

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt unter lebhafter Sauerstoffentwicklung (gef. 10.83 und 11.24), ohne dass darüber geschichteter Aether bemerkenswerthe Bläuung zeigte. Die saure Lösung wird allmählich grünlich und nimmt dann auf Zusatz von Ammoniaküberschuss eine röthliche Färbung an. Wenn auch eine vollständige Sauerstoffbestimmung wegen der Reactionsfähigkeit von Hexamethylentetramin gegen Jod nicht durchgeführt wurde, so ist doch aus der Analyse und dem angegebenen Verhalten die Zugehörigkeit unserer Substanz zur Tetroxydreihe erwiesen.

506. K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier: Sauerstoffübertragung durch brennendes Kalium.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Im Laufe unserer Versuche zur Aufklärung der Perchromate mussten wir reines Kaliumperoxyd beschaffen und verbrannten zu diesem Zweck geschmolzenes Kalium im Luftströme, wobei sich herausstellte, dass fast alle zur Unterlage dienenden Materialien stark angegriffen und somit die Präparate verunreinigt wurden.

Platin und Gold gingen in grossen Mengen als Kalium-Platinat und -Aurat in die Schmelze, sodass selbst starke Blechrinnen fast momentan durchlöchert waren. Verhältnissmässig wenig angegriffen wurde reines Silber, was sich daraus erklären lässt, dass unter den Edelmetallen nur das Silber keine Säure zu bilden vermag. Intensive Oxydationswirkungen erlitten Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt, von denen die beiden Letztgenannten schön krystallisirte Verbindungen lieferten, die wir näher untersuchten.

Verbrennt man reines Kaliummetall auf reinem Nickel-Blech, so hinterbleibt nach dem Erkalten eine Mischung von gelbbraunem Kaliumperoxyd mit laugen, schwarzen, dünnen Prismen. Man trennt diese Masse von der Unterlage durch Biegen des Bleches und trägt in Eiswasser ein, wobei das Kaliumperoxyd in Sauerstoff und Aetzkali zerfällt und ein schwarzes Krystallpulver niedersinkt. Nach völligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd besteht das Product aus rabenschwarzen, langgestreckten, gerieften Prismen von hellem, metallischem Glanz ohne amorphe Beimengung. Die qualitative Analyse liess nur Nickel, Sauerstoff und Wasserstoff erkennen.

0.1113 g Sbst.: 0.0826 g NiO. — 0.1113 g Sbst.: 0.0287 g Gewichtsabnahme beim Glühen. — 0.1588 g Sbst.: 12.72 mg Sauerstoff über Nickeloxyd. — 0.1648 g Sbst.: 12.76 mg Sauerstoff über Nickeloxyd. — 0.2847 g Sbst.: 0.0511 g H₂O nach dem Glühen im Chlorcalciumrohr gewogen.

Ni₂O₃ H₄. Ber. Ni 58.29, H 1.98, O 7.96, O + H₂O 25.87.
Gef. » 58.32, » 1.99, » 8.01, 7.74, » 25.79.

Zur Bestimmung des über die Zusammensetzung des Nickeloxys hinausgehenden Sauerstoffgehaltes wurde nach bekannter gasometrischer Methode im Anhängeläschchen die Substanz durch 15-procentige Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zersetzt, der entwickelte gasförmige Sauerstoff gemessen und der Rückstand nach Zusatz von Jodkalium austitriert. Aus beiden Werthen ergibt sich dann als Summe der verfügbare Sauerstoff. Beim Eintragen der Substanz in Jodkalium-Salzsäure wurde nur wenig gasförmiger Sauerstoff frei, der zusammen mit dem aus der Jodabscheidung berechneten Quantum 8.09 pCt. ergab.

Wie zu erwarten, wirkt dieses Nickeloxyd auf organische Materien stark oxydirend, führt z. B. Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure in Aldehyd über und wird durch Cellulose reducirt, weshalb man das Präparat nicht auf Papierfiltern sammeln kann, ohne Verminderung des Sauerstoffgehaltes. Ein solcher tritt auch ein, wenn man bei der Darstellung versäumt, das Product alsbald von dem Nickelblech zu trennen. Uebergiesst man die Krystalle mit einer reinen, 2-procentigen Hydroperoxydlösung, so erfolgt lebhaftere, katalytische Sauerstoffentwicklung ohne bemerkenswerthe Veränderung der Ersteren.

Hinsichtlich der Constitution dieses Oxydes läge an sich die Annahme eines wasserhaltigen Nickelsesquioxides, Ni₂O₃ + 2 H₂O, mit 3-werthigem Nickel am nächsten. Da aber J. Bellucci und E. Clavari¹⁾ kürzlich zeigten, dass nur ein höheres Oxyd des Nickels, nämlich NiO₂, existirt und dass dreiwerthiges Nickel nicht auftritt, so wird man unsere Verbindung als Nickel-nickelit, NiO₂.NiO + 2 H₂O, auffassen. Der Wassergehalt ist insofern charakteristisch, als er auch nach langem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd nur um ca. 3 pCt. abnimmt.

Sein Vorhandensein lässt darauf schliessen, dass in der Schmelze vor dem Behandeln mit Wasser ein Kaliumsalz enthalten ist, bei dessen Hydrolyse Kaliumoxyd durch Wasser ersetzt wird.

Die primäre Bildung eines Alkalinickelites erscheint zunächst sehr wahrscheinlich auf Grund der Arbeiten von E. Dufau, der bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens ein Baryumnickelit²⁾ erhalten hat.

¹⁾ Atti Reale Accad. [5] 14, II, 234.

²⁾ Ann. chim. phys. [7] 12, 257.

Schliesslich gelang uns auch der experimentelle Nachweis, indem wir die vom Nickelblech getrennte Schmelze auf wiederholt erneuerter Unterlage von porösem Thon über Kalilauge vom Kaliumperoxyd befreiten. Als unter dem Mikroskop an den glänzend schwarzen Prismen keine Beimengung mehr zu erkennen war, stellten wir an dem sehr hygroskopischen Präparat das Verhältniss $\text{Ni}:\text{K}:\text{O}_2 = 1:0.98:1.03$ fest.

Daraus folgt für das Primärproduct die Analysenformel NiO_2K , die wir im Hinblick auf die vorerwähnten Arbeiten von Bellucci und Clavari zu Gunsten der Annahme von vierwerthigem Nickel verdoppeln müssen, zu $\text{Ni}_2\text{O}_4\text{K}_2$ oder $\text{NiO}_2 \cdot \text{NiO} \cdot \text{K}_2\text{O}$.

Somit stellt sich der Bildungsvorgang einfach dar als eine directe Vereinigung von Kaliumperoxyd mit 2 Atomen Nickel, d. h. allgemeiner ausgedrückt, als ein Fall der Sauerstoffübertragung von dem autoxydablen Kalium auf das als Acceptor dienende Nickel. Demgemäss kann man bei dieser Reaction weder das Nickel durch Nickeloxyd, noch das Kaliumperoxyd K_2O_4 durch Natriumperoxyd¹⁾ Na_2O_2 ersetzen. In beiden Fällen erhielten wir nur völlig amorphe Producte mit viel geringerem Sauerstoffgehalt.

Lässt man unser Kaliumnickelonickelit wochenlang in der feuchten Atmosphäre über Kalilauge verweilen, so sinkt das Verhältniss $\text{Ni}:\text{K}$ auf $1:0.46$ herab, und bei directer Einwirkung von Wasser wird alles Kaliumoxyd entzogen, indem an Stelle von $1 \text{ K}_2\text{O}$ glatt $2 \text{ H}_2\text{O}$ -Moleküle treten, was ohne Zerstörung der Krystalle geschieht, weil die auswechselnden Moleküle nahe gleiche Molvolumina besitzen: $\text{K}_2\text{O} = 35$ und $2 \text{ H}_2\text{O} = 39$.

Unter wesentlich anderen Bedingungen erhielten wir ein krystalisirtes Kobalto-kobaltit, $\text{CoO} \cdot 2\text{CoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durch Eintragen von Kobaltoxydul in geschmolzenes Kaliumperoxyd. Nach völligem Auswaschen mit Wasser wurden die Krystalle durch mehrstündiges Digeriren mit 10 procentiger Schwefelsäure in der Kälte von schwarzem, amorphem Schlamm befreit und nach abermaligem Auswaschen mit Wasser im Vacuum über Phosphorperoxyd völlig getrocknet. Das Product bestand aus einheitlichen sechseitigen, stark glänzenden Täfelchen, die hie und da rosettenartige Verwachsungen bildeten.

Zur Analyse wurde das Kobalt, in Salzsäure gelöst, unter Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolytisch abgeschieden. Der Sauerstoff konnte durch Jodkalium-Salzsäure ohne Verlust bestimmt werden.

0.1996 g Sbst.: 0.1218 g Co; 0.1900 g Sbst.: 0.1156 g Co. — 0.1437 g Sbst. beim Glühen: 0.0164 g H_2O ; 0.0884 g Sbst. beim Glühen: 0.0121 g

¹⁾ Siehe auch W. L. Dudley, Americ. chem. Journ. 28, 59 [1902].

H₂O. — 0.1383 g Sbst.: 18.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S₂O₃-Lösung: 0.1412 g Sbst.:
19.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S₂O₃-Lösung.

Co O. 2 Co O₂ . 2 H₂O. Ber. Co 60.41, H 1.36, O 10.92.
Gef. » 61.02, 60.84, » 1.26, 1.52, » 10.93, 10.76.

Bei 110° trat keine Gewichtsabnahme ein, während bei heller Gluth 15.60 Gewichtsprocente an Sauerstoff + Wasser entwichen, was dem Uebergang in Co₃O₄ ziemlich genau entspricht (berechnet 17.7 pCt.).

Gemäss der bedeutenden Fähigkeit des Kobalts, höhere Oxyde zu bilden, ist diese Verbindung weit beständiger als das vorerwähnte Nickelonickelit. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte nicht an, und selbst concentrirte Säure wirkt erst in der Hitze unter Sauerstoffentwicklung. Starke Salzsäure dagegen macht alsbald Chlor frei.

507. K. A. Hofmann und E. Seiler: Verbindungen von Quecksilberchlorid und Alkoholen mit Dicyclopentadiën.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Wie K. A. Hofmann und Julius Sand¹⁾ gefunden haben, lagern sich Quecksilbersalze an Aethylendoppelbindungen an und liefern dann secundär unter Abspaltung von Säure substituirte Aethene, z. B. XHg.CH:CH₂, oder durch hydrolytische Lostrennung des primär an Kohlenstoff getretenen Säurerestes die Abkömmlinge von Alkoholen und Aethern, z. B. XHg.CH₂.CH₂.OH resp. XHg.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.HgX.

Eigenthümliche Fälle solcher Aetherbildungen beobachteten wir kürzlich bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf alkoholische Lösungen von Dicyclopentadiën. Je nach der Natur des Alkohols entstanden verschiedene Producte, deren genauere Untersuchung ergab, dass mit dem Eintritt der Chlorquecksilbergruppe in das Dicyclopentadiën auch die Anlagerung von Alkoxyll erfolgt war. Isolirt wurden die Verbindungen mit Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol.

Das einfache Cyclopentadiën reagirt zwar, wie J. Thiele²⁾ schon kurz bemerkte, sehr prompt gegen Quecksilberchlorid, aber der so entstehende, undeutlich krystalline Niederschlag ist in allen uns bekannten Flüssigkeiten unlöslich und kann demnach als ein hochmolekulares Polymerisationsproduct angesehen werden. Wir begnügten uns damit, die Analysenformel (cf. Thiele loc. cit.) C₅H₄(HgCl)₂ festzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1340 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 71 [1901].