

Untersuchungen im elektrischen Druckofen.

II. Strontiumperoxyd aus Strontiumoxyd und Sauerstoff.

Von

FRANZ FISCHER und HANS PLOETZE.

Die Darstellung von Bariumperoxyd durch Erhitzen von Bariumoxyd im Luftstrom ist ein bekanntes chemisches Verfahren; auch wissenschaftlich ist die Reaktion genau untersucht. Unter anderen hat LE CHATELIER¹ die Dissoziationsspannung des Sauerstoffs für die verschiedenen Temperaturen beim Bariumperoxyd ermittelt. Wir geben die Tabelle hier wieder.

Spannung in mm	bei Temperatur	Spannung in mm	bei Temperatur
20	525°	260	735°
25	555°	340	750°
65	650°	510	775°
80	670°	620	785°
210	720°	670	790°

Bei ca. 700° erreicht die Sauerstofftension des Bariumoxyds den Sauerstoffpartialdruck der Luft, ca. 150 mm Hg, $\frac{1}{5}$ Atmosphäre. Bei ca. 800° würde die Zersetzung des BaO_2 in einer Sauerstoffatmosphäre vor sich gehen, da bei dieser Temperatur die Sauerstofftension 760 mm erreicht. Man ersieht hieraus, daß Bildungstemperatur und Zersetzungstemperatur des BaO_2 bei gewöhnlichem Luftdruck sehr günstig liegen, so daß eine direkte Synthese möglich ist.

Wie gestalten sich die Verhältnisse nun beim Strontiumoxyd und Calciumoxyd? Beide nehmen beim Glühen im Sauerstoffstrom von 1 Atmosphäre keinen Sauerstoff auf. Zwar will STRUVE² durch Erhitzen der Karbonate minimale Mengen von Peroxyd erhalten haben. Doch gelang es uns nicht, durch Erhitzen von reinem SrCO_3 in einem kleinen Heraeustiegelofen und Darüberleiten von Sauerstoff eine Spur von SrO_2 zu erhalten.

SrO_2 und CaO_2 sind bis jetzt nur auf nassem Wege erhalten worden. Beim Zusammenbringen der wässerigen Hydroxydlösungen

¹ LE CHATELIER, *Compt. rend.* **115** (1892), 654.

² STRUVE, *Ann. d. Chem.* **11**, 22.

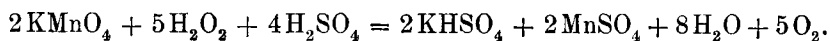
mit Wasserstoffperoxyd fallen die Peroxydhydrate $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ aus, die bei ca. 100° ihr Wasser abgeben und die wasserfreien Peroxyde zurücklassen. SrO_2 schmilzt nach den Angaben der Literatur bei Rotglut und gibt bei höherer Temperatur Sauerstoff ab. CaO_2 schmilzt nicht bei Rotglut, zersetzt sich aber schon bei dieser Temperatur. Die Sauerstofftensionskurven beider Peroxyde sind nicht bekannt. Doch kann man vermuten, daß bei der Temperatur, bei der die Bildungsgeschwindigkeit genügend wäre, ihre Dissoziationsspannung größer als eine Atmosphäre ist. Anderenfalls wäre nicht einzusehen, weshalb sie sich nicht in einer dem BaO_2 analogen Weise unter gewöhnlichem Luftdruck bilden sollten. Hoher Sauerstoffdruck ließ also eine direkte thermische Bildung der Peroxyde möglich erscheinen.

Synthese des Strontiumperoxyds.

Drei Porzellanschiffchen wurden mit SrO beschickt, das aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ durch starkes Glühen an der Luft gewonnen war. Sie wurden hintereinander in das Porzellanrohr des Druckofens geschoben, so daß das erste die geschützte Lötstelle des Thermoelementes berührte, das zweite an das erste stieß und das dritte an das zweite. Auf diese Weise befand sich in jedem Teile des Reaktionsraumes, beim Erhitzen immer einer bestimmten Temperaturzone entsprechend, etwas Substanz. Diese wurde nun 45 Minuten lang einer Einwirkung von 100 Atmosphären Sauerstoffdruck bei einer Erhöhung der Temperatur auf 800° an der heißesten Stelle ausgesetzt. Das Thermoelement zeigte 620° . Nach dem Abkühlen und Abblasen des Sauerstoffs wurden die Schiffchen vorsichtig herausgezogen und in derselben Reihenfolge wie im Ofen aufgestellt. Alsdann wurden sie von dem ersten, das die Lötstelle des Thermoelementes berührte, anfangend nacheinander auf Peroxydbildung untersucht. Zu diesem Zwecke gelangte die empfindliche Reaktion auf Wasserstoffperoxyd mit Titansäure zur Anwendung. Die zu untersuchende Substanz wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dabei gut mit Wasser gekühlt; alsdann wurde Titansäurelösung hinzugefügt und auf Gelbfärbung beobachtet. Der ganze Inhalt jedes Schiffchens wurde auf diese Weise behandelt. Für das Schiffchen in der heißesten Zone ergab sich keine Reaktion auf Wasserstoffperoxyd. Das zweite, mittlere, dagegen zeigte schwache, das dritte starke Wasserstoffperoxydreaktion. Es geht hieraus hervor, daß das letzte Schiffchen unter den für Peroxydbildung relativ günstigsten

Bedingungen während des Versuches gestanden hatte. Die Temperatur der heißesten Stelle hätte also bedeutend niedriger sein können. Als zweiter Versuch wurde Strontiumoxyd eine Stunde lang unter 104 Atmosphären Sauerstoffdruck bei einer Temperatur von 290° an der heißesten Stelle (Thermoel. 200°) im Druckofen behandelt. Es erfolgte keine Bildung von SrO_2 . Alsdann wurde in einem dritten Versuche SrO einem Druck von 104 Atmosphären Sauerstoff bei einer Temperatur¹ von 530° (Thermoel. 400°) eine Stunde lang ausgesetzt. Die Substanz befand sich in zwei hintereinander gestellten, in je 10 Fächer geteilten Porzellanschiffchen. Fach 1 berührte das Thermoelement, Fach 20 befand sich in verhältnismäßig kalter Zone. Das Resultat war folgendes: In Fach 2 bis 10 war die Substanz gesintert, Fach 1—10 ergab eine starke Reaktion auf Wasserstoffperoxyd, Fach 11—14 zeigte deutliche Titanreaktion, Fach 15 schwache und Fach 18—20 keine Reaktion. Die Sinterung kann als äußerer Beweis der Bildung von Strontiumperoxyd gelten, da nach der Literatur, SrO_2 bei Rotglut schon schmilzt, SrO aber noch nicht.

Um die Sinterung zu vermeiden, wurde beim nächsten Versuche die Temperatur um 100° niedriger genommen. Es wurde Strontiumoxyd unter 98 Atmosphären Sauerstoffdruck bei 410° (Thermoel. 300°) $1\frac{1}{2}$ Stunden lang erhitzt. Diese Temperatur erwies sich als die günstigste. Unmittelbar am Thermoelement zeigte die Substanz nach dem Versuche schwache Peroxydreaktion, an der heißesten Stelle starke, und zwar in einer Ausdehnung von ca. 8 cm; von da ab wurde die Reaktion wieder schwächer bis zu dem Teile, wo keine Reaktion mehr erfolgte. Von zwei Proben der heißesten Zone wurden die Ausbeuten durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt nach der Gleichung:



Die erste Probe ergab 15% SrO_2 -Gehalt der abgewogenen Substanz; die zweite besaß 16% SrO_2 -Gehalt.

Als letzter Versuch in dieser Reihe wurde Strontiumoxyd, das durch Glühen von Strontiumhydroxyd hergestellt war, unter 76 Atmosphären Sauerstoffdruck einer Temperatur von ca. 520° (Thermoelement 390°) $1\frac{1}{2}$ Stunde lang ausgesetzt. Das Ergebnis ließ ebenfalls starke Peroxydbildung erkennen. Die stärksten Reaktionen

¹ Die Temperaturangaben ohne weitere Bezeichnung beziehen sich von jetzt ab stets auf die heißeste Stelle des Druckofens.

erfolgten bei den Proben, die ca. 9 cm vom Thermoelement entfernt waren.

Bemerkenswert ist, daß bei sämtlichen Versuchen die Substanz, die auf Titansulfat mit Gelbfärbung reagierte, einen grauen Schimmer besaß. Man konnte so rein äußerlich die Reaktionszone deutlich erkennen.

Die angestellten experimentellen Untersuchungen zeigen die Möglichkeit der direkten Synthese von SrO_2 aus SrO und O auf thermischem Wege entsprechend der theoretischen Anschauungen unter Verwendung eines hohen Sauerstoffdruckes. Der letzte Versuch zeigt die Möglichkeit der Bildung schon bei 76 Atmosphären Sauerstoff. Die günstigste Bildungstemperatur unter den angewandten Druckverhältnissen scheint ca. 400° zu sein.

Versuche zur thermischen Darstellung von CaO_2 .

Nachdem die Synthese des Strontiumperoxyds im Druckofen geglückt war, wurde versucht, Calciumperoxyd auf ähnliche Weise zu erhalten. Doch scheinen die Reaktionsbedingungen für diese Synthese mit dem konstruierten Druckofen nicht verwirklicht werden zu können. Folgende Versuche wurden zunächst angestellt: CaO , dargestellt durch Glühen sowohl von Nitrat als auch von Hydrat, wurde erstens unter einem Sauerstoffdruck von 104 Atmosphären einer Temperatur von 410° (Thermoel. 300°) $1\frac{3}{4}$ Stunde lang ausgesetzt, zweitens unter 107 Atmosphären einer Temperatur von 530° (Thermoel. 400°) 1 Stunde lang, drittens unter 102 Atmosphären einer Temperatur von 770° (Thermoel. 600°) 1 Stunde lang. Die genaue Untersuchung der einzelnen Substanzproben ergab in keinem Falle eine auf Peroxydbildung hinweisende Reaktion. Es geht hieraus hervor, daß bei der Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit für unsere experimentellen Untersuchungen groß genug ist, um eine Peroxydbildung nach angemessener Zeit erkennen zu können, die Sauerstofftension des CaO_2 größer sein muß als 100 Atmosphären. Immerhin wäre es denkbar, bei 100 Atmosphären durch Katalysatoren die Synthese zu ermöglichen. Aus dieser Erwägung heraus wurden Versuche angestellt, zunächst bei gewöhnlichem Druck, dann unter 100 Atmosphären Sauerstoffdruck. Dem Calciumoxyd wurden kleine Mengen verschiedener Stoffe innigst beigemischt, und jedes Gemenge vor der Behandlung mit Sauerstoff über dem Gebläse im Platintiegel bis zur Sinterung erhitzt. Als Katalysatoren wurden verwendet: Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Ka-

liumhydroxyd, Natriumsulfat, Ceroxyd, Eisen. Die Versuche hatten sämtlich ein negatives Resultat. Versuche zur Katalyse mit Calciumhalogenverbindungen sind von anderer Seite in Angriff genommen worden.

Da STRUVE, wie oben bemerkt, Spuren von CaO_2 durch Erhitzen von CaCO_3 bekommen haben will, so wurde auch dieser Körper einer Behandlung im Druckofen unterzogen. Die von LE CHATELIER¹ gemessenen Dissoziationsspannungen der Kohlensäure im CaCO_3 sind folgende:

547°	27 mm Hg	745°	289 mm Hg
610°	46 „ Hg	810°	678 „ Hg
625°	56 „ Hg	812°	753 „ Hg
740°	255 „ Hg	865°	1333 „ Hg

Calciumkarbonat wurde unter 100 Atmosphären Sauerstoffdruck einer Temperatur von 540° (Thermoel. 410°) 3 Stunden lang ausgesetzt. In einem zweiten Versuche wurde dem kohlensauren Kalk fein vertheiltes Eisen als Katalysator beigemischt und die Temperatur auf 690° (Thermoel. 530°) erhöht. Doch zeigte die Substanz nach den Versuchen an keiner Stelle des Temperaturintervalles eine Titanreaktion.

Die vorliegenden Untersuchungen haben also ergeben, daß man im elektrischen Druckofen Strontiumperoxyd aus Strontiumoxyd herstellen kann, nicht aber Calciumperoxyd aus Calciumoxyd, und voraussichtlich ist der letztere Umstand so zu erklären, daß bei der zur Reaktion notwendigen Temperatur der Dissoziationsdruck des Calciumperoxyds schon größer ist als die von uns anwendbaren 100 Atmosphären. Trotzdem läßt sich die Darstellung von Calciumperoxyd durch Verwendung geeigneter Katalysatoren sehr wahrscheinlich erreichen, vielleicht ähnlich wie bei dem sogenannten POLZENIUSschen Gemisch, wo man die Stickstoffaufnahme des Calciumkarbids durch Zusatz von 10% Calciumchlorid beschleunigt. Wir haben diese naheliegenden Versuche jedoch nicht mehr ausgeführt, weil von anderer Seite diesbezügliche Versuche bereits im Gange sind (Herr BERGIUS in Hannover), und weil wir mittlerweile noch einige Dinge gefunden hatten, die uns mehr interessierten. Darüber berichten wir in der nächsten Arbeit.

¹ LE CHATELIER, *Compt. rend.* **102** (1886), 1243.

Charlottenburg, Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule, im Februar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.