

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, NH_4O_2H 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, $(NH_4)_2O_2$. Das Ammoniak ist demnach befähigt, mit dem Hydroperoxyd die beiden einfachen Verbindungen $(NH_4)_2O_2$ und NH_4O_2H zu geben, die den beiden bekannten einfachsten Hydraten des Ammoniaks $(NH_4)_2O$ und NH_4OH 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 NH_4O_2H . 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_4 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 - H_2SO_4 gelöst. Aliquote Teile davon wurden mit 0.1- n . $KMnO_4$ resp. 0.1- n . $NaOH$ titriert. Die Analyse ergab, daß gleiche Mengen Substanz verbrauchten:

14.4 ccm 0.1- n . $KMnO_4$ resp. 14.0 ccm 0.1- n . H_2SO_4 ,

ein andres Präparat

8.6 ccm 0.1- n . $KMnO_4$ resp. 8.3 ccm 0.1- n . H_2SO_4 .

Diese Analysen beweisen, daß der so dargestellte Körper nichts andres als das gesuchte $(NH_4)_2O_2$ sein kann. Eine Wägung des Körpers zur Analyse war leider nicht durchführbar, weil seine NH_3 -Tension zu groß ist. Das $(NH_4)_2O_2$ beginnt, sich schon sichtbar unter Gasentwicklung bei -10° zu zersetzen und schmilzt bei etwa -2° . Das $(NH_4)_2O_2$ löst sich offenbar unzersetzt ein wenig in Äther (verbraucht 2.7 ccm H_2SO_4 und 2.6 ccm $KMnO_4$). Verdunstet man den Waschäther, so erhält man Krystalle, die wieder $(NH_4)_2O_2$ sind (verbrauchten 17.0 ccm H_2SO_4 und 17.5 ccm $KMnO_4$).

Bei der Darstellung des $(NH_4)_2O_2$ ist es zweckmäßig, nicht zu lange NH_3 einzuleiten (man läßt einige Krystalle des NH_4O_2H ungelöst), das Krystallisieren und Auswaschen geht dann viel besser vonstatten. Leitet man das NH_3 in sehr kräftigem Strome in die ätherische H_2O_2 -Lösung ein, so bildet sich sofort das Öl, ohne daß vorher das NH_4O_2H auskristallisiert. Das $(NH_4)_2O_2$ und die ölige Schicht geben sehr leicht NH_3 ab und geben bei geeigneten Versuchsbedingungen zunächst in das NH_4O_2H über. Bei einem Versuch waren aus der öligen Schicht beim Stehen über Nacht bei etwa $+2^\circ$ schöne Krystalle des NH_4O_2H auskristallisiert. Nach dem Gesagten ist es verständlich, warum Melikoff und Pissarjewski aus der öligen Flüssigkeit stets das NH_4O_2H erhielten und das $(NH_4)_2O_2$ übersehen haben.

Zusammenfassung. 1. Es wurde gefunden, daß es zwei Ammonium-peroxyde gibt, das NH_4O_2H (Ammonium-hydroperoxyd) und das $(NH_4)_2O_2$ (Ammonium-peroxyd).

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