

lich, die Gefäße so zu gestalten, daß sie 40—50 ccm Flüssigkeit aufnehmen können.

Dagegen ist eine Beschränkung der Anwendbarkeit zweifellos dadurch gegeben, daß das abgeschiedene Metall vom Material der Kathode nur auf umständliche Weise getrennt werden kann. Wenn also das abgeschiedene Metall zum Zweck einer zweimaligen Abscheidung oder aus anderen Gründen wieder gelöst werden soll, würde dem bisher fast für unersetzlich gehaltenen Platin wenigstens in den meisten Fällen immer noch der Vorzug zu geben sein.

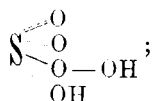
272. Richard Willstätter und Emil Hauenstein: Zur Kenntnis der Caroschen Säure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingeg. am 26. April 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Die Formel und die Konstitution der Caroschen Säure gilt noch als unentschieden.

A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁾ haben auf Grund des Verhältnisses: aktiver Sauerstoff : $\text{SO}_2 = 1:1$ die Formel aufgestellt:



alle Reaktionen stimmen dafür aufs beste. Das Verhältnis $\text{O} : \text{SO}_2$ beweist aber die Formel nicht eindeutig; es läßt sich nach H. E. Armstrong und T. M. Lowry²⁾ auch in Einklang bringen mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$.

Verschiedene Methoden sind herangezogen worden, um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, aber ohne Erfolg, da die analytischen Ergebnisse ebensowohl für die Annahme einer zweibasischen Peranhydroschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$) wie einer einbasischen Sulfomonopersäure (H_2SO_5) stimmen, nämlich:

1. Zersetzung des Calciumsalzes: auf 1 Äquivalent O wird $\frac{1}{2}$ Äquivalent H_2SO_4 frei³⁾.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 853 [1901]. ²⁾ Proc. Roy. Soc. **70**, 94 [1902].

³⁾ Nach H. E. Armstrong und T. M. Lowry, loc. cit.

2. Abnahme der Acidität bei der Reaktion der Säure auf Jodkalium: auf 1 Äquivalent von entbundenem Jod verschwindet $\frac{1}{2}$ Äquivalent Säure ¹⁾.

3. Sauerstoffabgabe einer trocken gewogenen Menge von unreinem Caroschem Salz. Das Ergebnis wird von T. S. Price ²⁾ zugunsten der Formel KHSO_3 gedeutet; allein es schließt nicht die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ für das exsiccatorrockene Salz aus.

In die Lehr- und Handbücher haben beide Formeln Eingang gefunden. Erdmann ³⁾ gibt an: »Armstrong und Lowry stellten zuerst für die Carosche Säure die Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf, die dann von Mugdan bewiesen wurde«. Richtiger folgert das Handbuch von Gmelin-Kraut-Friedheim ⁴⁾: »Die Carosche Säure ist demnach entweder zweibasisch und entspricht der Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 (= 2 \text{H}_2\text{SO}_5 - \text{H}_2\text{O})$ oder einbasisch ⁵⁾, entsprechend der Formel H_2SO_5 «.

Zwischen den beiden Möglichkeiten sucht eine neue Arbeit von H. Ahrle ⁶⁾ zu entscheiden, von der wir erst lange nach dem Abschluß unserer Untersuchung Kenntnis erhielten. Ahrle findet in Versuchen über die Kinetik eines sich umwandelnden Gemisches von Hydroperoxyd und Schwefelsäure eine Bestätigung für die Formel H_2SO_5 der Caroschen Säure.

Eine sichere Lösung der Frage ist selbst von der Darstellung und Analyse reiner Salze der Caroschen Säure nicht zu erwarten; denn wenn die Säure gemäß der Formel H_2SO_5 zusammengesetzt ist, kann die Analyse eines Salzes MeHSO_5 auch auf ein wasserhaltiges Peroxyd-sulfat, $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$, gedeutet werden.

Eindeutig ergibt sich aber die Formel von Baeyer und Villiger bei der Acylierung der »Sulfopersäure« (so darf man wohl in Analogie mit Benzopersäure kürzer sagen statt »Sulfomonopersäure«).

¹⁾ Nach M. Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 719 und 980 [1903] und T. S. Price, Journ. Chem. Soc. **83**, 543 [1903].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 53 [1906].

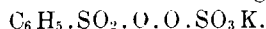
³⁾ Lehrbuch der anorg. Chemie, IV. Aufl., 1906, S. 271.

⁴⁾ Band I, Abt. I, S. 570 [1907].

⁵⁾ Genauere ist die Sulfomonopersäure nach der Formel H_2SO_5 einbasisch zwar im Calciumsalz und in den auf verschiedene Indicatoren neutral oder schwach sauer reagierenden Alkalisalzen MeHSO_5 , aber sie wird auch zweibasisch auftreten und alkalisch reagierende Alkalisalze Me_2SO_5 bilden.

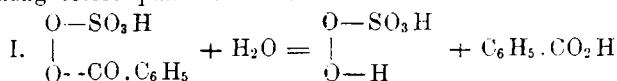
⁶⁾ Vortrag im Oberrhein. Bezirksverein des Ver. Deutsch. Chem., Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 2447 [1908]; nach der Niederschrift der vorliegenden Mitteilung erschien die Abhandlung von H. Ahrle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 129 [1909].

Als ein halb acyliertes Hydroperoxyd läßt sich nämlich die Carosche Säure nach den üblichen Methoden acylieren; bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die annähernd neutrale Lösung von »Sulfopersalz« erhalten wir die Benzoylverbindung, eine einbasische Säure, die in der Form eines schönen, beständigen Kaliumsalzes von der Formel $C_6H_5.CO.O.O.SO_3K + H_2O$ auskristallisiert. Mit Benzolsulfochlorid entsteht das analoge Salz

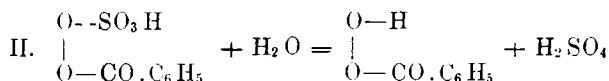


Die beiden Acylderivate sind keine Persäuren mehr, sondern sie gehören in die Reihe der Peroxyde. Ihrer Konstitution nach stehen sie als gemischte Peroxyde zwischen der Überschwefelsäure und dem Benzoperoxyd. Nach den Erfahrungen von v. Baeyer und Villiger¹⁾ sind die beiderseits substituierten Wasserstoffsperoxyde wenig reaktionsfähig. Dies trifft in der Tat zu für die Benzoylverbindung, welche sich gegen Jodwasserstoff genau so wie Persulfat verhält. Die Benzolsulfoverbindung hingegen nähert sich erheblich der Caroschen Säure, offenbar weil sie sehr leicht hydrolytisch gespalten wird; aus nicht gerade sehr verdünnter Lösung fällt sie augenblicklich schwarzes Jod.

Die Konstitution der Acylverbindungen geht aus ihren Spaltungen sicher hervor. In alkalischer Lösung zerfällt die Benzoylverbindung sofort quantitativ nach dem I. Schema:

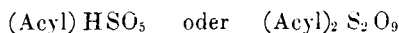


in Carosches Salz und Benzooat. In saurer Lösung, z. B. bei der Einwirkung ätherischer Schwefelsäure, erfolgt der Zerfall nach der anderen Richtung:



unter Bildung der Benzopersäure von Baeyer und Villiger²⁾.

Da bei der Acylierung gemäß der Analyse die Carosche Säure auf 1 At. S 1 Acyl aufgenommen hat, so kommt den Derivaten entweder die Formel



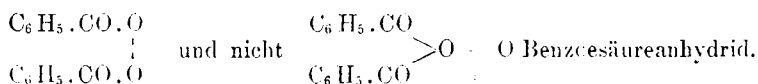
zu. Nur nach der ersten Formel ist die Benzoyl- oder Benzolsulfoverbindung eine Säure.

Demnach ist die Carosche Säure, wie v. Baeyer und Villiger angenommen haben, Sulfomonopersäure.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1569 [1900]. ²⁾ Diese Berichte **33**, 3387 [1900].

Hinsichtlich der Konstitution der beiden Überschwefelsäuren ist vorausgesetzt worden, daß die Derivate des Hydroperoxyds sich von der Formel H.O.O.H , nicht von H.O.H ableiten. Für ein organisches Derivat, das Diäthylperoxyd, ist diese Annahme von

Baeyer und Villiger¹⁾ bestätigt worden durch die Reduktion zu Alkohol mit Hilfe von Zinkstaub und Eisessig-Schwefelsäure, sowie durch alkalische Pyrogallollösung. Wir haben diese Beweisführung ergänzt, indem wir auf Diäthylperoxyd Wasserstoff bei Gegenwart von Platin einwirken liessen. Auch so entsteht Äthylalkohol. Und wir wandten diese gelinde Reduktionsmethode bei einem acylierten Hydroperoxyd an, dem Benzoperoxyd. Es gab quantitativ Benzoesäure:



Experimenteller Teil.

Darstellung des Caroschen Reagens.

Man pflegt die Lösung der Sulfopersäure im wesentlichen nach dem D. R.-P. 105857 aus Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure zu gewinnen²⁾. Wir finden es nützlich, das Kaliumpersulfat durch das Natrium- und Ammoniumsulfat zu ersetzen. Da diese beiden Persulfate viel leichter löslich sind, läßt sich die Umsetzung mit Schwefelsäure mit geringerer Mühe vollständig ausführen. Auch die Neutralisation mit Ammoniak ist bequemer als die mit Pottasche.

20 g Ammoniumpersulfat werden mit 11 ccm konzentrierter Schwefelsäure verrieben. Nach 1-stündigem Stehen im Eisschrank nimmt man die Mischung mit 50 g Eis auf und neutralisiert sie unter guter Kühlung mit konzentriertem Ammoniak oder zweckmäßig mit Ammoniakgas, das durch eine als Rührer dienende Röhre eingeleitet wird. Man muß sorgfältig darauf achten, daß die Flüssigkeit auch nicht vorübergehend ammoniakalisch wird. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff war ähnlich wie bei der Verarbeitung von Kaliumsalz, die Sauerstoffkonzentration war etwas höher (z. B. 1 g akt. O in 100 ccm).

Die Darstellung von sulfopereurem Natrium bietet noch den Vorteil gegenüber dem Kaliumsalz, daß bei der Neutralisation mit Na-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3387 [1900].

²⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte **32**, 3625 [1899]; E. Bamberger, diese Berichte **33**, 1781 [1900] und Inauguraldiss. von M. Czerkis, Zürich 1902.

triumcarbonat das ausfallende wasserhaltige Sulfat die Lösung sehr stark konzentriert.

Bei dieser Verwendung von Natriumpersulfat ist darauf zu achten, daß es kein Chlornatrium enthalten darf.

Das Salz¹⁾ kristallisiert wasserfrei in harten Prismen; es gibt (und ebenso Ammoniumpersulfat) mit 1 Äquivalent Schwefelsäure kein primäres Persulfat, sondern eine Krystallisation von sekundärem Sulfat.

0.2650 g Subst.: 0.1575 g Na_2SO_4 . — 0.1253 g Subst. oxydierten 10.60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ferrosalz.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ber. Na 19.35, O 6.72.

Gef. » 19.27, » 6.77.

Zur Analyse der Sulfopersäure.

Bei der Untersuchung von Caroschem Reagens hat man Hydroperoxyd, Sulfomonopersäure und Perschwefelsäure neben einander zu bestimmen. Dies geschieht nach v. Baeyer und Villiger²⁾ durch Titration von Hydroperoxyd mit Permanganat, von Caroscher Säure durch die rasche, von Persulfat durch die langsame Einwirkung (24 Stunden) auf Jodwasserstoff.

Es gelingt, mit nur einer Maßlösung die drei Bestimmungen schnell auszuführen, wenn man auch Carosche Säure und Perschwefelsäure durch Vermittlung von Ferrosalz mit Permanganat titriert.

Persulfate werden nach M. Le Blanc und M. Eckardt³⁾ mit Ferrosalz in der Wärme bestimmt. Carosche Säure wirkt schon bei 0° momentan auf Ferrosalz ein. Eine allgemein brauchbare Methode für die Titration der beiden Persäuren neben einander läßt sich auf den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit gegen Ferrosalz nicht gründen, weil Überschwefelsäure auch schon in der Kälte und momentan erheblich reagiert. Bei der Oxydationsmischung aber, welche viel Carosche Säure und wenig Überschwefelsäure enthält, haben wir bei der Bestimmung der Sulfomonopersäure durch die schnelle Oxydation von Ferrosalz bei 0° übereinstimmende Werte gefunden mit der jodometrischen Methode von Baeyer und Villiger.

25 ccm einer mit Permanganat eingestellten Mohrschen Lösung (ca. 40 g Mohrsches Salz mit 150 ccm konzentrierter H_2SO_4 in 1 l) werden mit 300 ccm Wasser verdünnt und durch Eintragen von Eis auf 0° gekühlt. Man fügt 10—20 ccm des zehnfach verdünnten Caroschen Reagens hinzu, indem man das Oxydationsmittel aus der Pi-

¹⁾ D. R.-P. 77340 und 81404; D. R.-P. 172 508.

²⁾ Diese Berichte **34**, 853 [1901].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochemie **5**, 355 [1899].

pette vorsichtig auf das Eis fließen läßt. Nach dem Umrühren wird sogleich mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 zurücktitriert.

Aktiver Sauerstoff von Perschwefelsäure + Caroscher Säure mit Ferrosalz bestimmt	Aktiver Sauerstoff von Caro- scher Säure	
	mit Ferrosalz bestimmt	jodometrisch bestimmt
10.66 mg	10.04 mg	10.03 mg
3.01 »	2.65 »	2.65 »
18.43 »	13.42 »	13.37 »
22.00 »	20.16 »	20.15 »
14.33 »	11.02 »	11.04 »
20.35 »	13.29 »	13.34 »

Beständigkeit der Lösungen von Sulfopersalz.

Für das Arbeiten mit Sulfomonopersäure (z. B. für die Acylierung) ist es nützlich, die Beständigkeit genauer als bisher zu kennen, namentlich in alkalischen Medien. Wir haben das gewöhnliche Carosche Reagens bei Zimmertemperatur untersucht und zwar die auf Lackmus neutrale, ca. $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumsalzlösung. Sie ist recht beständig, in 3 Tagen verliert sie weniger als 5 % des wirksamen Sauerstoffs. Zusatz von Kaliumcarbonat bewirkt schnelle Zersetzung. Ähnlich wirkt ein Gehalt an Kaliumhydroxyd: noch viel schneller wird die Persäure durch freies Ammoniak zerstört, da dieses reduzierend darauf einwirkt.

Überraschend ist es, daß bei einem starken Gehalt an Kaliumhydroxyd die Lösung des Sulfopersalzes viel beständiger ist als schwach alkalisch oder kohlendauer alkalisch; hieraus geht hervor, daß die Carosche Säure durch Bildung von Dikaliumsalz an Beständigkeit gewinnt.

Wasserstoffsuperoxyd ist in all diesen Fällen nicht aufgetreten.

Der Zusatz der Reagenzien wird im Folgenden in Äquivalenten, bezogen auf den aktiven Sauerstoff der Caroschen Säure, verzeichnet. Die Tabelle gibt den aktiven Sauerstoff in Prozenten des ursprünglichen Gehaltes der Lösung an.

Zeit	Kalium- salz, $\frac{1}{10}$ -n.	Zusatz von NH_3 10 Äqui- valente	Zusatz von K_2CO_3		Zusatz von KOH	
			2 Äqui- valente	20 Äqui- valente	2 Äqui- valente	20 Äqui- valente
sofort	—	75.7	—	—	90.3	91.3
5 Min.	100.0	30.0	65.6	76.4	76.7	89.6
1 Std.	100.0	0	32.4	23.3	25.9	83.7
15 »	97.2	—	15.2	0	0	48.9
70 »	95.1	—	4.6	—	—	20.0
240 »	89.2	—	0	—	—	0.9

Beim Stehen dieser Kaliumsalzlösung mit einem Zusatz von 10 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verminderte sich der Sauerstoff in 22 Stunden um 5.3 %.

Die verminderte Beständigkeit der $\frac{1}{10}$ -n. Caroschen Salzlösung beim Erwärmen zeigt sich bei folgenden zwei Proben:

5 Minuten	80°	79.0 %
10 »	40°	89.3 »

Bildung von Sulfopersäure und Perschwefelsäure aus Hydroperoxyd.

Die Entstehung der Caroschen Säure aus Hydroperoxyd mit Schwefelsäure ist von Baeyer und Villiger¹⁾ in wäßriger Lösung untersucht worden. Unter Ausschluß von Wasser²⁾ läßt sich die Reaktion schön mit Hilfe krystallhydroperoxydhaltiger Salze untersuchen, z. B. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ³⁾, das etwa 20 % Hydroperoxyd enthält. Auf diese Weise gelingt es, das Hydroperoxyd fast quantitativ mit der Schwefelsäure umzusetzen, aber es zeigt sich, daß neben überwiegender Caroscher Säure stets in geringerer wechselnder Menge Peroxydschwefelsäure gebildet wird.

Die Hydrolyse der Überschwefelsäure zum Wasserstoffsperoxyd ist also in ihrem ganzen Verlaufe umkehrbar.

Wir haben z. B. 2.09 g fein gepulvertes Ammoniumsulfat-Hydroperoxyd (mit 20.74 % H_2O_2) im Laufe einer halben Stunde in 7 g Monohydrat von $-\text{10}^\circ$ eingetragen; dabei trat Verflüssigung ein. Nach weiterem einhalbstündigem Stehen bei 0° wurde mit Eis verdünnt und die Lösung titriert. Sie enthielt 99.1 % vom angewandten aktiven Sauerstoff in folgenden Formen:

0.0016 g O als H_2O_2	=	0.8 %
0.1734 g O als H_2SO_5	=	85.7 »
0.0272 g O als $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	=	13.5 »

Bei einem ähnlichen Versuche waren 1.4 % des aktiven O als H_2O_2 , 93.5 % als H_2SO_5 und 5.1 % als $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ vorhanden. Und bei Verwendung von 5-prozentigem Oleum und 15 Minuten langem Stehen nach Eintragen des Hydroperoxydsalzes fanden wir 1.0 %

¹⁾ Diese Berichte **33**, 124 [1900]; vergl. hierzu T. M. Lowry und J. H. West, Journ. Chem. Soc. **77**, 950 [1900].

²⁾ Unter Vermeidung von Wasser ist diese Reaktion mit Schwefeltrioxyd und wasserfreiem Hydroperoxyd in eleganter Weise ausgeführt worden von H. Ahrlé; vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 129 [1909]. Die Bildung von Überschwefelsäure neben Caroscher Säure hat Ahrlé nicht beobachtet.

³⁾ R. Willstätter, diese Berichte **36**, 1828 [1903].

aktiven O in der Form von H_2O_2 , 90.9 % als H_2SO_5 und 8.0 % als $H_2S_2O_8$.

Peroxyd-benzoe-schwefelsaures Kalium, $C_6H_5.CO.O.O.SO_3K$.

Die gegen Lackmus neutrale Lösung der Caroschen Säure wird mit der nach dem Gehalt an aktivem Sauerstoff berechneten Menge Benzoylchlorid in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Dabei hält man die Temperatur auf 0° und die Reaktion der Flüssigkeit durch Eintropfen von Kalilauge stets annähernd neutral. Das Kaliumsalz der Benzoylverbindung scheidet sich krystallinisch ab in einer Ausbeute von 50—60 % der Theorie; wir erhielten z. B. 18 g aus 170 ccm Caroschen Reagens mit 1.56 g aktivem Sauerstoff. Arbeitet man mit einer von Wasserstoffsperoxyd freien Sulfo-monopersäure, so enthält das Rohprodukt kein Benzoperoxyd; es ist gewöhnlich nur mit etwas Kaliumsulfat verunreinigt.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich, neutral reagierend. Durch Umkrystallisieren wird es leicht rein erhalten, wenn man mit der Temperatur nicht über $50-55^\circ$ geht und längeres Erwärmen vermeidet; sonst zersetzt sich das Peroxyd unter Braunfärbung.

Das Kaliumsalz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in schönen, farblosen Prismen mit domatischen Endflächen. Es ist luftbeständig und verliert sein Krystallwasser auch nicht über Chlorcalcium.

0.1988 g Sbst.: 0.0631 g K_2SO_4 . — 0.1935 g Sbst.: 0.0615 g K_2SO_4 . — 0.3194 g Sbst.: 0.2755 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_7H_5O_6SK + H_2O$. Ber. K 14.27, S 11.68.

Gef. » 14.25, 14.27, » 11.84.

Im Vakuum über Schwefelsäure gibt die Substanz das Krystallwasser ab, beim Stehen an der Luft nimmt sie es wieder auf.

0.4702 g Sbst. verloren 0.0312 g H_2O .

$C_7H_5O_6SK + H_2O$. Ber. H_2O 6.57. Gef. H_2O 6.63.

0.2066 g Sbst. (entwässert): 0.0704 g K_2SO_4 .

$C_7H_5O_6SK$. Ber. K 15.28. Gef. K 15.30.

Auf Jodwasserstoffsäure wirkt die Benzoylverbindung langsam oxydierend ebenso wie Persulfat; wir haben die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch langdauernde Einwirkung auf angesäuerte Jodkaliumlösung nach der Methode der Überschwefelsäure-Titration von Baeyer und Villiger ausgeführt.

I. 0.3504 g Sbst. (lufttrocken) verbrauchten bei 24-stündiger Einwirkung auf angesäuertes Jodkalium nach Abrechnung von 0.31 ccm für den blinden Versuch 25.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. — II. 0.2326 g Sbst. (entwässert) verbrauchten 18.11 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

I. $C_7H_5O_6SK + H_2O$. Ber. O 5.83. Gef. O 5.79.

II. $C_7H_5O_6SK$. Ber. O 6.26. Gef. O 6.23.

Auch aus Alkohol läßt sich das Kaliumsalz umkrystallisieren; es scheidet sich wasserfrei in seidenglänzenden Nadeln aus, die an der Luft unter Anziehung von Wasser ihren Glanz einbüßen.

0.3448 g Sbst. nahmen 0.0241 g H_2O auf.

$C_7H_5O_6SK$. Ber. H_2O 7.03. Gef. H_2O 6.99.

Die wasserfreie Verbindung kann schon durch Reiben mit einem scharfen Glasstab zum Verpuffen gebracht werden; das wasserhaltige Salz explodiert beim Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf ca. 70—80°.

Eine sehr charakteristische Farbreaktion gibt das Benzoylderivat mit Ferrosulfat; selbst in verdünnter Lösung tritt eine intensiv violette Färbung auf, die noch in $\frac{1}{2000}$ -n. Lösung deutlich ist. Mit Eisenchlorid entsteht diese Färbung beim Erhitzen.

Gegen Anilinwasser verhält sich das Kaliumsalz wie Persulfat. Permanganat entfärbt es in schwefelsaurer Lösung langsam, viel träger als Benzopersäure. Bariumchlorid gibt mit dem Kaliumsalz keinen Niederschlag, erst beim Erhitzen wird Bariumsulfat gefällt. Bariumhydroxyd liefert eine gelbliche Fällung, anscheinend von sulfomonopersaurem Salz, das sich sehr leicht unter Entbindung von Sauerstoff zersetzt; auch Bleiessig erzeugt einen gelben, flockigen Niederschlag.

Die Peroxydbenzoeschwefelsäure ist in wäßrig-mineralsaurer Lösung beständig, in alkalischer Lösung gänzlich unbeständig. Säuert man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure an, so tritt im Laufe eines Tages weder in der Art der oxydierenden Wirkung noch im Gehalt an aktivem Sauerstoff eine Änderung ein. Wird hingegen das Salz mit verdünnter Lauge versetzt, so zeigt sofort sein gesamter aktiver Sauerstoff die Reaktionsfähigkeit der Sulfomonopersäure. Und beim Stehen erfolgt Sauerstoffverlust wie bei einer alkalischen Lösung der Caroschen Säure.

Hydrolyse der Peroxyd-benzoe-schwefelsäure.

Durch Alkali: 1.45 g wasserhaltiges Kaliumsalz, das zufolge der Titration 5.81 % aktiven Sauerstoff enthielt, wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit 10 ccm 30-prozentiger Kalilauge versetzt. Nach kurzem Stehen haben wir unter Kühlen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei fielen 0.42 g Benzoesäure (vom Schmp. 120.5°) aus und durch Ausäthern ließen sich noch 0.21 g der Säure isolieren, die keinen aktiven Sauerstoff enthielt; die berechnete Menge der Benzoesäure ist 0.64 g. Der gesamte aktive

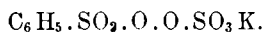
Sauerstoff war in der sauren Mutterlauge in der Form von Caroscher Säure enthalten; durch die schnelle Einwirkung auf Jodkalium fanden wir 0.083 g aktiven Sauerstoff, während 0.084 g angewandt waren.

Mit Schwefelsäure in Äther. Wird das wasserhaltige Kaliumsalz mit der äquivalenten Menge ätherischer Schwefelsäure behandelt, so spaltet sich die frei gemachte Peroxybenzoeschwefelsäure in Benzopersäure und Schwefelsäure. Wir haben z. B. 3.4 g krystallisiertes Kaliumsalz mit 63 g 0.89-proz. ätherischer Schwefelsäure (d. i. fast die berechnete Menge) 8 Stdn. an der Maschine geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und vorsichtigen Verdunsten des Äthers hinterblieb die Benzopersäure schwefelfrei in der berechneten Ausbeute (1.7 g) annähernd rein als gelbliches Öl von heftig stechendem Geruch, das bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Die Substanz wies die von Baeyer und Villiger beschriebenen Merkmale der Benzopersäure auf: so die für ein substituiertes Hydroperoxyd sehr auffällige Leichtflüchtigkeit, die reduzierende Wirkung auf angesäuertes Permanganat, die momentane Oxydation von angesäuertem Jodkalium; dabei fiel das Jod in der schwarzen Form aus. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff war bei dem Rohprodukt zu niedrig. Zur Trennung von beigemischter Benzoesäure haben wir die Persäure in wenig Petroläther aufgenommen; bei starker Abkühlung krystallisierte sie rein aus in farblosen Blättern.

0.1374 g Subst. entsprachen 19.48 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_7H_5O_3$. Ber. O 11.59. Gef. O 11.34.

Peroxyd-benzolsulfo-schwefelsaures Kalium,



Während die Acylierung von Hydroperoxyd mit Benzolsulfochlorid noch nicht gelungen ist, läßt sich die Carosche Säure in verdünnter Lösung leicht mit diesem Reagens abscheiden. Dabei muß man die Reaktion sorgfältig neutral halten und die Temperatur genau bei 8—12°; in der Kälte erfolgt fast keine Einwirkung, bei höherer Temperatur beginnt rasch eine Zersetzung, die an der Gelbfärbung der Flüssigkeit kenntlich wird. Wir haben z. B. aus 140 ccm Caroschen Reagens, das nur 0.668 g aktiven Sauerstoff enthielt, durch abwechselndes Eintropfen von Benzolsulfochlorid und Kalilauge unter Schütteln eine Ausscheidung von 7 g reinem Kaliumsalz erhalten (d. i. ca. 60 % der Theorie); das Rohprodukt enthält höchstens ein wenig Kaliumsulfat.

Die Benzolsulfoverbindung läßt sich aus Wasser von höchstens 40° gut umkrystallisieren; sie löst sich darin leicht, in kaltem Wasser

schwer; die Lösung reagiert neutral; auch in Alkohol ist das Salz beträchtlich löslich, und es kann mit einiger Vorsicht daraus umkristallisiert werden.

Das peroxyd-benzolsulfo-schwefelsaure Kalium kristallisiert wasserfrei in schönen, glänzenden, vierseitigen Prismen, oft mit pyramidalen Endflächen. Die Substanz ist luftbeständig, aber sie ist weniger haltbar als das oben beschriebene Kaliumsalz: sie zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bräunung im Laufe einiger Wochen.

0.1301 g Sbst.: 0.0384 g K_2SO_4 . — 0.1675 g Sbst.: 0.1354 g $BaSO_4$ (beim Kochen mit angesäuertem $BaCl_2$ -Lösung). — 0.1175 g Sbst.: 0.1890 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_6H_5O_7S_2K$. Ber. K 13.39, 1S 10.97, 2S 21.94.
Gef. » 13.26, » 11.10, » 22.09.

In der Wirkung auf Jodwasserstoffsäure steht das Benzolsulfo-derivat etwa in der Mitte zwischen Überschwefelsäure und Caroscher Säure. Es fällt nämlich im Gegensatz zur Benzoylverbindung aus angesäuertem Jodkalium sofort schwarzes Jod aus, in sehr verdünnter Lösung allerdings nicht mehr, während die Carosche Säure auch in großer Verdünnung noch dieses Verhalten zeigt. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs läßt sich ebenso wie bei der Sulfo-monopersäure mit der schnellen Reaktion auf Jodwasserstoff ausführen.

0.2303 g Sbst. entsprachen 15.57 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. — 0.2130 g Sbst. entsprachen 14.41 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_6H_5O_7S_2K$. Ber. O 5.47. Gef. O 5.41, 5.41.

Auf Schlag oder beim Reiben mit dem Pistill, dem Glasspatel oder einem kantigen Glasstab explodiert das Salz leicht. Beim langsamen Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verpufft es in der Regel bei 80° , manchmal etwas höher; viel niedriger (schon bei $25\text{--}30^\circ$) findet man den Knallpunkt, wenn man das Substanzröhrchen in das schon angewärmte Bad einführt. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure (auch mit Anilin) explodiert das Benzolsulfo-derivat mit scharfem Knall; die Kaliumbestimmung führt man daher durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes bleicht Lackmus, bläut Jodkalium-Stärke-Papier sofort und entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor. Schwefelsaure Permangausäurelösung wird langsam reduziert. Aus Silbernitrat fällt die konzentrierte Lösung des Salzes sofort Silbersuperoxyd. Chlorbarium gibt in der Kälte keinen Niederschlag. Anilinwasser gibt ein braunes Oxydationsprodukt, wie bei der Reaktion mit Persulfat.

Die Peroxyd-benzolsulfo-schwefelsäure ist in neutraler, saurer und am meisten in alkalischer Lösung leicht zersetzlich; dies zeigt sich am Sauerstoffgehalt einer titrierten Lösung, wovon je 10 ccm mit 5 ccm Wasser, 2-n.H₂SO₄ oder 2-n.KOH gleich lange angesetzt waren.

Stunden	neutrale Lösung		saure Lösung		alkalische Lösung	
	Thiosulfat	aktiver O %	Thiosulfat	aktiver O %	Thiosulfat	aktiver O %
0	10.88	100	10.88	100	10.88	100
1	10.45	96.05	10.45	96.05	9.05	83.18
40	4.20	38.60	3.60	33.09	0.80	7.35

Von konzentrierter Kalilauge wird das Benzolsulfoderivat sogleich gespalten, und dann entbindet das gebildete Kaliumsalz Sauerstoff.

Reduktion von Peroxyden mit Platin und Wasserstoff.

Diäthylperoxyd. Man muß das Platin unter Kühlung zum unverdünnten Peroxyd hinzufügen, weil sich sonst die Substanz mit einer Anzahl auf einander folgender Verpuffungen zersetzt. Auch während des Einleitens von Wasserstoff haben wir gekühlt, um nicht zu viel Substanz zu verlieren. Dennoch waren nach 17-stündiger Dauer des Versuchs von 3.5 g Diäthylperoxyd nur 1.7 g übrig geblieben; das Reduktionsprodukt enthielt keinen Äther, es ging bis auf eine Spur bei 77—78° über und erwies sich als Äthylalkohol.

Benzoperoxyd. Die ätherische Lösung von 5 g reinem Peroxyd wurde mit 1.5 g Platinmohr versetzt und so lange mit Wasserstoff behandelt, als aktiver Sauerstoff nachweisbar war. Der Versuch dauerte 30 Stdn. Das Reduktionsprodukt war quantitativ in Alkali löslich, es enthielt also kein Benzoesäureanhydrid. Die gebildete Benzoesäure war nur ein wenig verunreinigt durch Hexahydrobenzoesäure¹⁾, die sich durch ihren Geruch verriet und die den Schmelzpunkt ein wenig herabdrückte (Rohprodukt: Schmp. 117.5—118°).

¹⁾ vfr. R. Willstätter u. E. W. Mayer, diese Berichte **41**, 1479 [1908].