

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.

Sodann beschreibt Tanatar ¹⁾ Percarbonate »anderer Art« vom Natrium von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Beide Verbindungen bilden sich durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Natriumcarbonat.

Tanatar versuchte dann auch, auf analoge Weise durch Behandlung von Natriumbicarbonat mit Wasserstoffsperoxyd zu dem entsprechenden sauren überkohlen-sauren Natrium zu gelangen, doch trat die gewünschte Bildung dieser Substanz nicht ein.

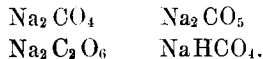
In neuerer Zeit ²⁾ wird überhaupt in Zweifel gezogen, ob die von Tanatar dargestellten Verbindungen wirkliche Percarbonate vorstellen oder ob sie nicht vielmehr — wie man es nach ihrer Darstellungsweise annehmen könnte — nur einfache Salze mit Krystallwasserstoffsperoxyd sind.

Schließlich gibt Bauer ³⁾ an, daß durch Einwirkung von fester Kohlensäure auf Natriumsperoxydhydrat die Verbindung $\text{Na}_2\text{CO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ entsteht.

Die vorstehenden Literaturangaben enthalten das ganze Material, das bisher über Percarbonate vorliegt.

Man ersieht daraus, daß eine systematische Untersuchung der überkohlen-sauren Salze überhaupt noch nicht versucht worden ist, und die Erkenntnis des Zusammenhanges der einzelnen zu einander fehlt.

Wir haben in der vorliegenden Untersuchung, zunächst wenigstens vom Natrium, diese Lücke auszufüllen gesucht und vom Natriumdioxyd, Na_2O_2 , und vom Natriumtrioxyd, Na_2O_3 , eine fortlaufende Reihe der zugehörigen Percarbonate dargestellt und zwar von folgender Zusammensetzung:



Die Verbindung Na_2CO_4 ist als die der Soda entsprechende überkohlen-saure Verbindung anzusehen. Diese läßt sich weiter überführen in die saure Verbindung, also in das zugehörige Bicarbonat, dessen Zusammensetzung $\left. \begin{array}{l} \text{NaHCO}_3 \\ \text{NaHCO}_4 \end{array} \right\}$ sein sollte, welches aber tatsächlich in der Form seines Anhydrids, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, erhalten wird. In dieser Verbindung liegt offenbar das dem Constam-Hansenschen $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ entsprechende überkohlen-saure Salz des Natriums vor.

¹⁾ Tanatar, diese Berichte **32**, 1544 [1899].

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte **36**, 1828 [1903].

³⁾ Bauer, D. R. P. 145746. Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1034.

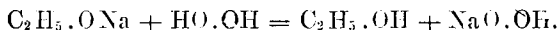
Während die beiden eben erwähnten überkohlen-sauren Salze durch geeignete Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumdioxydhydrat gewonnen sind, werden die überkohlen-sauren Salze des Natriumtrioxyds durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumtrioxydhydrat, $\text{NaO} \cdot \text{OH}$ ($\text{Na}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaO} \cdot \text{OH}$), dargestellt. Hier wiederholt sich derselbe Reaktionsverlauf wie beim Natriumdioxyd, d. h. beim Hinzutritt von der molekularen Menge Kohlensäure zum Natriumtrioxydhydrat bildet sich die neutrale Verbindung Na_2CO_3 ; bei weiterer Einwirkung von Kohlensäure entsteht das saure Salz NaHCO_3 .

Von dieser letzteren Verbindung ließen sich zwei Modifikationen erhalten. Die Verschiedenheit dieser Verbindungen beruht auf dem Unterschied, welcher von vornherein den zu ihrer Darstellung benutzten Natriumtrioxydhydraten innewohnt, von denen es zwei gibt.

Ein Natriumtrioxydhydrat ist schon von Tafel¹⁾ beschrieben und unter dem Namen »Natrylhydrat« in die Literatur eingeführt. Dieses Tafelsche Natrylhydrat entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf Natriumperoxyd:



während wir noch ein zweites Natriumtrioxydhydrat erhalten konnten, als Natriumäthylat mit Wasserstoffsperoxyd zusammengebracht wurde:



Tafel erwägt schon in seiner Untersuchung über das Natrylhydrat die Möglichkeit zweier Formeln für die Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{OH}$; einerseits mit einwertigem Natrium $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ und andererseits mit dreiwertigem Natrium $\text{O} : \text{Na} \cdot \text{OH}$. Er befürwortet für seine Verbindung die letztere Formel, und wir können ihm darin nur zustimmen.

Die theoretischen Erklärungsweisen für die Existenzfähigkeit mehrerer Natriumtrioxydhydrate sind also schon gegeben; ja, bei der Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs ließe sich noch eine dritte

Verbindung: $\text{Na} \cdot \text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ erwarten.

Es war von vornherein vorauszusetzen, daß sich alle hier beschriebenen überkohlen-sauren Salze nur schwierig und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln darstellen lassen würden, und speziell bei den Trioxydverbindungen war die Darstellungsmöglichkeit überhaupt fraglich. Wenn man bedenkt, daß das Natriumbicarbonat schon ein so schwaches Salz ist, daß es die Kohlensäure, also den sauren Bestandteil, bereits bei 60° abzugeben beginnt, so ist es nur selbstverständlich, daß mit dem Zutritt weiterer schwach saurer Gruppen — und

¹⁾ Tafel, diese Berichte **27**, 2297 [1894].

der Sauerstoff ist doch eine solche — die Verbindungen immer lockerer werden müssen. Das hat sich auch bestätigt. Es kam als weitere Schwierigkeit bei der Darstellung hinzu, daß die Einwirkung von Kohlensäure auf die trocknen Natriumdi-, bezw. -trioxyde überhaupt nicht vor sich geht, sondern daß diese nur in Gegenwart von Wasser eintritt. Andererseits aber sind die so erhaltenen überkohlen-sauren Salze gerade durch Wasser sehr zersetzlich, so daß durch dieses Verhalten der darzustellenden Verbindungen die Hochwertigkeit derselben an peroxydischem Sauerstoff nur zu leicht herabgedrückt wurde.

Was nun die Natur der im folgenden näher beschriebenen überkohlen-sauren Salze betrifft, so charakterisieren sich die Salze als wahre überkohlen-saure Verbindungen und nicht etwa als kohlen-saure Salze mit Krystallwasserstoffsperoxyd. Das geht zunächst aus ihrer Bildungsweise hervor, die klar und unzweideutig dafür spricht, denn diese Bildungsweise ist genau der Darstellung der kohlen-sauren Salze nachgebildet. Genau wie dort die Kohlensäure auf Natriumhydroxyd wirkt und zuerst das neutrale Salz Na_2CO_3 und dann das saure NaHCO_3 bildet, so entsteht hier durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumdioxydhydrat zuerst die Verbindung Na_2CO_4 und dann $\left. \begin{array}{l} \text{NaHCO}_4 \\ \text{NaHCO}_3 \end{array} \right\}$ bezw. dessen Anhydrid $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, und ferner aus Natrium-trioxydhydrat zuerst Na_2CO_3 und dann NaHCO_4 .

Das Vorhandensein wahrer überkohlen-saurer Verbindungen wird vor allem aber auch durch die Analysen bewiesen.

Im experimentellen Teil ist nämlich gezeigt, daß diese überkohlen-sauren Salze, die bei ihrer Darstellung meistens mit mehr oder weniger Krystallwasser herauskommen, einen großen Teil dieses beim Aufbewahren im Exsiccator wieder abgeben und Verbindungen mit so wenig Wasserstoff bilden, daß in diesen der Wasserstoff im Vergleich zu dem vorhandeneu peroxydischen Sauerstoff unmöglich in der Form von Krystallwasserstoffsperoxyd vorliegen kann. Es sei in dieser Beziehung ganz besonders auf die Verbindung $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ hingewiesen.

Für die Bildung wahrer überkohlen-saurer Salze spricht auch außer diesem analytischen Beweis das Verhalten der gebildeten Salze. Das Natriumtrioxydbicarbonat, NaHCO_4 , verliert nämlich beim Aufbewahren neben dem Sauerstoff auch stets Kohlensäure, und zwar ließ sich speziell in einem Fall beobachten, daß die Abspaltung von Kohlensäure und peroxydischem Sauerstoff direkt molekular vor sich ging, so daß sich Schritt für Schritt die Substanz an den beiden Komponenten im molekularen Verhältnis schwächte. Sicherlich liegt also hier eine molekulare Bindung des Bi-Kohlensäure-Restes durch

das peroxydische Sauerstoffatom an dem übrigen Atomkomplex der Verbindung vor. Einen ferneren Konstitutionsbeweis kann man darin erblicken, daß diese überkohlen-sauren Salze bei der Extraktion mit Äther, bezw. mit Alkohol, kein Wasserstoffsperoxyd abgeben, was wahre Krystallwasserstoffsperoxydverbindungen bekanntlich thun. Schließlich sei auch noch auf die Ausführungen verwiesen, die wir am Schluß der vorhergehenden Abhandlung über die Konstitution des Bariumdioxydcarbonats gaben.

Es erscheint vielleicht auffällig, daß wir diesen umfangreichen Konstitutionsbeweis für die tatsächliche Bildung wahrer überkohlen-saurer Salze geben, da es nach einer Angabe von Bach¹⁾ viel einfacher erscheinen sollte, das Vorhandensein der Überkohlen-säure dadurch zu beweisen, daß man sie aus den überkohlen-sauren Salzen durch Phosphorsäure in Freiheit setzt, sie in Äther aufnimmt und aus dieser Lösung durch Fällen mit alkoholischem Kali in überkohlen-saures Kalium wieder überführt.

Falls dieser Versuch in der Tat nach den Angaben von Bach verlief, so wäre der Konstitutionsnachweis der Überkohlen-säure dadurch leicht zu erbringen.

Das ist aber, wie wir uns überzeugen, nicht der Fall. Bei der Ausführung der Bachschen Versuche geht nicht die Überkohlen-säure in den Äther, sondern nur Wasserstoffsperoxyd und Kohlensäure. Das erstere läßt sich nämlich in einer Probe des Ätherauszuges durch Titration mit Kaliumpermanganat direkt bestimmen. In einer zweiten Probe des Auszuges wurde das Vorhandensein der Kohlensäure so festgestellt, daß durch den ätherischen Auszug Luft geleitet wurde. Dadurch wird die Kohlensäure ausgetrieben, welche in Barythydratlösung geleitet wird, und dort bestimmt werden kann. Die Barytvorlage nimmt nun keine Spur einer auf Kaliumpermanganat reagierenden Substanz auf, und andererseits bleibt auch der verwandte Ätherextrakt in seinem Titerwert gegen Kaliumpermanganat unverändert. Zur weiteren Kontrolle wurde außerdem der Ätherextrakt mit Natriumäthylat gefällt und so ein Niederschlag erhalten, der nach den früheren Ausführungen ($\text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaO.OH} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$) aus Natriumperhydrat, NaO.OH , bestehen sollte und es in der Tat auch ist, denn er wirkt zwar auf Kaliumpermanganatlösung ein, enthält aber andererseits keine Kohlensäure mehr.

Wir haben dann weiter nun noch auf einem zweiten Wege den Beweis erbracht, daß bei dem Bachschen Versuch in der Tat außer Kohlensäure nur Wasserstoffsperoxyd entsteht, indem wir nämlich den ursprüng-

¹⁾ Bach, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **29**, 373; Chem Zentralbl. **1897**, II, 828.

lichen Ätherextrakt schwach erwärmt und das hierbei entweichende Gas in der Hempelschen Bürette auf seinen Sauerstoffgehalt prüfen, um dem Einwurf zu entgehen, daß die freie Überkohlenensäure wohl in die ätherische Lösung übergegangen sein könnte, aber sich dann weiter in Kohlensäure und Sauerstoff zerlegt hätte. Das entwickelte Gas erwies sich aber nur als reine Kohlensäure.

Die Existenzfähigkeit der freien Überkohlenensäure, welche von Bach behauptet wird, kann also nicht aufrecht erhalten werden.

Es ist hier schließlich noch die Nomenklatur der vorliegenden überkohlen-sauren Verbindungen zu berücksichtigen. Die bekannten überkohlen-sauren Salze sind nämlich bisher einfach als »Percarbonate« bezeichnet worden. Jetzt aber, wo ein genauerer Einblick in die Konstitution dieser überkohlen-sauren Salze getan ist, müssen die Verbindungen entsprechend ihrer Konstitution bezeichnet werden. Wir bringen deshalb im Anschluß an die Darstellungsweise der kohlen-sauren Verbindungen folgende Nomenklatur für die überkohlen-sauren Salze in Vorschlag. Die Höhe der Sauerstoffstufe bzw. der Kohlensäuremenge soll einfach durch ein Präfix angegeben werden, welches die Höhe dieser Stufe festlegt.

Die in der vorliegenden Abhandlung besprochenen Verbindungen werden also folgendermaßen bezeichnet:

Natriumdioxyd-carbonat	Na_2CO_4 ,
Natriumdioxyd-bicarbonat	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$,
Natriumtrioxyd-carbonat	Na_2CO_5 ,
Natriumtrioxyd-bicarbonat	NaHCO_4 .

Die hier vorgeschlagene Nomenklatur sieht die Unterbringung sämtlicher noch möglicher überkohlen-saurer Salze leicht vor.

Experimenteller Teil.

Natriumdioxyd-carbonat, Na_2CO_4 .

Die Darstellung des Natriumdioxydcarbonats geschieht durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumdioxydhydrat. Das Gelingen dieser subtilen Reaktion hängt wesentlich von der Beschaffenheit des angewandten Hydrats ab. Ist der Wassergehalt des Hydrats ein zu geringer, so tritt eine so lebhaft e Wärmetönung bei dem Versuche ein, daß die ganze Masse vollständige Zersetzung erfährt; ist dagegen die Wassermenge zu groß, so wird das Reaktionsprodukt gegen den Schluß des Versuches zu feucht, da es nicht soviel Krystallwasser aufzunehmen vermag, wie das verwandte Natriumdioxydhydrat ursprünglich hatte. Die Masse backt dann zusammen: es wird eine gleichmäßige Aufnahme der Kohlensäure dadurch sehr erschwert, und gleichzeitig wird das Produkt auch an peroxydischem Sauerstoff minder-

wertig, weil Wasser stark zersetzend und Wasserstoffsperoxyd abspaltend darauf einwirkt. Schließlich ist auch streng darauf zu achten, daß die Temperatur der Reaktionsmasse nicht über 0° steigt, und die Zuführung der Kohlensäure muß deswegen auch langsam geschehen, damit die entstehende Reaktionswärme nicht zersetzend wirkt. Die experimentelle Ausführung der Darstellung solcher überkohlenaurer Salze wird weiterhin noch dadurch erschwert, daß Darstellung und Analyse an einem Tage ausgeführt werden müssen, falls man vollwertige Präparate zur Analyse bringen will.

Für die Herstellung des Natriumdioxydcarbonats ergibt sich nach dem Angeführten als beste folgende Darstellungsweise. In einem weiten, offenen Stutzen, der außen durch Eis und Salz gekühlt wird, werden 38 g Natriumdioxyd ($\frac{1}{2}$ Molekül) durch vorsichtiges Zusammenreiben mit 50 g grobgekörntem Eis hydratisiert. Sodann wird unter dauerndem Rühren mit einem Glasstab langsam Kohlensäure eingeleitet; in dem Maße, wie hierbei Wasser abgespalten und die Masse feucht wird, werden noch weitere 38 g Natriumdioxyd in Portionen hinzugefügt. Der Kohlensäurestrom wird unterbrochen, sobald 44 g Kohlensäure (1 Molekül) aufgenommen sind. Der jeweilige Stand der Kohlensäureaufnahme wird gewichtsanalytisch bestimmt. Die Innentemperatur im Gefäß darf nicht über 0° steigen.

Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über den Darstellungsverlauf. Man sieht besonders daraus den Einfluß, welchen die verschiedenen Wassermengen des Hydrats auf die Reaktion ausüben, und wie die schließliche Reinheit des Produkts, die im Peroxydgehalt ihren einfachsten, besten Ausdruck findet, davon abhängt. Bei der Berechnung des Titors ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Ausgangsmaterial nur ein 92-prozentiges Natriumdioxyd vorstellt.

Versuch Nr.	Angewandte Menge		Aufgenommene Kohlensäure g	Titer, gefunden für 0.2 g Sbst. in ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO ₄	Titer, berechn. für 0.2 g Sbst. in ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO ₄
	Na ₂ O ₂ g	Eis g			
1	7.8	16.2	4.4	11.7	13.0
2	78	100	44	14.8	16.6
3	7.8	8	4.6	17.5	18.0
4	78	50	44	21.1	21.4
5	78	50	44	21.0	21.4

Zur vollständigen Analyse wurde die Substanz nach beendigter Reaktion mit Alkohol und Äther gewaschen und der eventuell noch anhaftende Äther im Vakuum scharf abgesaugt. Die Analyse selber wurde im allgemeinen so vorgenommen, daß in einer Portion der aktive Sauerstoff durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung bestimmt wurde. Eine zweite Portion wurde

im Platinschiffchen in einem Bajonettrohr mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat eingewogen und geglüht. Auf diese Weise wurde das Wasser direkt bestimmt und etwa vorhandene sekundäre Kohlensäure im Kaliapparat gebunden. Aus dem Glührückstand wurden dann die primäre Kohlensäure und das vorhandene Natriumoxyd auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Die Apparate wurden immer unmittelbar nach der Darstellung der Präparate zur Analyse fertig zusammengestellt, dann über Nacht stehen gelassen, so daß auch, falls bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung eingetreten wäre, die abgespaltenen Gase in den vorgelegten Absorptionsapparaten aufgefangen wurden.

Gefundene Werte	$\text{Na}_2\text{O} = 40.76 \%$, $\text{CO}_2 = 29.05 \%$, aktiver Sauerstoff = 9.61% , $\text{H}_2\text{O} = 19.96 \%$,
Bezogen auf wasserfreie Substanz	$\text{Na}_2\text{O} = 51.32 \%$, $\text{CO}_2 = 36.58 \%$, aktiver Sauerstoff = 12.10% ,
Berechnet für $\left\{ \begin{array}{l} 9^2 \%$ Na_2CO_3 \\ 8 \% Na_2CO_3 \end{array} \right\}	$\text{Na}_2\text{O} = 51.36 \%$, $\text{CO}_2 = 36.45 \%$, aktiver Sauerstoff = 12.19% .

Der Wassergehalt deutet auf ca. $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser im Natriumdioxydcarbonat hin.

Das Trocknen der Präparate macht besonders bei etwas größeren Mengen ganz bedeutende Schwierigkeiten, da dabei oft Selbstzersetzung eintritt. Diese unfreiwillige Zersetzung der Substanz läßt sich aber vermeiden, wenn man das fertige Reaktionsprodukt nicht direkt zum Trocknen in den Exsiccator stellt, sondern erst mit Alkohol und Äther auswäscht, um die anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen, wobei hervor gehoben werden mag, daß dieser Waschalkohol keinen aktiven Sauerstoff aus der Substanz wegführt. Nach der ersten Trocknung sind diese Substanzen nicht mehr so der rapiden Zersetzung ausgesetzt; sie verlieren aber selbst im Exsiccator dauernd Sauerstoff und sind in einigen Monaten völlig zersetzt.

Verschiedene Versuche, das Natriumdioxydcarbonat umzukrystallisieren, waren erfolglos.

Natriumdioxyd-bicarbonat, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt so, daß man entweder das vorher beschriebene Natriumdioxydcarbonat mit Kohlensäure weiter sättigt, oder besser — weil dadurch die Präparate hochwertiger werden —, daß man dem Natriumdioxydhydrat soviel Kohlensäure zuführt, wie dasselbe aufzunehmen imstande ist, also bis keine Gewichtszunahme mehr eintritt.

In der folgenden kleinen Übersicht sind 2 Versuche angegeben, wie die Reaktion zweckmäßig durchzuführen ist.

Versuch Nr.	Angewandte Menge		Aufgenommene CO ₂ - Menge		Titer gefunden für 0.2 g Substanz
	Na ₂ O ₂	Eis g	in g	in Mole- külen bezogen auf Na ₂ O ₂	
1	3.9	2.5	3.6	1.6	16.1 ccm ¹ / ₁₀ -KMnO ₄
2	7.8	5	7.7	1.8	20.0 » » »

Es sei hinzugefügt, daß die erste zur Analyse verwandte Substanz nur auf Ton abgepreßt war, die zweite indes vorher mit Alkohol und Äther gewaschen. Die oben angegebene kleine Übersicht zeigt, daß bei der Reaktion in keinem Fall die aufgenommene Menge Kohlensäure zu dem vorhandenen Natrium das Verhältnis 1 : 2 zeigt, sondern stets hinter dieser Proportion zurückbleibt. Das wird vor allem dadurch bedingt, daß die mit sekundärer Kohlensäure schon gesättigten Anteile andere Substanzteile einschließen, die noch nicht völlig gesättigt sind. Dieser Umstand könnte nur durch Hineinbringen von mehr Wasser in das Reaktionsprodukt vermieden werden; das verbietet sich aber andererseits dadurch, daß Wasser wiederum Sauerstoff abspaltend auf das zu bildende Percarbonat wirkt. Ebenso wie es schwierig ist, die Kohlensäure bis zur gewünschten Menge in die Substanz zu bringen, so ist es auch nicht möglich, die Präparate bis zur Vollwertigkeit mit peroxydischem Sauerstoff zu sättigen, weil dieser die Tendenz hat, in dem feuchten Zustande, in dem die Darstellung nun einmal geschehen muß, sich wieder abzuspalten. Alle Bemühungen, an peroxydischem Sauerstoff und Bi-Kohlensäure ganz vollwertige Präparate des Natriumdioxyds-bicarbonats zu erhalten, gelangen trotz der minutiösesten Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln nicht. Es ist dies nicht auffallend, da bekanntlich schon das Natriumbicarbonat, welches bei weitem keine so starke Anhäufung von schwach sauren Gruppen besitzt, wie das hier vorliegende Natriumdioxyd-bicarbonat, schon verhältnismäßig leicht zur Zersetzung neigt.

Analysen- Nummer	Gefundene Werte					Auf wasserfreie Substanz umgerechnete Werte			
	Na ₂ O	primäre CO ₂	sekund. CO ₂	aktiver Sauer- stoff	H ₂ O	Na ₂ O	primäre CO ₂	sekund. CO ₂	aktiver Sauer- stoff
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	34.68	24.82	11.89	6.42	22.11	44.57	31.90	15.28	8.22
2	39.42	27.99	15.06	6.46	10.31	44.66	31.47	16.49	7.26
3	38.90	27.70	20.08	7.93	4.67	41.12	29.27	21.22	8.38
Berechnet für Na ₂ C ₂ O ₆						37.35	26.51	26.51	9.64

Zu diesen Analysenzahlen sei bemerkt, daß die Analysensubstanzen 1 und 2 direkt nach ihrer Darstellung ohne vorhergehendes Waschen mit Alkohol und Äther analysiert worden sind, also noch ihren ganzen Wassergehalt besaßen. Der Unterschied im Wassergehalt zwischen diesen beiden Analysensubstanzen beruht seinerseits auf der verschiedenen Art der Darstellung, da das Material zur Analyse 1 aus einem Natriumdioxydhydrat dargestellt war, das direkt mit Kohlensäure gesättigt wurde, während zur Analyse 2 ein Natriumdioxydcarbonat verwandt wurde, das vorgängig getrocknet war und erst darauf weiter mit Kohlensäure behandelt wurde.

Zur Diskussion der Analysenresultate wollen wir uns nur auf Analyse 3 beziehen, da zu dieser ein Material genommen war, welches vorher mit Alkohol und Äther gewaschen, also frei von anhaftendem Wasser war.

Aus dieser Analyse zeigt sich, daß in der gebildeten Verbindung nicht, wie ursprünglich zu vermuten war, die Verbindung $\left. \begin{matrix} \text{NaHCO}_3 \\ \text{NaHCO}_4 \end{matrix} \right\}$ vorliegt, sondern die um ein Molekül wasserärmere Substanz, das Anhydrid $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, da auf ein Molekül sekundärer Kohlensäure nicht ein Molekül Wasser vorhanden ist, wie dies der Bildung von NaHCO_3 aus Na_2CO_3 entsprechen müßte. Es ist aber weiterhin — und das ist für die vorliegende Untersuchung sehr wichtig — nicht die entsprechende Menge Wasser vorhanden, um den gefundenen aktiven Sauerstoff in der Form von Krystallwasserstoffsperoxyd annehmen zu dürfen. Der geringe Wassergehalt, den die Substanz noch aufweist, rührt zum großen Teil davon her, daß das entstandene Natriumdioxyd-bicarbonat, wie aus seiner Analyse ersichtlich, noch Beimengungen von Na_2CO_4 bzw. NaHCO_3 hat, also von Verbindungen, die teils Konstitutionswasser besitzen, teils auch starke Neigung zur Hydratbildung zeigen.

20.08 % sekundäre Kohlensäure	entsprechen	8.21 % H_2O ,
7.93 % aktiver Sauerstoff	»	8.92 % » ,
Gefunden wurden aber nur		4.67 % » .

Damit ist also das Vorhandensein von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ erwiesen.

Die Haltbarkeit des trocknen Natriumdioxyd-bicarbonats ist bedeutend größer als die des Carbonats. Das ist darauf zurückzuführen, daß das Natriumbicarbonat, welches sich aus der vorliegenden Verbindung durch Sauerstoffabspaltung bildet, keinen so stark zersetzenden Einfluß auf noch unzersetztes Material ausübt wie das Natriumcarbonat, welches bei der Zersetzung des Natriumdioxyd-carbonats entsteht. Eine Probe des Natriumdioxyd-bicarbonats zeigte nach Verlauf von $2\frac{1}{2}$ Jahren noch mehr wie die Hälfte des ursprünglichen Titers.

Natriumtrioxyd-bicarbonat, NaHCO_3 (aus Natriylhydrat,
O:Na.OH).

Der Weg, der zur Darstellung des Natriumdioxyd-bicarbonats geführt hatte, schien auch geeignet, um zu einem Natriumtrioxyd-bicarbonat zu gelangen.

Zu diesen Versuchen mußte man folgerichtig von Natriumtrioxydhydrat ausgehen. Eine solche Verbindung ist bereits von Tafel¹⁾ in der Literatur beschrieben und als eine sehr zersetzliche Substanz geschildert, die schon durch die Kohlensäure der Luft eine Abspaltung von Sauerstoff unter Wärmetönung erfährt. Diese Beobachtung von Tafel schien allerdings von vornherein unseren Bestrebungen, das Percarbonat darzustellen, keinen Erfolg zu versprechen; doch ließ sich durch die Erfahrungen, die wir bei der Darstellung der früher beschriebenen überkohlen-sauren Salze gewonnen hatten, auch die Herstellung dieser Substanz erzwingen. Allerdings erfordert die Reaktion peinlichste Sorgfalt nach jeder Richtung, und insbesondere ist eine noch niedrigere Temperatur wie bei der Darstellung der anderen Percarbonate streng innezuhalten.

Die Darstellung des Natriumtrioxydhydrats, welches Tafel übrigens Natriylhydrat nennt, geschieht durch Einwirkung von Natriumdioxyd auf absoluten Alkohol, wobei folgender Bildungsvorgang stattfindet: $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{Na O.OH} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{ONa}$. Wir variierten zur Darstellung des Natriylhydrats die von Tafel angegebene Herstellungsweise in der Weise, daß das erforderliche Natriumdioxyd fein gepulvert und durch feinste Müllergaze durchgeseiht wurde. Diese Operation ist wesentlich, da dadurch die spätere Einwirkung des absoluten Alkohols auf das Natriumdioxyd schneller und vollständiger vor sich geht und gröbere Anteile unzersetzen Natriumdioxyds, die leicht Veranlassung zur Entzündung des Alkohols geben können, ausgeschaltet werden. Ganz ungefährlich ist diese Methode trotzdem auch nicht, und beim Arbeiten mit größeren Mengen ist Vorsicht erforderlich.

Bei dem Studium der Einwirkung von Kohlensäure auf dieses Natriylhydrat erwies sich, daß das wasserfreie Hydrat gegen Kohlensäure vollkommen unempfindlich ist, daß aber andererseits durch eine Spur Feuchtigkeit an einer Stelle des Natriylhydrats eine Wärmenentwicklung eintritt, die trotz äußerer Kühlung mit Eis und Salz die ganze Masse fast momentan zersetzt. Zum Gelingen des Versuches ist es also wieder nötig, die geeignete Hydratisierung vorzunehmen.

¹⁾ Tafel, s. loc. cit.

Aus einer großen Reihe von Versuchen ergibt sich folgende Vorschrift:

39 g feinst gesiebtes Natriumdioxyd wurden in 3 Portionen von je 13 g zu 600 ccm absolutem, auf 0° gekühltem Alkohol gegeben unter jedesmaligem gutem Durchschütteln. Das Gemisch steht dann noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde kühl gehalten und wird wieder öfter umgeschüttelt. Dann filtriert man das gebildete Natrylhydrat ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet durch Absaugen im Vakuum. Das so erhaltene Natrylhydrat wird durch vorsichtiges Verreiben mit gekörntem Eis in ein Hydrat mit ca. 26—30 % Wassergehalt übergeführt. Dieses Verreiben mit Eis wie auch die weitere Zuführung von gasförmiger, bezw. fester Kohlensäure wird in einem gewogenen, offenen Stutzen vorgenommen, der außen mit Eis und Salz gekühlt wird. Die Aufnahme der Kohlensäure stellt nun eine ungeheuer empfindliche Reaktion vor. Ein nicht ganz scharfes Einhalten der oberen Temperaturgrenze von 0° selbst nur an einer kleinen Stelle der Substanzmenge, ein vorübergehendes, zu schnelles Einleiten oder Eintragen der Kohlensäure gibt die Veranlassung zu einer sich momentan durch die ganze Masse fortsetzenden Zersetzung. Wiederholt wurde auch beobachtet, daß das Natrylhydrat lange Zeit überhaupt nicht gegen die Kohlensäure reagierte und sich dann plötzlich völlig zersetzte. Aber auch, wenn die Kohlensäureaufnahme gut verlaufen und beendet ist, so ist damit noch nicht die Gefahr behoben, sondern beim Trocknen im Vakuumexsiccator trat öfter noch nachträglich eine so lebhaftige Zersetzung ein, daß die Glocke des Exsiccators gehoben wurde. Ist es aber erst einmal gelungen, die Substanz über die erste Trocknung hinwegzubringen, so hält sie sich, weiter trocken aufbewahrt, relativ gut. So zeigte sich z. B. nach dem Stehen von 20 Monaten, daß die Substanz nur etwa den dritten Teil ihres Titers verloren hatte. Die Analyse solcher lange getrockneten Präparate zeigte ferner, daß die Sauerstoffabspaltung stets mit gleichzeitigem Kohlensäurerückgang verbunden war. In der folgenden Tabelle sind die Analysenergebnisse, die mit dem Natriumtrioxyd-bicarbonat erhalten wurden, zusammengestellt, wobei bemerkt sein mag, daß zur Analyse 1 und 2 die Substanz unmittelbar nach der Darstellung verwandt wurde (die also nicht vom anhaftenden Wasser befreit war), während zur Analyse 3 ein Präparat genommen war, das 2 Monate gut getrocknet gestanden hatte.

Analysen-Nr.	Gefundene Werte					Auf wasserfreie Substanz umgerechnete Werte			
	Na ₂ O	primäre CO ₂	sekundäre CO ₂	aktiver Sauerstoff	H ₂ O	Na ₂ O	primäre CO ₂	sekundäre CO ₂	aktiver Sauerstoff
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	24.52	17.14	13.10	10.16	—	37.77	26.40	20.18	15.65
2	24.49	17.48	13.29	11.52	—	36.67	26.16	19.90	17.23
3	37.66	31.70	10.70	10.71	9.59	—	—	—	—
Berechnet für Na ₂ C ₂ O ₇ (2 NaHCO ₃ — H ₂ O)						34.09	24.18	24.18	17.59

Zur Diskussion dieser Analysenzahlen eignet sich besonders die dritte Analyse, weil aus ihr hervorgeht, daß das vorhandene Wasser

zwar ausreicht, um die Bindung der sekundären Kohlensäure in normaler Weise zu erklären, aber andererseits nicht zuläßt, daß der vorhandene aktive Sauerstoff als Krystallwasserstoffsperoxyd aufgefaßt werden könnte.

10.70 % sekundärer Kohlensäure entsprechen	4.38 % H ₂ O.
10.71 » aktiven Sauerstoffs entsprechen	12.05 » » .
Gefunden wurden aber nur	9.59 » » .

Die vorhandene sekundäre Kohlensäure reicht auch nicht aus, um alles Natriumoxyd in Bicarbonat überzuführen, und ebensowenig genügt der gefundene aktive Sauerstoff, um alles vorhandene Natrium in der Form von Trioxyd voranzusetzen. Es sind in den Substanzen also neben einander Carbonate und Bicarbonate des Natriumdioxyds und des Natriumtrioxyds, die sich, wenn man die Analyse 2 z. B. zugrunde legt, in folgender Weise verteilen:

Gefunden wurde Na₂O = 24.49 %. Davon sind vorhanden:

als Na ₂ O ₂	4.34 % Na ₂ O; in Form von Bicarbonat	18.54 % Na ₂ O.
» Na ₂ O ₃	20.15 » » ; » » » Carbonat	5.90 » »

Nimmt man als ungünstigsten Fall an, daß zuerst alles Na₂O₂ mit sekundärer Kohlensäure gesättigt wird, so ist der Gehalt der Substanz an Na₂C₂O₆ = 12.32 %, an NaHCO₄ = 49.03 % und an Na₂CO₅ = 11.02 %.

Nehmen wir aber den umgekehrten Fall an, so ist der Gehalt der Substanz an NaHCO₄ = 59.81 %, Na₂CO₄ = 8.54 %, Na₂CO₅ = 3.58 %.

Der Gehalt der Analysesubstanz an Natriumtrioxyd-bicarbonat dürfte nun in Wirklichkeit zwischen diesen beiden Werten liegen, so daß wir, auf wasserfreie Substanz berechnet, einen Gehalt an NaHCO₄ haben, der zwischen 69.4 % und 83.1 % liegt.

Natriumtrioxyd-bicarbonat, NaHCO₄ (aus Natriumtrioxydhydrat, Na.OOH).

Die Darstellung des Natriylhydrats nach Tafel ist, wie oben erwähnt, etwas umständlich und vor allem bei Darstellung größerer Mengen auch nicht ungefährlich. Wir dachten daher, auf bequemere Weise zu dem Tafelschen Natriylhydrat zu gelangen, durch Behandlung einer konzentrierten, alkoholischen Lösung von Wasserstoffsperoxyd mit Natriumalkoholat.

In dieser Annahme wurde Natriumalkoholat mit der molekularen Menge einer 30-prozentigen Wasserstoffsperoxydlösung (Perhydrol), die mit absolutem Alkohol vermischt war, behandelt. So entstand in der Tat eine Fällung, die alles zugegebene Wasserstoffsperoxyd enthielt und auch noch den größten Teil des Wassers aus dem 30-prozentigen Wasserstoffsperoxyd als Hydratwasser gebunden hatte. Diese Verbindung entsteht nach folgender Formelgleichung:



Auf dieses Natriumtrioxydhydrat wurde nun zur Bildung der gewünschten Bicarbonatverbindung Kohlensäure einwirken gelassen. So entstand auch unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln die gesuchte Verbindung. Beim Auswaschen derselben mit Alkohol und Äther zeigte sich aber, daß im Filtrat eine große Menge freien Wasserstoffsperoxyds enthalten war, ohne die äquivalente Menge Natriums, und trotzdem war das gebildete Natriumdioxyd-bicarbonat vollwertig. Dieses Verhalten ließ sich nur so erklären, daß in dem ursprünglich vorhandenen Natriumperhydrat eine größere Menge Krystallwasser-speroxyd enthalten war, als der molekularen Menge entsprach¹⁾, die nun aus der gebildeten Bicarbonatverbindung frei wurde und sich glatt entfernen ließ. Es schien deswegen nötig, zunächst die Bildung des Natriumperhydrats wieder zu studieren, um ein Natriumperhydrat zu erhalten, welches frei von Krystallwasserstoffsperoxyd war, also in seiner Zusammensetzung dem Tafelschen Natrylhydrat, $\text{NaO} \cdot \text{OH}$, genau entsprach. Dies schien aus dem Grunde durchaus nötig, um bei den hier schon an und für sich kompliziert vorliegenden Verhältnissen ganz einwandfreie Ausgangsmaterialien zu haben. Aus der folgenden Tabelle ersieht man die verschiedenen Versuche, die in dieser Richtung vorgenommen wurden, indem das Wasserstoffsperoxyd mit dem Natriumalkoholat in verschiedenen molekularen Mengenverhältnissen zusammengebracht wurde und in jedem der so erhaltenen Natriumtrioxydhydrate sowohl der Alkaligehalt wie der peroxydische Sauerstoffgehalt bestimmt wurde. Bei diesen Versuchen zeigte sich deutlich die Neigung des Natriumtrioxydhydrates, noch Wasserstoffsperoxyd bis zur Höhe von $\frac{1}{2}$ Molekül auf 1 Molekül der Verbindung anzulagern.

Nr.	Angewandt wurden in Alkohol gelöst		Titer für 0.2 g des ge- fundenen Hydrats		Im Filtrat wurden ge- funden	
	Na	H ₂ O ₂ von 63 %	in ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO ₄	in ccm $\frac{1}{10}$ -HCl	Na	H ₂ O ₂
	g	g			g	g
1	1	4.75	77.8	26.8	0.022	1.338
2	1	2.35	76.0	27.3	0.327	0.092
3	1	2.35	77.3	27.2	0.334	0.093
4	7.7	18.8	74.6	27.8	1.932	0.143
5	1	1.77	70.2	32.6	0.316	0.076
6	1	1.18	63.8	32.5	0.508	0.078
7	15.6	19.4	70.6	33.3	—	—
8	8	9.9	68.5	33.8	—	—
9	2	1.77	64.6	33.5	1.521	0.050

¹⁾ Schöne, *Ann. d. Chem.* **193**, 258.

Aus der folgenden Tabelle ist dieses aus den Analysenresultaten erhaltene Material molekular umgerechnet.

Nr.	Angewandte Moleküle H_2O_2 auf 1 Atom Na	Im erhaltenen Hydrat wurden gefunden auf 1 Atom Na	
		Atome aktiver Sauerstoff	Moleküle Wasser
1	2.02	1.45	1.13
2	1.00	1.39	1.11
3	1.00	1.42	1.10
4	1.05	1.34	1.08
5	0.75	1.08	0.73
6	0.50	0.92	0.87
7	0.53	1.05	0.67
8	0.52	1.01	0.66
9	0.25	0.91	0.79

Als beste Versuchsbedingung zur Darstellung eines Natriumtrioxydhydrats von der Formel $NaO.OH$ ergab sich schließlich die, eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat auf eine Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Wasserstoffsperoxyd wirken zu lassen. Unter diesen Verhältnissen bleibt das eine halbe Mol.-Gew. Natriumalkoholat im Alkohol gelöst zurück und dient nur dazu, die Anlagerung von Krystallwasserstoffsperoxyd an das gebildete Natriumtrioxydhydrat zu verhindern.

Der im Natriumtrioxydhydrat, $NaO.OH$, enthaltende peroxydische Sauerstoff ist sicherlich als Konstitutionssauerstoff gebunden und liegt nicht etwa in der Form von Krystallwasserstoffsperoxyd vor, denn, wie vorhin erwähnt, läßt sich nach der Behandlung mit Kohlensäure das Krystallwasserstoffsperoxyd durch Auswaschen mit Alkohol entfernen, während der chemisch gebundene in der Verbindung bleibt. Außerdem zeigt auch hier die Analyse, daß der Wassergehalt, mit dem das Natriumtrioxydhydrat krystallisiert, geringer ist als einem Molekül Wasser entspricht.

Aus den obigen Versuchen geht also hervor, daß man unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ein Natriumtrioxydhydrat, $NaO.OH$, erhält, welches dem Tafelschen Natrylhydrat in seiner Zusammensetzung gleich ist. In seinem Verhalten gegen Kohlensäure aber verhält es sich durchaus verschieden vom Tafelschen Natrylhydrat, wie auch die aus beiden Verbindungen gebildeten überkohlen-sauren Salze in ihrem Verhalten durchaus zu unterscheiden sind. Die Konstitutionsverschiedenheit, die diesen Verbindungen zugrunde liegt, ist schon im theoretischen Teil erörtert worden.

Die Darstellung des Bicarbonats aus dem Natriumtrioxydhydrat geschah in derselben Weise wie aus dem Natrylhydrat. Das Natrium-

trioxydhydrat wurde erst mit Eis hydratisiert und dann mit fester Kohlensäure behandelt. Aber die Darstellung dieses Bicarbonats ist eine viel leichtere, wie die aus dem Natrihydrat. Die dort so häufig beobachteten energischen Zersetzungen, die manchen Versuch vernichtet hatten, blieben hier ganz aus, und auch das erhaltene Bicarbonat erwies sich als lange nicht so empfindlich beim Trocknen im Exsiccator, wie die aus dem Natrihydrat erhaltene Verbindung. Auch beim Trocknen der Substanz an der Luft trat keine Zersetzung ein.

Das zur folgenden Analyse benutzte Präparat wurde nach seiner Darstellung mit Alkohol und Äther gewaschen. Wie aus der Analyse hervorgeht, fehlt dem Präparat, wie es bei allen diesen Bicarbonaten der Fall ist, eine gewisse Menge sekundärer Kohlensäure.

	Na ₂ O	CO ₂	aktiver Sauerstoff
	%	%	%
Gefundene Werte	26.30	35.00	14.21
Auf wasserfreie Substanz umgerechnete Werte	34.83	46.35	18.82
Berechnet für Na ₂ C ₂ O ₇ (2 NaHCO ₃ — H ₂ O) .	34.09	48.35	17.59

Auch dieses Präparat verliert, längere Zeit getrocknet, langsam sein Krystallwasser, und hier tritt der Fall wieder ein, daß dann der Wasserstoffgehalt im Verhältnis zum peroxydischen Sauerstoff ein zu geringer ist, als daß er die Annahme einer Krystallwasserstoffsperoxydverbindung zuließe. Es liegt vielmehr ein wahres überkohlen-saures Salz vor.

Die Analyse 2 ist nach 5-monatlichem trockenem Aufbewahren der Substanz vorgenommen, die Analyse 3 nach 14-monatlichem.

Gefundene Werte für Analyse 2:

Na₂O = 39.15 %, CO₂ = 35.98 %, aktiver O = 13.12 %, H₂O = 11.75.

Gefundene Werte für Analyse 3:

Na₂O = 39.95 %, prim. CO₂ = 28.41 %, sek. CO₂ = 8.79 %,
aktiver Sauerstoff = 11.65 %, H₂O = 11.75 %.

Bei dieser ersten Analyse ist besonders interessant, daß der Verlust der ursprünglichen Substanz an sekundärer Kohlensäure und an Sauerstoff direkt molekular ist; man muß also annehmen, daß diese beiden atomar gebunden sind, so daß der Weggang des einen auch den Fortgang des anderen veranlaßt. Dieses direkt atomare Entweichen von sekundärer Kohlensäure und peroxydischem Sauerstoff hat sich nicht immer gezeigt, aber stets war der Fortgang des einen mit dem des anderen verknüpft.

Schon in ihrem äußeren Verhalten gegen Wärme unterscheidet sich das vorliegende, aus Natriumtrioxydhydrat dargestellte Bicarbonat von dem aus dem Tafelschen Natrylhydrat erhaltenen. Die hier vorliegende Verbindung gibt zwar z. B. beim kürzeren Erwärmen auf dem Wasserbade einen beträchtlichen Teil von Wasser, Kohlensäure und aktivem Sauerstoff ab, aber der Rückstand besitzt immer noch einen den Verhältnissen entsprechenden hohen Titer, wie die folgenden Zahlen zeigen:

0.2 g Sbst., $\frac{1}{2}$ Std. auf 70—80° erwärmt, titr. z. Schluß = 27.2 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄
 0.2 » » 2 » » 70—80° » » » » = 23.0 » $\frac{1}{10}$ -KMnO₄
 0.2 » » 2 » » 70—80° » » » » = 22.0 » $\frac{1}{10}$ -KMnO₄
 0.2 g Sbst. titrierten zum Beginn = 34 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.

Es sei hier hervorgehoben, daß dieses hier erhaltene Natriumtrioxyd-bicarbonat schon von Tanatar durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumbicarbonat darzustellen versucht wurde, daß es sich dabei aber nicht bildet.

Natriumtrioxyd-carbonat, Na₂CO₅.

Da das eben beschriebene Natriumtrioxyd-bicarbonat eine relativ große Beständigkeit zeigt, lag es nahe, daß das zur Bildung dieses notwendig entstehende Zwischenprodukt, das Natriumtrioxydcarbonat, auch zu erhalten sein müßte.

Die Darstellung desselben geschieht so, daß ganz frisch hergestelltes Natriumtrioxydhydrat (18.75 g) mit Wasser (5.2 g) hydratisiert wird und mit der berechneten Menge Kohlensäure (6.8 g) unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln versetzt wird. Zuerst wird die Masse dann vorübergehend sehr feucht und backt zusammen; nach Aufnahme aber von ca. $\frac{2}{3}$ der berechneten Kohlensäuremenge ist die Substanz wieder staubig trocken.

Zur Analyse wurde das Präparat mit Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Vertreiben des Äthers im Vakuum sofort analysiert.

	Gefundene Werte für	
	Analyse 1	Analyse 2
	%	%
Na ₂ O	33.37	34.28
primäre CO ₂	23.30	22.91
sekundäre CO ₂	0.88	0.11
aktiver Sauerstoff	16.49	16.43
H ₂ O	26.08	26.76

	Auf wasserfreie Substanz umgerechnete Werte für		Berechnet für Na ₂ CO ₃
	Analyse 1 %	Analyse 2 %	
Na ₂ O	45.07	46.49	44.92
CO ₂	32.66	31.22	31.87
aktiver Sauerstoff	22.24	22.28	23.19

Die Haltbarkeit dieses Salzes ist wiederum viel geringer wie die des entsprechenden Bicarbonats, was sich auch beim Trocknen der Substanz und beim längeren Aufbewahren zeigte.

Die obigen Verfahren sollen zur Darstellung von Percarbonaten anderer Elemente benutzt werden.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.

52. T. Kumagai und R. Wolfenstein: Über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol.

(Eingegangen am 23. Januar 1908.)

Bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkylseitenketten gelangten Moritz und Wolfenstein¹⁾ zu den entsprechenden Dibenzylkohlenwasserstoffen, so z. B. von Toluol zum Dibenzyl. In analoger Weise erhielten Kattwinkel und Wolfenstein²⁾ aus dem *p*-Tolunitril das *p*-Dicyandibenzyl.

Diese Reaktionseinwirkung des Kaliumpersulfats haben wir nun auf das *p*-Kresol angewandt, um auf diese Weise zu einem Dioxydibenzyl zu gelangen. Es tritt auch hierbei, wenn die Einwirkung des Kaliumpersulfats auf *p*-Kresol in *neutraler* Lösung vor sich geht, eine derartige Kondensation ein. Über das so entstehende Dioxydibenzyl wird an anderer Stelle publiziert werden; hier aber soll über eine eigenartige Atomverschiebung der Methylgruppe berichtet werden, die bei der Einwirkung des Kaliumpersulfats auf *p*-Kresol in *saurer* Lösung stattfindet. Hierbei tritt nämlich in der Hauptsache keine Kondensation der Kresolkerne zu einer Dibenzylverbindung ein, sondern es wird dem Kresolmolekül bloß ein Sauerstoffatom zugeführt.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 432 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 2423 [1901].