

Grund experimenteller Unterlage, darauf zurückzukommen; auch soll der Reinheit der verwandten Materialien besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Bezüglich des Glykogens sind die Versuche gleichfalls noch nicht abgeschlossen.

Auch das unlösliche, indifferente Kohlehydrat, die »Cellulose«, reagiert mit *p*-Phenylhydrazinsulfosäure. Gießt man eine alkalische Lösung der Sulfosäure auf Filtrierpapier und exponiert der Luft, so zeigt sich bald Rotfärbung. Dieselbe Erscheinung tritt zutage, wenn man zerkleinertes Filtrierpapier¹⁾ mit Lauge und Wasser verrührt, Hydrazinsulfosäure zusetzt und einige Zeit stehen läßt, oder Cellulose ohne Lauge mit wäßriger Lösung des Hydrazins kocht, filtriert und erst dann Lauge hinzufügt.

Die Annahme, daß die Cellulosereaktion durch den Einfluß der Alkalilauge etwa auf einer Bildung von Acidcellulose²⁾ beruht, wird zweifelhaft, wenn man berücksichtigt, daß die Cellulose beim Erwärmen mit Phenylhydrazinsulfosäure allein schon eine wasserlösliche Verbindung liefert, die sich in alkalischer Lösung zu einem Farbstoff oxydiert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

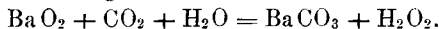
Berlin, Experim.-biolog. Abt. des Pathol. Instituts, Jan. 1908.

50. R. Wolffenstein und E. Peltner:

Über Barium-percarbonat (Bariumdioxyd-carbonat).

(Eingeg. am 21. Dezember 1907; vorgelegt in der Sitzung vom 25. November 1907 von Hrn. R. Wolffenstein.)

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Bariumdioxyd ist schon vor langer Zeit von Duprey³⁾ und Balard⁴⁾ studiert worden. Diese Forscher verfahren in der Weise, daß sie feinst gepulvertes Bariumdioxyd in Wasser, durch das ein starker Kohlensäurestrom ging, allmählich eintrugen. Die Reaktion, die dabei stattfindet, geben sie durch folgende Gleichung wieder:



Wenn man nach den Dupreyschen Angaben arbeitet, so zeigt sich in der Tat, daß bei dem Eintragen der ersten Portion Bariumdioxyd

¹⁾ Vergleichsweise habe ich auch garantiert reine Cellulose der Zellstoff-fabrik Waldhof-Mannheim mit demselben Erfolg probiert.

²⁾ Bumke und Wolffenstein, diese Berichte **32**, 2493 [1899].

³⁾ Duprey, Compt. rend. **55**, 736. ⁴⁾ Balard, l. c. **55**, 738.

durch die Einwirkung der Kohlensäure eine entsprechend große Menge Wasserstoffsperoxyd gebildet wird. Verfolgt man die Reaktion indes weiter, so zeigt sich auffallenderweise, daß die Abspaltung des Wasserstoffsperoxyds aus dem Bariumdioxyd keineswegs mit der jeweilig eingetragenen Menge des Dioxyds Schritt hält. Schließlich hört sogar die ganze Reaktionseinwirkung auf. Filtriert man in diesem Stadium des Versuchs das gebildete Bariumcarbonat ab und trägt unter steter Kohlensäurezuführung von neuem Bariumdioxyd in das Filtrat ein, so tritt dasselbe Spiel wieder auf: die ersten Mengen von Bariumdioxyd bewirken in der Lösung zunächst wieder ein Ansteigen des Wasserstoffsperoxydgehalts; beim Hinzufügen weiterer Mengen Bariumdioxyds nimmt aber die Wasserstoffsperoxydmenge nicht mehr entsprechend zu, und schließlich kommt die Reaktion wieder ganz zum Stillstand.

Wir bemühten uns nun, durch Änderung der äußeren Versuchsbedingungen den Reaktionsgang anders zu leiten. Auf keine Weise gelang es indes, den Reaktionsverlauf in erheblicher Weise zu verschieben.

Der ungenügende Aufschluß, den das Bariumdioxyd durch Kohlensäure bei dem Dupreyschen Verfahren erfährt, ist darauf zurückzuführen, daß durch die überschüssige Kohlensäure sich Bariumbicarbonat in der Lösung bildet, welches weiter in Kohlensäure und Bariumcarbonat zerfällt. Dieses letztere setzt sich nun fest auf das unzersetzte Bariumdioxyd ab und hindert so den Zutritt weiterer Kohlensäuremengen.

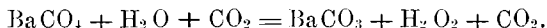
Wir gingen daher von der Dupreyschen Versuchsanordnung ab und wendeten die umgekehrten Reaktionsbedingungen an, d. h. wir hielten nicht die Kohlensäure im Überschuß zum Bariumdioxyd, sondern das Bariumdioxyd in so starkem Überschuß gegen die Kohlensäure, daß das Reaktionsgemisch immer alkalisch reagierte.

Wenn man unter diesen Bedingungen arbeitet, so ändert sich das Reaktionsbild gegen das bei der Dupreyschen Versuchsanordnung vollständig. Die Kohlensäure wird lebhaft absorbiert, aber irgend welche erheblichen Mengen Wasserstoffsperoxyd werden trotzdem nicht abgespalten. Es war demnach hier die Bildung des bisher unbekanntes Bariumdioxyd-carbonats zu erwarten, das nach folgender Gleichung entstehen sollte:

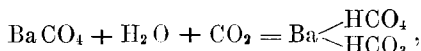


Leitet man aber nun, unbekümmert um diese Percarbonatbildung, Kohlensäure weiter in die Reaktionsmasse ein, so beobachtet man plötzlich eine rapide Abspaltung von Wasserstoffsperoxyd, und in

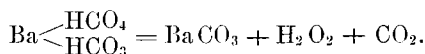
kurzer Zeit ist fast der ganze, im Bariumdioxid enthaltene, aktive Sauerstoff in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt. Das zuerst gebildete Bariumdioxidcarbonat wird nämlich in diesem zweiten Stadium des Versuches durch die überschüssige Kohlensäure in Bariumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd zerlegt. Dieser Zerfall des Bariumpercarbonats wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:



Wahrscheinlich bildet sich übrigens aus dem Bariumpercarbonat zuerst Bariumdioxycarbonat in folgender Weise:



das indes sofort in Bariumcarbonat, Wasserstoffsuperoxyd und Kohlensäure übergeht:



Man sieht, daß bei dem Zerfall des Bariumpercarbonats die hinzugeführte Kohlensäure gar nicht verbraucht wird, sondern daß es theoretisch nur eines Moleküls Kohlensäure bedarf, um eine beliebig große Menge Bariumpercarbonat in Wasserstoffsuperoxyd überzuführen.

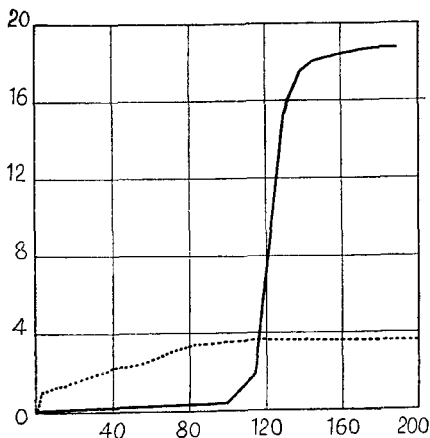
Der ganze Prozeß der Wasserstoffsuperoxydbildung durch Einwirkung von Kohlensäure auf Bariumdioxid verläuft also in zwei Phasen; zunächst Bildung von Bariumpercarbonat und dann Aufspaltung desselben in Bariumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd. Diese beiden Phasen liegen in der Hauptsache sogar zeitlich von einander entfernt, so daß man den Reaktionsverlauf genau analytisch verfolgen kann. Äußerlich unterscheidet sich das hier neu angegebene Verfahren von dem Dupreyschen dadurch, daß bei der jetzigen Arbeitsweise in alkalischer Lösung gearbeitet wird, und daß erst gerade bei der Beendigung des Versuchs eine saure Reaktion eintritt, während nach den Angaben von Duprey von Anfang an die Reaktion in saurer Lösung vor sich geht.

Die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufs bei den Arbeiten nach der Dupreyschen Versuchsanordnung und nach der hier neu beschriebenen läßt sich aus den folgenden Tabellen bezw. der beifolgenden Kurve ersehen. Die Tabellen geben an, in welcher Zeiteinheit, nach Minuten ausgedrückt, sich eine bestimmte Konzentration der Lösung an Wasserstoffsuperoxyd, bezogen auf den Verbrauch von $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung pro 1 ccm der Lösung, hergestellt hat. Dasselbe Verhältnis läßt sich aus der Kurve ersehen; hier gibt die Abszisse die Minutenzahl an, die Ordinate die Konzentration der Lösung.

Nach Duprey		Nach unserer Versuchsanordnung	
Zeit der Probenahmen in Minuten	Titer 1 ccm der Probenahme, ausgedrückt in ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO ₄	Zeit der Probenahmen in Minuten	Titer 1 ccm der Probenahme, ausgedrückt in ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO ₄
3	0.9	3	0.1
20	1.5	30	0.15
30	1.8	50	0.15
40	2.2	70	0.2
50	2.4	90	0.2
60	2.7	100	0.3
70	3.0	115	1.9
80	3.2	120	6.0
90	3.3	130	15.2
100	3.4	140	17.4
115	3.4	150	18.0
120	3.4	170	18.7
		180	19.0
		190	19.1

Übersicht über den Verbleib des aktiven Sauerstoffs.

Gehalt der Lösung an H ₂ O ₂ 21.3%	Gehalt der Lösung an H ₂ O ₂ 87.5%
» des unzersetzten Restes	» des unzersetzten Restes
an H ₂ O ₂ 50.1 »	an H ₂ O ₂ 3.6 »
Verlust an H ₂ O ₂ 28.6 »	Verlust an H ₂ O ₂ 8.9 »



— Kurve nach Duprey.
 — Kurve nach unserer Versuchsanordnung.

Bei der Dupreyschen Versuchsanordnung steigt die Kurve zuerst vertikal an, verläuft dann aber fast horizontal, während bei unseren Versuchen die Kurve erst lange horizontal geht, um dann plötzlich mit einem scharfen Knick vertikal aufzuschwellen.

Zur Darstellung eines reinen Bariumdioxidcarbonats ist die bisher angegebene Methode insofern nicht recht zweckmäßig, weil durch die störende Gegenwart von viel Wasser die

Phasen-Unterschiede nicht leicht und scharf von einander zu trennen sind.

Bei der Gewinnung des Bariumdioxydcarbonats aus Bariumdioxyd muß man vor allem den zur Reaktion nötigen Wasserezusatz in genau bestimmten Mengen nehmen. Falls nämlich hierbei zu viel Wasser angewandt wird, wirkt dieses Wasser in Gegenwart von Kohlensäure wasserstoffsuperoxyd-absplattend ein. Ist aber zu wenig Wasser zugegen, so tritt die Reaktion überhaupt nicht ein, oder es entwickelt sich an der Zuleitungsstelle der Kohlensäure eine so starke Reaktionswärme, daß das ganze Produkt zersetzt wird. Besondere Sorgfalt erfordert in jedem Fall die Art der Zuführung der Kohlensäure, die stets nur langsam erfolgen darf, weil sonst die Temperaturerhöhung zur Zersetzung Veranlassung gibt. Schließlich ist auch das stete Innehalten der Temperatur zwischen 0—5° unbedingt nötig, da bei höherer Temperatur keine vollwertigen Produkte mehr zu erhalten sind. Für die Darstellung des Bariumdioxydcarbonats ergibt sich danach am besten folgende Vorschrift: Bariumdioxydhydrat von ca. 30-prozentigem Wassergehalt wurde in einem außen mit Eis gekühltem Becherglas oder Stutzen unter Einhaltung einer Temperatur zwischen 0—5° langsam mit Kohlensäure gesättigt. Die Kohlensäureaufnahme wurde als beendet angesehen, sobald zwei auf einander folgende Wägungen des Gefäßes keine Gewichtszunahme mehr ergaben.

Zur Analyse wurde das so erhaltene Produkt (Analyse I der folgenden Tabelle) mit Alkohol und Äther gewaschen und der Äther im Vakuum abgesaugt, oder die Substanz wurde (Analyse II) direkt nach ihrer Darstellung, also mit anhängender Feuchtigkeit zur Analyse verwendet. Es war eine äußere Erschwerung der ganzen Untersuchung, daß Darstellung und Analyse des Bariumdioxydcarbonats an einem Tage erfolgen mußten, weil dieser sonst leicht zersetzliche Körper sich schon nach wenigen Stunden in seinem Wirkungswert schwächt.

	Ba O	CO ₂	aktiv. O	H ₂ O	Korrektur für den aktiven Sauer- stoff ¹⁾
	%	%	%	%	%
Gefundene Werte für Analyse I . .	66.38	18.78	6.12	7.65	0.83
» » » » II . .	57.50	16.30	5.12	20.20	0.27
Analyse I bezogen auf wasserfreie Substanz mit korrigiert. Sauerstoff	72.07	20.39	7.53	—	—
Analyse II bezogen auf wasserfreie Substanz mit korrigiert. Sauerstoff	72.61	20.58	6.81	—	—
Berechnet für Ba CO ₃	71.83	20.66	7.51	—	—

¹⁾ Diese Korrektur ist aus dem Grunde anzubringen, weil das verwandte Bariumdioxydhydrat nicht ganz vollwertig ist.

Die Bestimmung des Bariums geschah als Sulfat. Der aktive Sauerstoff wurde durch Titrierung mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung eruiert, die Kohlensäure wurde aus der Verbindung durch Schwefelsäure ausgetrieben und im Kaliapparat gewogen. Der Wassergehalt ergab sich aus der Differenz des Glühverlustes und des aktiven Sauerstoffgehalts.

Das so erhaltene Bariumdioxycarbonat BaCO_3 ist ein leicht gelb gefärbter Körper, der sich beim Erwärmen oder auch beim längeren Stehen an der Luft zersetzt. Durch kaltes Wasser findet keine schnelle Zersetzung des Bariumdioxycarbonats statt, was sich schon aus der Art der Darstellung ergibt. Zum scharfen Unterschied dagegen zersetzen Säuren das Bariumdioxycarbonat augenblicklich unter Abspaltung von Wasserstoffsperoxyd. Dieses Verhalten gibt zugleich auch über die Konstitution des Bariumdioxycarbonats Aufschluß; es läßt die Verbindung als ein wahres überkohlen-saures Salz erscheinen, nicht etwa als eine Krystallwasserstoffsperoxydverbindung. In unzweideutiger, klarer Weise spricht auch hierfür die Art der Darstellung, da es unverständlich wäre, daß das Bariumdioxyd erst Wasserstoffsperoxyd abspalten sollte, um es dann wieder augenblicklich — sogar in wäßriger Lösung — zu binden. Schließlich sei auch auf das Verhalten des Bariumdioxycarbonats gegen Lösungsmittel, wie Alkohol und Äther, hingewiesen. Diese Lösungsmittel nehmen bekanntlich aus wahren Krystallwasserstoffsperoxydverbindungen das Wasserstoffsperoxyd heraus, was hier nicht der Fall ist.

Organ. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.

51. Richard Wolfenstein und Erich Peltner: Zur Kenntnis überkohlen-saurer Salze.

(Eingegangen am 21. Dezember 1907; vorgetragen in der Sitzung vom 24. November 1907 von Hrn. R. Wolfenstein.)

In der Literatur finden sich über Percarbonate nur wenige und vereinzelte Angaben.

Constam und v. Hansen¹⁾ waren die ersten, die ein Percarbonat darstellten; sie erhielten nämlich durch Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Kaliumcarbonat das Kaliumpercarbonat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Diese Forscher versuchten auch, auf analogem Wege das Natriumpercarbonat und das Ammoniumpercarbonat zu gewinnen, jedoch ließen sich die entsprechenden Verbindungen nicht isolieren.

¹⁾ Constam und v. Hansen, Ztschr. f. Elektrochem. 3, 137. — v. Hansen, loc. cit. 3, 445.