

402. J. D'Ans und O. Wedig: Ammonium-peroxyde.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 17. September 1913.)

Melikoff und Pissarjewski¹⁾ haben in einer Reihe kleinerer Mitteilungen gezeigt, daß das Ammoniak befähigt ist, mit H_2O_2 Verbindungen zu geben. Rein erhielten sie nur ein Ammoniumhydroperoxyd, $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}^2)$, während die erhaltenen wasserhaltigen Körper wohl Gemische gewesen sein dürften. Bei einer gelegentlichen Nachprüfung ihrer Angaben gelang uns auch die Darstellung des reinen Ammonium-peroxyds, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$. Das Ammoniak ist demnach befähigt, mit dem Hydroperoxyd die beiden einfachen Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ und $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ zu geben, die den beiden bekannten einfachsten Hydraten des Ammoniaks $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{OH}^3)$ analog zusammengesetzt sind.

Leitet man trocknes NH_3 in eine absolut-ätherische Lösung von reinem H_2O_2 (wir verwendeten etwa 98-prozentiges), die auf etwa -10° gekühlt ist, so scheiden sich schon nach kurzem Einleiten schöne klare Krystalle ab, die sich besonders am Einleitungsrohr und an den Glaswandungen festsetzen. Leitet man weiter Ammoniak ein, so schmelzen die Krystalle, und es bildet sich am Boden des Gefäßes eine schwere, ölige Schicht. Die ätherreiche Schicht enthält viel NH_3 und nur noch Spuren H_2O_2 .

Die erst sich bildenden Krystalle sind das $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$. Es wurde dargestellt durch kurzes Einleiten von NH_3 in die ätherische H_2O_2 -Lösung, gesammelt, mit gekühltem Äther gewaschen und im gekühlten Vakuumexsiccator über H_2SO_4 von Äther befreit.

Ber. NH_3 33.34, H_2O_2 66.66.

Gef. » 33.2, » 65.9.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung erst bei etwa $+14^\circ$ (Melikoff und Pissarjewski geben -20° an).

Die ölige Schicht, die sich bei längerem Einleiten von NH_3 bildet und eine Lösung von NH_3 in H_2O_2 und Äther ist, gefriert schwer bei etwa -40° . Der so erhaltene Krystallbrei wurde in einem besonders dazu konstruierten, geschlossenen, mit Äther-Kohlensäure-Schnee gekühlten Apparat mehrmals mit kaltem Äther gewaschen.

¹⁾ B. 30, 3146 [1897]; 31, 152—154, 446—448 [1898]. Z. a. Ch. 18, 89—97 [1898].

²⁾ Z. a. Ch. 18, 93 [1898].

³⁾ Fr. F. Rupert, Am. 31, 866—868; ebenda 32, 748—749. C. 1909, II, 963; ebenda 1910, II, 365. A. Smits und G. Postma, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Natk. Afd. 18, 94—97. C. 1910, I, 1217.

Eine ungewogene Menge der so gereinigten Krystalle wurde in einer gemessenen Menge n -H₂SO₄ gelöst. Aliquote Teile davon wurden mit 0.1- n . KMnO₄ resp. 0.1- n . NaOH titriert. Die Analyse ergab, daß gleiche Mengen Substanz verbrauchten:

14.4 ccm 0.1- n . KMnO₄ resp. 14.0 ccm 0.1- n . H₂SO₄,

ein andres Präparat

8.6 ccm 0.1- n . KMnO₄ resp. 8.3 ccm 0.1- n . H₂SO₄.

Diese Analysen beweisen, daß der so dargestellte Körper nichts andres als das gesuchte (NH₄)₂O₂ sein kann. Eine Wägung des Körpers zur Analyse war leider nicht durchführbar, weil seine NH₃-Tension zu groß ist. Das (NH₄)₂O₂ beginnt, sich schon sichtbar unter Gasentwicklung bei -10° zu zersetzen und schmilzt bei etwa -2° . Das (NH₄)₂O₂ löst sich offenbar unzersetzt ein wenig in Äther (verbraucht 2.7 ccm H₂SO₄ und 2.6 ccm KMnO₄). Verdunstet man den Waschäther, so erhält man Krystalle, die wieder (NH₄)₂O₂ sind (verbrauchten 17.0 ccm H₂SO₄ und 17.5 ccm KMnO₄).

Bei der Darstellung des (NH₄)₂O₂ ist es zweckmäßig, nicht zu lange NH₃ einzuleiten (man läßt einige Krystalle des NH₄O₂H ungelöst), das Krystallisieren und Auswaschen geht dann viel besser vonstatten. Leitet man das NH₃ in sehr kräftigem Strome in die ätherische H₂O₂-Lösung ein, so bildet sich sofort das Öl, ohne daß vorher das NH₄O₂H auskrystallisiert. Das (NH₄)₂O₂ und die ölige Schicht geben sehr leicht NH₃ ab und gehen bei geeigneten Versuchsbedingungen zunächst in das NH₄O₂H über. Bei einem Versuch waren aus der öligen Schicht beim Stehen über Nacht bei etwa $+2^{\circ}$ schöne Krystalle des NH₄O₂H auskrystallisiert. Nach dem Gesagten ist es verständlich, warum Melikoff und Pissarjewski aus der öligen Flüssigkeit stets das NH₄O₂H erhielten und das (NH₄)₂O₂ übersehen haben.

Zusammenfassung. 1. Es wurde gefunden, daß es zwei Ammoniumperoxyde gibt, das NH₄O₂H (Ammonium-hydroperoxyd) und das (NH₄)₂O₂ (Ammoniumperoxyd).

2. Die Methoden zu deren Darstellung und deren Existenzbedingungen wurden kurz angegeben.