

510. A. Bach: Ueber höhere Wasserstoffsperoxyde.

(Eingegangen am 29. October.)

Meine unter obigem Titel in diesen Berichten¹⁾ veröffentlichte Mittheilung rief seitens des Hrn. Armstrong²⁾ und der HHrn. Baeyer und Villiger³⁾ kritische Bemerkungen hervor, die darthun sollen, dass die Existenz höherer Hydroperoxyde⁴⁾ durch meine Versuche nicht bewiesen sei.

Es sei mir gestattet, hier diese Bemerkungen kurz zu besprechen und zugleich Versuche mitzutheilen, die einen weiteren Beweis für meine Ansicht liefern.

Armstrong behauptet, dass die von mir untersuchte Caro'sche Säure ein Gemisch von Perschwefelsäure und Hydroperoxyd gewesen sei. Beim Titriren mit Permanganat soll mit Letzterem nur das Hydroperoxyd in bekannter Weise reagirt haben, während die Perschwefelsäure eine katalytische Zersetzung erlitten und den von mir beobachteten Sauerstoffüberschuss geliefert haben soll. Um die Ergebnisse meiner Versuche mit Hydroperoxydlösungen, die aus Natriumdioxyd und Kaliumtetroxyd mittels Normalschwefelsäure bereitet waren, zu erklären, stellt Armstrong die Hypothese auf, dass auch hier Perschwefelsäure — durch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Normalschwefelsäure — entstanden gewesen sei.

Der meinen Versuch mit der Caro'schen Säure betreffende Einwand deckt sich mit der Baeyer-Villiger'schen Kritik, welche weiter unten discutirt wird. Was aber die Versuche mit Hydroperoxydlösungen aus Natriumdioxyd und Kaliumtetroxyd betrifft, so fällt mir auf, dass Armstrong meine Controllversuche mit Hydroperoxyd und Normalschwefelsäure ganz aussér Acht gelassen hat.

Ich habe diese Versuche angestellt, um die Zuverlässigkeit meiner Methode zu prüfen, und dabei gefunden, dass mit Normalschwefelsäure verdünnte Hydroperoxydlösungen mit Permanganat Sauerstoffmengen liefern, die den theoretischen nahe stehen, aber stets geringer sind. In keinem einzigen Falle hat die entwickelte Sauerstoffmenge die theoretische erreicht, und noch weniger, übertraffen.

Wäre die Armstrong'sche Behauptung richtig, so hätte ich bei den Controllversuchen denselben Sauerstoffüberschuss, wie bei denje-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1506. ²⁾ Proceedings Chem. Soc. 1900. August.

³⁾ Diese Berichte 33, 2491.

⁴⁾ Ich schliesse mich der von Baeyer und Villiger (diese Berichte 33, 2479) vorgeschlagenen, sehr zweckmässigen Nomenclatur der Peroxyde an.

nigen mit Hydroperoxydlösungen aus Kaliumtetroxyd finden müssen¹⁾. In letzterem Falle konnte eine Bildung von Perschwefelsäure um so weniger stattfinden, als, in Folge der Neutralisation eines Antheils der Schwefelsäure durch die Base, die Säurelösung noch verdünnter war als bei den Controllversuchen.

Baeyer und Villiger erheben gegen meine Versuche mit der Caro'schen Säure denselben Einwand wie Armstrong, d. h., dass ich mit einem Gemisch von Caro'scher Säure (Sulfomonopersäure) und Hydroperoxyd zu thun hatte. Der von mir beim Titiren mit Permanganat gefundene Sauerstoffüberschuss soll nicht auf einer glatten chemischen Reaction, sondern auf einem katalytischen Zerfall der Caro'schen Säure beruhen. Durch einen besonderen Versuch haben Baeyer und Villiger festgestellt, dass, je nach den Versuchsbedingungen, mit der Caro'schen Säure nicht nur das 2-fache, sondern auch das 2.6-, 3.5- und 4.6-fache des theoretischen Sauerstoffvolums erhalten werden kann.

Dieser Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

Zu je 10 ccm einer angesäuerten Permanganatlösung, die mit Hydroperoxyd genau 10 ccm Sauerstoff entwickeln würde, wurden verschiedene, aber stets überschüssige Mengen Caro'scher Säure zugesetzt (Caro'sche Säure: $\text{KMnO}_4 = 4:1; 10:1; 4:1; 6:1$), die Gemische bei verschiedenen Temperaturen in Bewegung erhalten und der entweichende Sauerstoff aufgefangen. Dabei wurden 26.11 ccm bei 0°, 35.61 ccm bei 18° und 46.35 ccm Sauerstoff bei 34°, anstatt der theoretischen 10 ccm, entwickelt.

Die Reaction war in 15–20 Minuten vollendet.

Der Schluss, welchen Baeyer und Villiger aus diesem Versuch gegen meine Ansicht ziehen, wäre unanfechtbar, wenn die Caro'sche Säure Permanganat nicht reducirte. In der That wäre es dann klar, dass bei meinem Versuch mit der aus Hydroperoxyd und concentrirter Schwefelsäure dargestellten Caro'schen Säure die permanganatreducirende Substanz einfach Hydroperoxyd war, während der von mir gefundene Sauerstoffüberschuss einem katalytischen Zerfall der Persäure zuzuschreiben war. Da aber die Caro'sche Säure Permanganat, wenn auch nicht allzu schnell, reducirt, kann der Baeyer-Villiger'sche Versuch auch in der Weise gedeutet werden, dass ein Antheil der Caro'schen Säure mit dem Permanganat, und zwar entsprechend meiner Ansicht, reagirt und das 2-fache Sauerstoffvolum (20 ccm) abgegeben hat, während die im Ueberschuss angewendete Caro'sche Säure unter dem Ein-

¹⁾ In meine erste Mittheilung hat sich ein Druckfehler eingeschlichen: die Hydroperoxydlösungen wurden aus Kaliumtetroxyd, und nicht aus »Kaliumtetroxydlösung«, bei 0°, und nicht bei »70«, dargestellt.

flusse des Manganosulfats noch weitere Sauerstoffmengen entwickelt hat. Desgleichen konnten bei meinem oben erwähnten Versuch die Caro'sche Säure und das Hydroperoxyd gleichzeitig das Permanganat reduciren, und wenn ich dabei nur das 1.7- anstatt das 2-fache des theoretischen Sauerstoffvolums erhielt, so konnte dieses sich dadurch erklären, dass die Anwesenheit des Hydroperoxyds die relative Sauerstoffmenge herabgedrückt hatte.

Um meine Ansicht zu widerlegen, hätten Baeyer und Villiger beweisen müssen, dass die Caro'sche Säure, mit der genau erforderlichen Permanganatmenge versetzt (Caro'sche Säure: $\text{KMnO}_4 = 1:1$), nur das einfach theoretische Sauerstoffvolum abgiebt. Auch dann aber könnte noch nicht die Frage als völlig erledigt betrachtet werden. Denn Baeyer und Villiger arbeiteten stets mit der verdünnten Caro'schen Säure, während ich das unverdünnte Product direct titirte. Nun verhält sich, wie aus Folgendem ersichtlich wird, die Caro'sche Säure gegen Permanganat verschieden, je nachdem sie verdünnt oder unverdünnt ist:

In ihrer Abhandlung über Benzoylwasserstoffsperoxyd sagen Baeyer und Villiger¹⁾, dass die Caro'sche Säure ohne jede Einwirkung auf Permanganat ist.

Als ich die aus Persulfat und concentrirter Schwefelsäure dargestellte, unverdünnte Caro'sche Säure mit Permanganatlösung versetzte, beobachtete ich eine sehr energische Reduction der Letzteren. Ich erklärte zuerst diese Erscheinung durch die Annahme, dass, in Folge der beträchtlichen Temperaturerhöhung, eine Hydrolyse der Persäure zu Hydroperoxyd und Schwefelsäure dabei stattfindet und dass Ersteres mit Permanganat, wie gewöhnlich, reagirt. Es zeigte sich aber bald, dass auch trocknes Permanganat von der unverdünnten Caro'schen Säure — unter vorübergehender Bildung einer grünen Lösung — ebenso rasch wie Permanganatlösung reducirt wird.

Das grüne Product konnte nur Permangansäureanhydrid sein, und es schien mir wünschenswerth, diese Reaction näher zu verfolgen und womöglich dieselbe zu quantitativen Versuchen zu verwerthen.

Ich habe gefunden, dass aus trockenem Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure bereitetes Permangansäureanhydrid mit unverdünnter Caro'scher Säure fast augenblicklich unter gegenseitiger Zersetzung und Sauerstoffentwicklung reagirt und die Titration der beiden Flüssigkeiten in sehr bequemer Weise ausgeführt werden kann.

Die für quantitative Versuche angewendeten Lösungen wurden folgendermaassen dargestellt:

¹⁾ Diese Berichte 33, 1569.

1 g reinstes, fein gepulvertes Kaliumpermanganat wurde in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 100 ccm reiner Schwefelsäure ($d = 1.84$) übergossen, über Nacht stehen gelassen und nach einmaligem Umschütteln die tief olivengrüne Flüssigkeit in eine mit Chlorcalciumrohr verschliessbare Burette gefüllt. Zur Feststellung des Titers wurde die Flüssigkeit mit Mohr'schem Salz bis zur bleibenden Rothfärbung titirt.

Die in dieser Weise vorbereitete und aufbewahrte Flüssigkeit ist ziemlich beständig. Sie giebt keinen Sauerstoff ab und ihr Titer bleibt tagelang unverändert¹⁾.

Die Caro'sche Säure wurde bereitet, indem 8 g Persulfat mit 20 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure verrieben wurden. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde ebenfalls in einer mit Chlorcalciumrohr versehenen Burette aufbewahrt.

Beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten wird jeder Tropfen der Permanganlösung unter Sauerstoffentwicklung rasch entfärbt. Der letzte Tropfen ruft eine schnell vorübergehende braungelbe Färbung hervor, und die Flüssigkeit färbt sich schliesslich rosa- bis blau-violet.

Der Endpunkt ist ebenso scharf wahrnehmbar, wie beim Titiren mit Permanganat. Bei genügend raschem Zusatz der Permanganlösung kann die Titration in etwa 30 Secunden ausgeführt werden. Es findet dabei keine nennenswerthe Temperaturerhöhung statt.

Da unter den angegebenen Versuchsbedingungen von einer Hydrolyse keine Rede sein kann, so muss angenommen werden, dass die Reduction des Permangananhydrids von der Caro'schen Säure selbst bewirkt wird.

Nun wurden beide Flüssigkeiten in dem früher²⁾ beschriebenen Apparat gegen einander titirt und der entwickelte Sauerstoff gemessen. In mehr als 50 Versuchen wurden stets Sauerstoffmengen gefunden, die das 1.3—1.5-fache des theoretischen Volums betragen, welches die verbrauchte Permangananhydridmenge mit Hydroperoxyd entwickeln würde.

Es scheint mir nutzlos, diese Versuche eingehender zu beschreiben. Es sei mir aber gestattet, hier eine Versuchsreihe anzuführen, die behufs Ermittlung des Schicksals des activen Sauerstoffs

¹⁾ Der angegebenen Explosivität des Permangananhydrids wegen, verfuhr ich zuerst unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln. Ich fand aber, dass bei Einhaltung der oben angeführten Bedingungen die Permangananhydridlösung völlig ungefährlich ist. Ich habe etwa 1 L dieser Lösung zu verschiedenen Versuchen verbraucht, ohne dass dabei ein einziger Unfall vorgekommen ist.

²⁾ Diese Berichte 33, 1507.

des Persulfats bei der Bereitung der Caro'schen Säure angestellt worden ist.

Bei diesen Versuchen fand ich es zweckmässig, die Caro'sche Säure in dem Zersetzungsgefässe des Apparates selbst zu bereiten, da dabei viel schärfer gearbeitet werden kann, als bei dem Entnehmen des Reagens aus der Burette.

0.4 g fein gepulvertes Persulfat wurden genau abgewogen, im Zersetzungsgefässe mit 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen, das Gefäss mit dem Apparat verbunden und während 10—15 Minuten unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach Einstellung des Niveaus wurde rasch mit der Permanganlösung titrirt, tüchtig geschüttelt und nach nochmaliger Einstellung des Niveaus das Sauerstoffvolum abgelesen. Die ganze Operation dauert kaum 1—2 Minuten. Wird nach dem Eintreten der Violetfärbung länger geschüttelt, so erfolgt keine nennenswerthe Volumvermehrung des Sauerstoffs.

Der Gehalt des Persulfats an activem Sauerstoff wurde durch Titration mit einer heissen Lösung von Mohr'schem Salz ermittelt.

In dieser Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Titer der Permangananhydridlösung: 1 ccm = 0.0021978 g O.

	Angewendetes Persulfat	Verbrauchte Permanganlösung	Temperatur	Barometerstand	Entwickelter Sauerstoff
1.		6.2 ccm	14 ⁰	726 mm	28.5 ccm
2.	Je 0.4 g, 0.02316 g activen Sauerstoff enthaltend —	6.2 »	»	»	28.8 »
3.		6.1 »	»	»	28.7 »
4.		6.2 »	»	»	28.8 »
5.		6.3 »	»	»	28.9 »
6.		6.2 »	»	»	23.8 »

Mittel: 6.2 ccm

28.76 ccm

Entwickelter Sauerstoff auf 0⁰ und 760 mm reducirt. 25.49 »

Mit Hydroperoxyd würde die obige Permanganmenge entwickelt 18.94 »

Sauerstoffüberschuss 6.56 ccm

Berechnetes Sauerstoffvolum: Gefundenes Sauerstoffvolum = 1 : 1.33.

Bei der Titration wurde die Caro'sche Säure völlig zersetzt. Zieht man von dem gefundenen Sauerstoffvolum die dem verbrauchten Permangananhydrid entsprechende Sauerstoffmenge — 0.01362 g = 9.47 ccm — ab, so erhält man 16.02 ccm = 0.02302 g Sauerstoff, d. h. die sämmtliche, in dem angewendeten Persulfat vorhanden gewesene, active Sauerstoffmenge (0.02316 g).

Auf die Caro'sche Säure vertheilt sich diese Sauerstoffmenge folgendermaassen:

0.01362 g O, die dem reducirtten Permangananhydrid entsprechen, und 0.00937 g O, als Ueberschuss im Messrohr gefunden.

Wo kommt dieser Sauerstoffüberschuss her? Nur zwei Erklärungsweisen sind hier möglich: er entstammt entweder dem katalytischen Zerfall eines Antheils der Caro'schen Säure, oder der regelmässigen Zersetzung einer höheren Persäure, die drei mit einander verkettete Sauerstoffatome enthält.

Schon die blosse Thatsache, dass die Titration und die vollständige Zersetzung der Caro'schen Säure nur Secunden in Anspruch nimmt, deutet darauf, dass es sich hier nicht um einen katalytischen Zerfall handelt. Directe Versuche haben erwiesen, dass die Annahme eines katalytischen Zerfalls in vorliegendem Falle völlig ausgeschlossen ist.

2 ccm Caro'scher Säure wurden mit 0.02 g Manganosulfat (in concentrirter Schwefelsäure verrieben) versetzt und im Apparat bei eingestelltem Niveau unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach 3 Stunden blieb das Niveau praktisch unverändert.

Derselbe Versuch wurde noch in einer anderen Weise ausgeführt. 6 ccm der Permangananhydridlösung wurden im Apparat mit Caro'scher Säure bis zu völliger Entfärbung titirt. Nach Austreiben des Sauerstoffs wurden zu der im Zersetzungsgefässe befindlichen Flüssigkeit noch 2 ccm Caro'scher Säure zugefügt und das Niveau eingestellt. Nach 3 Stunden wurde wiederum keine nennenswerthe Sauerstoffentwicklung beobachtet.

Die unverdünnte Caro'sche Säure wird also bei gewöhnlicher Temperatur weder von Manganosulfat, noch von der nach der Titration bleibenden Flüssigkeit merkbar zersetzt.

Damit ist festgestellt, dass der beim Titriren mit Permangananhydrid gefundene Sauerstoffüberschuss nur von der Zersetzung einer höheren Persäure herrühren konnte.

Was die Natur dieser Persäure betrifft, so ist es denkbar, dass die Säure aus drei Molekülen Perschwefelsäure in ähnlicher Weise entsteht, wie das Schöne'sche Salz aus 2 Molekülen Hydroperoxyd und 1 Molekül Kaliumdioxyd. Bekanntlich erhielt Schöne¹⁾ eine Verbindung $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, die sehr leicht unter Wasserabspaltung in Kaliumtetroxyd übergeht. In Letzterem ist nur 1 actives Sauerstoffatom vorhanden. Denn, mit Wasser oder verdünnten Säuren versetzt, liefert es 1 Molekül Sauerstoff und 1 Molekül Kaliumdioxyd, bezw. Hydroperoxyd — in letzterem Falle höchst wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von Hydrotetroxyd. Die 3 activen Sauerstoffatome der 3 Peroxymoleküle sind daher im Kaliumtetroxyd zu einer ozonartigen Verbindung zusammengetreten.

In ähnlicher Weise kann aus drei Molekülen Persulfosäure unter dem Einflusse der hohen Concentration ein dreifaches Molekül,

¹⁾ Ann. d. Chem. 193, 241.

$(HO_3S.O.O.SO_3H)_3$, entstehen, welches nur ein actives Sauerstoffatom enthält, mit Permangananhydrid reagirt und dabei das Zweifache des theoretischen Sauerstoffvolums abgiebt.

Wird, nach Baeyer, mit $H_2SO_4 + H_2O$ gearbeitet, so erfolgt partielle Hydrolyse unter Schwefelsäureabspaltung, und es entsteht die Trisulfotripersäure $(HO_3S.O.OH)_3$, die unverdünnte Caro'sche Säure. Bei starker Verdünnung wird dieselbe in einfache Moleküle, $HO_3S.O.OH$ (Sulfomonopersäure) dissociirt, welche mit Permanganatlösung träge reagiren und von Katalysatoren zersetzt werden¹⁾.

Ausser diesen Erwägungen giebt es noch andere, die dafür sprechen, dass die unverdünnte Caro'sche Säure drei mit einander verkettete Sauerstoffatome oder einen Sauerstoffdreiring enthält.

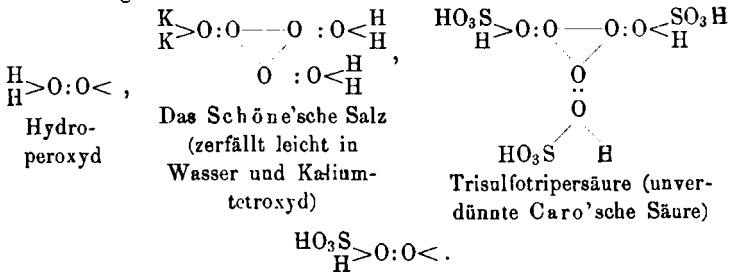
Versetzt man z. B. Natriumdioxyd mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so entweicht reichlich Ozon. Wird aber dabei stark abgekühlt, so erfolgt keine oder nur schwache Ozonentwicklung, und es entsteht die Caro'sche Säure. Andererseits erleidet die Caro'sche Säure beim Stehen eine freiwillige Zersetzung unter Ozonentwicklung.

Eine noch charakteristischere Thatsache wurde aber von Eugen Bamberger²⁾ beobachtet. Wird nämlich die verdünnte Caro'sche Säure mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit einem Katalysator — Silberoxyd, Mangandioxyd etc. — erwärmt, so findet eine Ozonbildung statt. Die neutralisirte Caro'sche Säure entwickelt also Ozon unter denselben Bedingungen, unter welchen andere Peroxyde nur einfachen Sauerstoff in Freiheit setzen.

Auf Grund vorstehender Darlegungen wage ich zu behaupten, dass meine Ansicht über die Caro'sche Säure ebenso berechtigt ist,

¹⁾ Bei der üblichen Dihydroxylformel des Hydroperoxyds ist es unmöglich, diese Reactionen rationell zu formuliren.

Meiner Ansicht nach werden sämmtliche Eigenschaften der Peroxyde — unter Zugrundeliegung der Brühl'schen Theorie der Tetravalenz des Sauerstoffs — am besten durch die von Kingzett vorgeschlagene Formel $H_2O:O<$ ausgedrückt:



²⁾ Diese Berichte 33, 1959.

wie die Baeyer-Villiger'sche. Nur gilt die meinige für das unverdünnte Product, während die von Baeyer und Villiger festgestellten Thatsachen sich auf die verdünnte Caro'sche Säure beziehen. Damit ist aber nicht gesagt, dass die unverdünnte Säure ausschliesslich aus dreifachen Molekülen besteht, während die verdünnte nur einfache Moleküle enthält. Die oben angegebene Analyse einerseits und der Bamberger'sche Versuch andererseits zeigen, dass beide Formen sowohl in dem unverdünnten, wie in dem verdünnten Reagens existiren. Nur sind in Ersterem mehr dreifache Moleküle vorhanden, als in Letzterem.

Genf. Privatlaboratorium.

511. L. Tschugaeff: Ueber das Thujen, ein neues bicyclisches Terpen¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. C. Harries.)

1.

Alle bisher veröffentlichten Versuche, welche in der Absicht unternommen wurden, um das Thujon in das entsprechende (bicyclische) Terpen zu verwandeln, blieben insofern erfolglos, als entweder die dahin zielende Reaction nicht bewerkstelligt werden konnte, oder das Reactionsproduct kein unmittelbares Thujonderivat vorstellte.

So versuchte Semmler²⁾, der Entdecker des Thujons, das in Rede stehende Terpen durch Salzsäureabspaltung aus dem Thujolchlorid darzustellen. Indessen erwies sich das betreffende Chlorid als dermaassen beständig, dass es auch bei mehrstündigem Kochen mit Anilin nicht zersetzt werden konnte.

Ein anderer Weg, welcher ebenfalls von Semmler und unabhängig von ihm auch von Wallach³⁾ zu demselben Zwecke eingeschlagen wurde, lieferte einen Kohlenwasserstoff, welcher seinen Eigenschaften gemäss als ein monocyclisches Terpen und folglich als ein Isomerisationsproduct des unmittelbaren, bicyclischen, vom Thujon derivirenden Terpens anzusprechen ist. Es wurden für das neue, von

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft am 4. Mai 1900. Vergl. Protocoll No. 5 S. 54.

²⁾ Semmler, diese Berichte 25, 3343.

³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 272, 111, 286, 107.