenso scheint er den aufgefangenen Sauerstoff nie auf einen Kohlensäuregehalt geprüft zu haben. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass sein Silberoxyd Silbercarbonat enthalten hat. Da über das Verhalten des Letzteren gegenüber Hydroperoxyd nichts bekannt zu sein scheint, haben wir folgenden Versuch angestellt.

Versuch.

Wenn man Hydroperoxyd mit einer Lösung von Silbernitrat vermischt und Soda- oder Bicarbonat-Lösung hinzusetzt, so entsteht ein rein weisser Niederschlag von Silbercarbonat, der sich nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von schwarzen Flocken und unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt. Das Gas enthält gleich im ersten Moment neben Kohlensäure reichlich Sauerstoff, eine Erscheinung, die nicht sehr dafür spricht, dass sich, wie Berthelot annimmt, anfangs eine, wenn auch nur einen Moment beständige Verbindung Ag_2O_2 bildet. Der schwarze Niederschlag enthält Silbercarbonat, welches wahrscheinlich wegen oberflächlicher Versilberung der Einwirkung des Hydroperoxyds entzogen wird, und entwickelt daher bei der Behandlung mit einer Säure Kohlensäuregas.

Was Berthelot für ein Gemenge von metallischem Silber und Silbersesquioxid gehalten hat, war daher möglicher Weise ein Gemenge von Silber und Silbercarbonat, und musste dann mit Schwefelsäure ein Gas entwickeln. Hiermit steht allerdings im Widerspruch, dass Berthelot in seiner ersten Arbeit angibt, das Silbersesquioxid verliere beim Trocknen den überschüssigen Sauerstoff; wir vermögen hierfür keine Erklärung zu geben.

Indem wir nun zu der Besprechung des neuen Versuches von Berthelot übergehen, haben wir zunächst Einwendungen gegen die Behandlung des Filtrats zu machen. Er beabsichtigte, durch ein Experiment zu entscheiden, ob der Sauerstoff nach unserer Theorie in Form einer übersättigten Lösung vorhanden sei. Die Flüssigkeitsmenge betrug 40—50 ccm, das Volumen des in derselben gelösten Sauerstoffgases hätte nach unseren Versuchen etwa 15 ccm betragen müssen. Um zu sehen, ob dies richtig ist, filtrirte Berthelot die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und schloss aus dem Umstände, dass er nur 1 ccm Sauerstoff enthielt, auf die Unrichtigkeit unserer Theorie.

Er beachtete dabei nicht, dass durch Filtriren einer übersättigten Lösung eines in Wasser schwer löslichen Gases dieses so gut wie ganz in Freiheit gesetzt werden muss.

Den Niederschlag, der nach ihm 10 ccm Sauerstoff entwickeln sollte, füllte er mit dem Filter in ein Rohr ein. Er erhielt nur

5 ccm, unterliess aber trotzdem die Untersuchung, ob das Gas auch wirklich Sauerstoff und nicht etwa ein Gemenge von Kohlensäure und Luft gewesen ist. Die Kohlensäure konnte nach dem oben Gesagten von der Anwendung einer kohlensäurehaltigen Natronlauge herrühren und die Luft von den Poren und Falten des Filters herstammen.

Wir kommen daher schliesslich zu dem Resultat, dass es Berthelot weder in der jetzigen noch in den früheren Veröffentlichungen gelungen ist, einen stichhaltigen Beweis dafür beizubringen, dass bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd ein höheres Oxyd des Silbers entsteht, welchem die Eigenschaft zukommt, mit verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff zu entwickeln.

428. F. Mylius und R. Dietz: Uranylchlorid und Wasser.

[Mittheilung aus der Physikal.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 26. Juli 1901: vorgetr. i. d. Sitzung am 8. Juli von Hrn. F. Mylius.)

Die gelben Krystalle des Uranylchlorids, $\text{UO}_2 \text{Cl}_2$, von Péligot, welches man durch Glühen von Uranoxydul im Chlorstrom erhält, sind an der Luft zerfliesslich und in Wasser leicht löslich.

Zu der gleichen Lösung gelangt man durch Auflösen von gelber Uransäure H_2UO_4 in der äquivalenten Menge Salzsäure.

Bei dem Verdunsten trocknet die wässrige Lösung des Uranylchlorids nach Arfvedson zu einem amorphen, sehr zerfliesslichen Rückstand ein, nach Lecany bilden sich darin einige sehr zerfliessliche Nadeln, welche Lakmus kaum röthen, nach Klaproth gelb-grüne, an der Luft verwitternde, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, tafelförmige Krystalle¹⁾.

Es liegt hier offenbar eine hydratische Form des Uranylchlorids vor, dessen Zusammensetzung bis jetzt nicht näher bekannt ist.

Kürzlich hat Aloy²⁾ aus stark salzsaurer Lösung des Uranylchlorids durch Abkühlen auf -10° spiegelnde Krystalle von grosser Veränderlichkeit erhalten, für welche er die Zusammensetzung $\text{UO}_2 \text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fand. Da man auf die Vermuthung kommen könnte, das Aloy'sche Präparat sei mit den von Klaproth erhaltenen Krystallen identisch, so möchten wir einige Beobachtungen anführen, nach welchen diese Annahme unzulässig ist.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch II, 2, 404.

²⁾ Aloy, Bull. soc. chim. 1901, 154.