

die erwartete Thionylverbindung augenscheinlich nicht das Endprodukt darstellte.

Diisopropylsulfoxyd,  $(C_3H_7)_2SO$ .

Aus Isopropyljodid und Isopropylmercaptan hergestelltes Diisopropylsulfid wurde in alkoholischer Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd behandelt; das sich hierbei bildende Sulfoxyd blieb jedoch ölig und konnte nicht in geeigneter Weise gereinigt werden.

Hrn. Dr. S. Smiles möchte ich auch an dieser Stelle für das lebhafteste Interesse danken, das er bei der Ausführung dieser Arbeit bewiesen hat.

The Organic Laboratory, University College, London.

480. E. H. Riesenfeld und W. Mau:

Die Unterscheidung von echten Peroxysalzen und Salzen mit Krystall-Wasserstoffsulfoxyd.

[Aus Vetenskapsakademiens Nobel-Institut, Stockholm.]

(Eingegangen am 28. November 1911.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde eine Reaktion beschrieben, die echte Percarbonate und Carbonate mit Krystall-wasserstoffsulfoxyd zu unterscheiden erlaubt. Diejenigen Salze, welche aus neutraler Jodkalium-Lösung Jod ausscheiden, wurden als echte Percarbonate, und diejenigen, welche dieses nicht tun, als Carbonate mit Krystall-wasserstoffsulfoxyd bezeichnet. So wurde gefunden, daß die bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat-Lösungen anodisch sich bildenden Percarbonate echte Percarbonate, daß hingegen die durch Einwirkung von Wasserstoffsulfoxyd auf Alkalicarbonate dargestellten Salze keine Percarbonate, sondern Krystall-wasserstoffsulfoxyd-haltige Salze sind. In der gleichen Weise wurde jetzt auch das von Peltner<sup>2)</sup> dargestellte sogen. Rubidiumpercarbonat der Formel  $Rb_2CO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$  untersucht. Beim Eintragen dieses Salzes in 30-prozentige Jodkalium-Lösung fand nur eine schwache Gelbfärbung, also keine merkliche Jod-Ausscheidung, dagegen starke Sauerstoff-Entwicklung statt. Es verhielt sich also den von Tanatar dargestellten Natrium- und Kalium-Salzen ganz analog, was dafür spricht, daß nicht, wie Peltner meint, »das Wasserstoffsulfoxyd in dieser Verbindung zum Teil fester gebunden anzunehmen ist«, sondern daß alles Wasserstoffsulfoxyd Krystall-

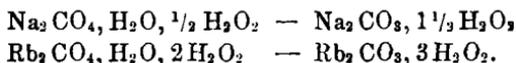
<sup>1)</sup> B. 42, 4377 [1909].    <sup>2)</sup> B. 42, 1777 [1909].

wasserstoffsperoxyd ist, daß man also dem Salze besser die Formel  $\text{Rb}_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}_2$  zuschreibt.

Tanatar <sup>1)</sup>, der diese Reaktion nachgeprüft hat, hat zwar das verschiedene Verhalten der Salze gegen neutrale Jodkalium-Lösung bestätigen können, hält aber die daraus gezogenen Folgerungen, daß die einen Salze echte Percarbonate, die anderen Wasserstoffsperoxyd-Anlagerungsprodukte sind, noch nicht für erbracht. Er weist erstens darauf hin, daß nur die festen Salze oder frisch bereiteten Lösungen diese Reaktion zeigen, daß sich aber die Lösungen nach längerem Stehen gleich verhalten.

Dieser Umstand spricht nicht gegen, sondern für die Annahme, daß die verschieden reagierenden Salze auch wirklich Salze verschiedener Konstitution darstellen. Würden nur die festen Salze, und nicht die Lösungen, verschieden reagieren, so läge die Möglichkeit vor, daß die verschiedenen Reaktionen auf physikalischer Isomerie beruhen. Würden die Lösungen dauernd verschieden reagieren, so könnte man annehmen, daß das verschiedene Verhalten durch die verschiedene Alkalität der Lösungen verursacht ist. Der Umstand aber, daß die Lösungen zuerst verschieden, nach längerer Zeit aber gleich reagieren, zeigt, daß in den Lösungen chemische Umlagerungen stattfinden, die zu den gleichen Endprodukten führen, daß also die Ausgangsstoffe verschiedene chemische Konstitution besitzen.

Nun verhalten sich die Lösungen der einen Stoffe genau so, als ob sie freies Wasserstoffsperoxyd enthielten. Denn Wasserstoffsperoxyd scheidet nicht quantitativ Jod aus neutraler Jodkalium-Lösung aus, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $\text{J}'$  und  $\text{J}_2$  ein, worauf das Wasserstoffsperoxyd unter Sauerstoffentwicklung katalytisch zersetzt wird <sup>2)</sup>. Und zwar verhalten sich gerade diejenigen Stoffe so, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach ebenso gut als Percarbonate wie als Krystallwasserstoffsperoxyd-Salze aufgefaßt werden können, nämlich



Daher ziehen wir die letztere Schreibweise vor und bezeichnen diese Stoffe als Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte.

Die elektrolytisch dargestellten Percarbonate aber zeigen eine fast quantitative Jodausscheidung aus neutraler Jodkalium-Lösung. Diese

<sup>1)</sup> B. 43, 2149 [1910].

<sup>2)</sup> Der Mechanismus dieser Reaktion wurde durch die schönen Arbeiten von Walton, Ph. Ch. 47, 185 [1904], und Abel, Z. El. Ch. 15, 400 [1908], aufgeklärt.

Stoffe enthalten auch keinen Wasserstoff<sup>1)</sup>, können also gar nicht als Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte aufgefaßt werden. Sie werden daher als echte Percarbonate bezeichnet.

Zweitens hat Tanatar auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die als Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte bezeichneten Salze die gleiche Umlagerungserscheinung zeigen, daß sie aber bei diesen so schnell geht, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Zur Entscheidung dieser Frage wurde zunächst die Umwandlungsgeschwindigkeit von elektrolytisch dargestelltem Kaliumpercarbonat gemessen.

Eine abgewogene Menge Salz wurde in Wasser gelöst, diese Lösung 10, 30 und 60 Minuten bei 15° stehen gelassen und nach dieser Zeit mit neutraler Jodkalium-Lösung titriert<sup>2)</sup>. Dabei wurden die folgenden Werte erhalten. In der letzten Spalte ist angegeben, wieviel Prozente von dem durch Titration mit saurer Jodkalium-Lösung oder Permanganat ermittelten Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff durch Titration mit neutraler Jodkalium-Lösung gefunden wurde.

	g Sbst.	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>3)</sup>	% O <sub>2</sub>	% d. akt. O <sub>2</sub>
festes Salz	0.1586	5.5	2.71	100
nach 10 Min.	0.0791	1.9	1.87	69.0
» 30 »	0.1519	2.05	1.05	38.7
» 60 »	0.2022	2.5	0.97	35.8

<sup>1)</sup> Wasserstofffreies Kaliumpercarbonat wurde zuerst von Hansen (Z. El. Ch. 3, 495 [1897]) und später von dem einen von uns (B. 42, 4377 [1909]) dargestellt. Hr. Wolfenstein ist bei der Besprechung dieser Resultate (B. 43, 639 [1910]) ein Versehen untergelaufen. Die Analysenzahlen, die in obiger Arbeit angeführt werden, weichen von den für K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub> berechneten Prozentgehalten um folgende Werte ab:



Bezogen auf die infolge der Zersetzlichkeit des Salzes etwas zu niedrig ausgefallene Sauerstoffbestimmung wurde dieses Salz als ein sicher »über 90-prozentiges Kaliumpercarbonat« bezeichnet. Hr. Wolfenstein berechnete die Analysenzahlen, die ein Gemisch von 90% Kaliumpercarbonat und 10% Kaliumcarbonat ergeben müßten, und fand, daß die erhaltenen von den so berechneten Werten um etwa 2% abweichen. Es wurde aber nirgends gesagt, daß ein derartiges Gemisch von Kaliumpercarbonat und Kaliumcarbonat vorlag. Das analysierte Produkt war vielmehr, wie man leicht erkennt, wenn man außer dem für aktiven Sauerstoff gefundenen Wert auch die für Kalium und Kohlensäure erhaltenen Analysenzahlen berücksichtigt, annähernd 100-prozentig.

<sup>2)</sup> Wurde die Lösung, um sie flüssig zu erhalten, mit Alkohol oder Kochsalz versetzt und in gleicher Weise bei - 15° untersucht, so wurden etwa die gleichen Resultate gewonnen. Die Reaktions-Verzögerung durch Temperaturerniedrigung wird durch die beschleunigende Wirkung des zugesetzten Alkohols oder Kochsalzes etwa kompensiert.

<sup>3)</sup> Die Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung war bei dieser und allen folgenden Bestimmungen 0.098-n.

Selbst nach einer Stunde ist die Umlagerung noch nicht vollständig. Sie erfolgt also nicht so schnell, daß man nicht auch bei dem entsprechenden Natriumsalze wenigstens die Andeutung einer Umlagerungs-Erscheinung erhalten sollte. Davon ist aber nichts zu bemerken. Weder bei Zimmertemperatur, noch bei 0° gibt das feste Salz beim Eintragen in 30-prozentige Jodkalium-Lösung eine Jodausscheidung. Und ebenso wenig tun es die Lösungen nach kürzerem oder längerem Stehen. Die echten Percarbonate spalten also in wäßriger Lösung langsam Wasserstoffsperoxyd ab und gehen dabei in die beständigeren Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte über. Die Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte aber zeigen in wäßriger Lösung keine Umlagerungs-Erscheinung. Hierin liegt also ein weiterer Unterschied im Verhalten der echten Percarbonate und der Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte.

Drittens hat Tanatar die Frage aufgeworfen, ob nicht wenigstens ein Teil des Sauerstoffs der Wasserstoffsperoxyd-Anlagerungsprodukte als fester gebunden angenommen werden kann. Daß dies unberechtigt ist, zeigt der folgende Versuch. Außer den früher von uns schon untersuchten Natriumsalzen hat Tanatar auch ein Salz beschrieben, dem die Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  zukommen soll<sup>1)</sup>. Dieses enthält überhaupt nur 1 aktives Sauerstoffatom pro Molekül, kann also nur entweder als ein Percarbonat oder als ein Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukt aufgefaßt werden. Es wurde daher die Einwirkung dieses Salzes auf neutrale 30-prozentige Jodkalium-Lösung in der bekannten Weise untersucht. Dabei trat keine merkliche Jodausscheidung ein. Somit ist erwiesen, daß auch dieses Salz ein Wasserstoffsperoxyd-Anlagerungsprodukt ist.

Da die Darstellung und das chemische Verhalten aller dieser sogenannten Percarbonate ganz analog sind, so dürfte der Verallgemeinerung dieses Resultates nichts im Wege stehen. Man ist also berechtigt, auch die anderen, durch Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd an Carbonate in wäßriger Lösung erhaltenen Salze als Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte zu betrachten.

Endlich war noch die Frage zu entscheiden, ob die Percarbonate auch noch bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd jodausscheidend wirken.

Zu diesem Zwecke wurden zu je 1 Mol.  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$  bis zu 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugesetzt und die Einwirkung dieses Gemisches auf neutrale Jodkalium-Lösung untersucht. Die in der letzten Spalte der folgenden Tabelle angeführten Werte sind unter der Voraussetzung berechnet, daß nur der aktive Sauerstoff des Kaliumpercarbonats und nicht der des Wasserstoffsperoxyds

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorganischen Chemie, 7. Aufl., II, 1451.

Jod ausscheidet. Da diese Voraussetzung nicht ganz zutrifft, so wurden bei Zusatz von weniger als 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd mehr als 100% gefunden, d. h. auch ein Teil des aktiven Sauerstoffs des Wasserstoffsuperoxyds beteiligte sich an der Jodausscheidung.

g Sbst.	ccm 3-proz. H <sub>2</sub> O	Mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Mol. K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% O <sub>2</sub>	% d. akt. O <sub>2</sub>
0.1568	0	0 : 1	5.5	2.74	100
0.2080	0.51	1/2 : 1	10.05	3.77	138
0.2080	1.02	1 : 1	8.7	3.26	119
0.2080	2.04	2 : 1	4.9	1.84	67

Diese Versuche zeigen also, daß bei Anwesenheit von nicht allzu großen Mengen Wasserstoffsuperoxyd, also dann, wenn das molekulare Verhältnis von Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukten zu Percarbonat nicht größer als 2 : 1 ist, die Eigenschaften beider nicht wesentlich verändert werden. Unter diesen Bedingungen ist es also möglich, auch bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukten Percarbonate noch sicher zu erkennen.

Damit ist erwiesen, daß die Jodkalium-Reaktion ihre Aufgabe, echte Percarbonate und Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte zu unterscheiden, gut erfüllt, und so konnte nun versucht werden, die gleiche Reaktion auch zur Unterscheidung anderer Peroxysalze von Krystall-wasserstoffsuperoxyd-haltigen Salzen zu benutzen.

So kann die gleiche Reaktion auch zur Unterscheidung echter Persulfate und Sulfate mit Krystall-Wasserstoffsuperoxyd dienen. Die elektrolytisch dargestellten echten Persulfate geben, wie die folgenden Versuche zeigen, fast quantitative, die Wasserstoffsuperoxyd-Anlageungsprodukte aber nur eine geringe Jodausscheidung.

Zunächst wurde die Einwirkung von elektrolytisch dargestelltem Ammoniumpersulfat auf 30-procentige, neutrale Jodkaliumlösung untersucht<sup>1)</sup>. Da bei dieser Reaktion saures Ammoniumsulfat entsteht, also die Reaktion der Lösung sauer wird, so haben wir von vornherein, um mit den folgenden Bestimmungen vergleichbare Werte zu erhalten, wechselnde Mengen Ammoniak zugesetzt. Die Lösungen wurden hierbei etwas erwärmt, da sonst die Jodausscheidung zu langsam erfolgt.

g Sbst.	ccm 25-proz. NH <sub>3</sub>	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% O <sub>2</sub>	% d. akt. O <sub>2</sub>
0.4558	0	36.55	6.23	100
0.2630	0.30	20.90	6.20	99.6
0.3492	0.45	23.92	5.35	85.9

Ohne Ammoniak-Zusatz sowohl wie bei Zusatz geringer Mengen Ammoniak ist die Jodausscheidung fast quantitativ. Beim dritten Versuch betrug

<sup>1)</sup> Die Jodausscheidung gibt hierbei quantitativ den aktiven Sauerstoff. Mondolfo, Ch. Z. 23, 699 [1899].

der Überschuß an Ammoniak mehr, als zur Neutralisation des sauren Ammoniumsulfates nötig war, die Lösung reagierte also schwach alkalisch. Trotzdem ist die Jodausscheidung, wie man sieht, auch hier immer noch sehr beträchtlich.

Dann wurde nach der von Willstätter <sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift Krystallwasserstoffsperoxyd-haltiges Ammoniumsulfat dargestellt und auf die gleiche Weise untersucht. Und zwar wurde einmal das an sich schon schwach sauer reagierende Salz zu neutraler Jodkalium-Lösung hinzugegeben, ein andermal die Lösung erst durch Zusatz weniger Tropfen Ammoniak schwach alkalisch gemacht und dann in der gleichen Weise mit Jodkalium-Lösung versetzt. Der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff wurde durch Titration mit 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$  ermittelt.

0.1086 g Stbst.: 11.75 ccm  $\text{KMnO}_4$ , 8.65%  $\text{O}_2$ .

Reaktion	g Stbst.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% $\text{O}_2$	% d. akt. $\text{O}_2$
sauer	0.2149	5.15	1.87	21.7
alkalisch	0.1374	0.20	0.11	1.3

Während also die Jodausscheidung der echten Persulfate in neutraler Lösung vollständig ist und auch in schwach alkalischer Lösung immer noch annähernd quantitativ genannt werden kann, scheidet das Krystallwasserstoffsperoxyd-haltige Sulfat auch in schwach saurer Lösung nur mit etwa dem fünften Teil seines aktiven Sauerstoffs Jod aus. In schwach alkalischer Lösung ist die Jodausscheidung fast vollständig zu vernachlässigen. Es zeigt sich also bei den Sulfaten genau das analoge Verhalten, wie wir es früher bei den Carbonaten beobachtet hatten. Außer dieser Reaktion kann man zur Unterscheidung von Persulfaten und Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukten auch ihr verschiedenes Verhalten gegen Permanganat benutzen, eine Reaktion, die bei den Percarbonaten wegen ihrer leichten Umwandlung in Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte versagt.

Aber auch die Persulfate zeigen die gleiche Umlagerungs-Erscheinung in Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte, wenn diese auch bei diesen Salzen viel langsamer geht. Die allmähliche Umwandlung der Überschwefelsäure zuerst in Sulfomonopersäure und dann in Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd wurde zuerst von Baeyer und Villiger <sup>2)</sup> studiert. Wie langsam diese Umlagerung erfolgt, ersieht man daraus, daß nach Baeyer und Villiger in reiner Überschwefelsäure nach 8 Tagen noch keine Spur von Wasserstoffsperoxyd nachweisbar war. Eine 2-prozentige Lösung von Überschwefelsäure in 4-prozentiger Schwefelsäure war nach 7 Tagen erst zu 9% in Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure umgelagert.

<sup>1)</sup> B. 36, 1828 [1903].

<sup>2)</sup> B. 34, 853 [1901].

Die Ausscheidung von Jod aus neutraler Jodkalium-Lösung und die allmähliche Umwandlung in Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte sind also eine den echten Peroxysalzen gemeinsame Eigentümlichkeit, durch die sie sich von den Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukten unterscheiden. Und da die echten Peroxysalze in wäßriger Lösung freiwillig, also unter Energieabnahme, in Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte zerfallen, so kann man sie auch nicht ohne gleichzeitige Energiezufuhr durch Wasserstoffsperoxyd-Anlagerung in wäßriger Lösung darstellen, sondern muß zu ihrer Gewinnung andere Wege einschlagen.

**481. E. H. Riesenfeld und W. Mau:  
Isomere Percarbonate.**

[Aus Vetenskapsakademiens Nobel-Institut, Stockholm.]

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Alle bisher dargestellten Percarbonate lassen sich als Salze der folgenden drei Peroxy-kohlensäuren auffassen:



Von der Monoperoxy-kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_4$ , leiten sich die von Tanatar<sup>1)</sup> dargestellten Natrium- und Kaliumsalze und das von Peltner<sup>2)</sup> dargestellte Rubidiumsals ab, die aber, wie in der voranstehenden Mitteilung<sup>3)</sup> nachgewiesen wurde, nicht als eigentliche Percarbonate, sondern als Wasserstoffsperoxyd-Anlagerungsprodukte aufzufassen sind. Ferner kann man die von Bauer<sup>4)</sup> und Wolfenstein<sup>5)</sup> dargestellten Natriumsalze als das saure und neutrale Natriumsalz dieser Säure auffassen.

Ein neutrales Natriumsalz der Diperoxy-kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_5$ , glaubte Wolfenstein isoliert zu haben. Das Kaliumsalz der Monoperoxy-dikohlensäure,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , wurde elektrolytisch von Constam und Hansen<sup>6)</sup> und das entsprechende Natriumsalz durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumsperoxyd von Wolfenstein dargestellt.

Es sollte nun die Frage entschieden werden, ob die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Percarbonate identisch oder isomer sind. Doch hierzu mußte man zunächst untersuchen, ob die hier ange-

<sup>1)</sup> B. 32, 1544 [1899]. <sup>2)</sup> B. 42, 1777 [1909]. <sup>3)</sup> B. 44, 3589 [1911].

<sup>4)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl. S. 450.

<sup>5)</sup> B. 41, 280 [1908]. <sup>6)</sup> Z. El. Ch. 3, 137 [1897].