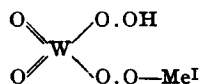


atome der Monowolframsäure sind also peroxydiert, und man kann annehmen, daß die Gegenwart der beiderseitig an das Wolframatom gebundenen Peroxygruppen(—O.O—) die gelbe Farbe dieses Salztyps bedingt. Die Auffassung, daß die Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframate Salze einer Tetraperoxy-monowolframsäure sind, zwingt ferner zu der Annahme, daß sie in wäßriger Lösung in einfach molekularer Verteilung vorliegen.

Die Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate wurden von A. Rosenheim<sup>6)</sup> ohne nähere Begründung als Salze einer „Per-Diwoframsäure“ betrachtet und unter Berücksichtigung der unrichtigen<sup>16)</sup> Beobachtung, daß nur die Hälfte ihres aktiven Sauerstoffs wahrhaft peroxydisch gebunden sei, formuliert. Es liegt jedoch kein Grund dafür vor, für diesen Verbindungstyp einen unnötig komplizierten Aufbau anzunehmen. Die Auffassung, daß die Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate Salze einer Diperoxy-monowolframsäure sind, ist vielmehr für die Erklärung und Formulierung dieser Verbindungen völlig ausreichend. Der gesamte aktive Sauerstoff der Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate ist wahrhaft peroxydisch gebunden; da diese Salze jedoch im Gegensatz zu den gelben Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframat-arten farblos sind, kann vielleicht angenommen werden, daß ihr Per-Sauerstoff in Gestalt von Perhydroxy- (nicht Peroxy-) Gruppen vorliegt. Dieser Salztyp ist daher am einfachsten als  $\text{Me}^I[\text{HWO}_6] \cdot \text{aq}$  zu formulieren und durch nebenstehendes Strukturbild wiederzugeben.

Wenn die Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate tatsächlich die Alkalisalze einer einbasischen Diperoxy-monowolframsäure sind, so müssen auch sie — ebenso wie die Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframate — in wäßriger Lösung einfach molekular verteilt sein.



Durch Molekulargewichtsbestimmungen, die nach der Dialysen-Methode von H. Brintzinger<sup>17)</sup> an wasserstoffperoxyreichen Alkaliwolframatlösungen verschiedener  $[\text{H}^+]$  durchgeführt wurden, konnte diese Annahme vollauf bestätigt werden. Wir werden diese Versuche demnächst mitteilen.

#### 144. Karl Friedrich Jahr und Erika Lothar: Zur Chemie der Peroxyverbindungen, II. Mitteil.: Über die Bindungsart des aktiven Sauerstoffs der Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate. Ein Beitrag zur Beurteilung der „Riesefeld-Probe“.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]  
(Eingegangen am 14. März 1938.)

Sowohl die jodometrische und manganometrische Titration der Peroxyverbindungen in saurer Lösung wie die wohl noch genauere Methode ihrer thermischen Zersetzung — hier wird die entwickelte Sauerstoffmenge gasvolumetrisch ermittelt — geben uns lediglich über den Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff Auskunft. Über die Art seiner Bindung, insbesondere über die Frage, ob es sich um „peroxydisch“ oder um „perhydratisch“ gebundenen Sauerstoff handelt, vermögen diese Methoden nichts auszusagen. Um exaktere Vorstellungen über Aufbau und Struktur der einzelnen Verbindungen entwickeln zu können, ist aber die Kenntnis eines Verfahrens zur Unterscheidung beider Bindungsarten unerläßlich.

<sup>16)</sup> vergl. unsere II. Mitteil.    <sup>17)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **232**, 415 [1937].

Für das kristallisierte Kalium-tetraperoxy (1 : 2) wolframat scheint die Frage nach der Bindungsart des aktiven Sauerstoffs schon durch die früher<sup>1)</sup> mitgeteilte Beobachtung Béla Kellners<sup>2)</sup>, daß das Salz bei 100° ohne Verlust an aktivem Sauerstoff vollständig entwässert werden kann, eindeutig geklärt zu sein: Nach dieser Beobachtung ist der gesamte aktive Sauerstoff wahrhaft peroxydisch gebunden.

Dennoch erscheint eine Bestätigung dieses Befundes — wenn möglich, durch eine prinzipiell andersartige Nachweismethode — recht wünschenswert. A. Rosenheim<sup>3)</sup> wählte hierzu eine von E. H. Riesenfeld<sup>4)</sup> aufgefundene Reaktion zur Unterscheidung des „peroxydisch“ und des „perhydratisch“ gebundenen Sauerstoffs.

Riesenfeld konnte zeigen, daß sich echte Peroxyverbindungen mit fest eingebauten Peroxygruppen einer neutralen Kaliumjodidlösung gegenüber in der Kälte ganz anders verhalten als freies Wasserstoffperoxyd oder dessen lockere Molekülverbindungen. Während die echten Peroxyverbindungen infolge ihres im Vergleich mit dem Wasserstoffperoxyd bedeutend höheren Oxydationspotentials die Jodionen momentan zu Jod oxydieren, wobei als Nebenreaktion eine nur geringfügige Sauerstoffentwicklung erfolgt, führt umgekehrt das freie Wasserstoffperoxyd zu einer nur unbedeutenden Jodausscheidung, veranlaßt aber andererseits eine sehr intensive Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff. Mit Hilfe dieser Probe konnte Riesenfeld<sup>5)</sup> u. a. nachweisen, daß das von ihm durch anodische Oxydation dargestellte echte Percarbonat  $K_2C_2O_6$  und die von S. Tanatar<sup>6)</sup> beschriebene Additionsverbindung  $Na_2CO_3 \times 1.5H_2O_2$  voneinander grundsätzlich verschiedene Strukturen aufweisen müssen.

Es ist hier nicht der Ort, die umfangreiche Literatur über die Riesenfeld-Probe und ihren Wert für die Konstitutionsermittlung der Verbindungen des Wasserstoffperoxyds im einzelnen kritisch zu würdigen.

Ebensowenig ist es möglich, die über den Mechanismus dieser Reaktion von den verschiedensten Forschern entwickelten Vorstellungen auch nur annähernd vollständig zu referieren. Dagegen erscheint es unerlässlich, den Einfluß der  $[H^+]$  auf den Verlauf der Reaktion von Riesenfeld eingehender zu erörtern.

Besonders dann, wenn das Ergebnis der Riesenfeld-Probe quantitativ ausgewertet werden soll, ist die bei ihrer Durchführung herrschende  $[H^+]$  von entscheidender Bedeutung. Die Reaktionslösung muß neutral sein und bleiben; denn Hydroxylionen dürfen nicht zugegen sein, weil sonst das durch den peroxydisch gebundenen Sauerstoff ausgeschiedene Jod nach dem Reaktionsschema (1)



in unterjodige Säure übergeht. In alkalischer Lösung würde also der Gehalt der untersuchten Verbindung an wahrhaft peroxydischem Sauerstoff zu

<sup>1)</sup> K. Fr. Jahr u. E. Lothar, B. **71**, 894 [1938].

<sup>2)</sup> Dissertat. Berlin (Univers.) 1909, S. 12.

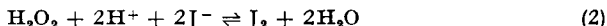
<sup>3)</sup> A. Rosenheim, M. Hakki u. O. Krause, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 188 [1932].

<sup>4)</sup> E. H. Riesenfeld u. Mitarbeiter, B. **42**, 4377 [1909]; **43**, 566, 2594 [1910]; **44**, 3589 [1911].

<sup>5)</sup> E. H. Riesenfeld u. B. Reinhold, B. **42**, 4377 [1909]; E. H. Riesenfeld u. W. Mau, B. **44**, 3595 [1911].

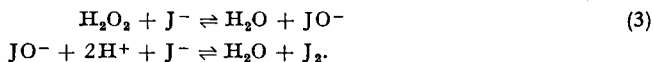
<sup>6)</sup> B. **32**, 1544 [1899].

gering erscheinen, wenn man das ausgeschiedene Jod durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung ermitteln würde. Andererseits dürfen aber auch Wasserstoffionen nicht zugegen sein, weil in sauren Lösungen auch das freie Wasserstoffperoxyd, und damit der perhydratische Anteil des gesamten aktiven Sauerstoffs, nach dem Reaktionsschema (2)

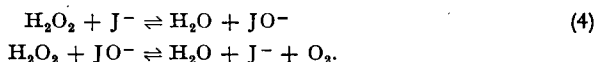


Jod ausscheiden und damit den Gehalt an peroxydisch gebundenem Sauerstoff bei der Titration des Jods zu hoch erscheinen lassen würde.

Es ist das Verdienst von H. A. Liebhafsky<sup>7)</sup>, auf die sorgfältige Aufrechterhaltung einer bestimmten Wasserstoffionen-Konzentration in der Reaktionslösung als unerläßliche Voraussetzung für den Erfolg der Riesefeld-Probe hingewiesen zu haben. Liebhafsky berechnete auf Grund reaktionskinetischer Ansätze, daß die für die Durchführung der Probe optimale  $[\text{H}^+]$  unter geeigneten Versuchsbedingungen<sup>8)</sup> genau  $10^{-7}$  betragen müsse. Diesen Berechnungen lagen z. Tl. die von F. Krauss und C. Oettner<sup>9)</sup> diskutierten Formulierungen für das Verhalten von freiem Wasserstoffperoxyd gegen saure und alkalische Jodidlösungen zugrunde. Danach scheidet Wasserstoffperoxyd aus sauren Jodkaliumlösungen auf dem Umwege über das Hypojodit elementares Jod aus (vergl. Gl. 2):



In alkalischen Lösungen von Kaliumjodid dagegen zerfällt Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff; das intermediär auch hier entstehende Hypojodit-Ion spielt jedoch lediglich die Rolle eines Katalysators:



In Lösungen der optimalen  $[\text{H}^+]$  konkurrieren die Vorgänge (3) und (4) derart miteinander, daß praktisch das gesamte freie Wasserstoffperoxyd nach (4) katalytisch zersetzt wird, während nur eine ganz geringe, nach Erreichung des chemischen Gleichgewichts „stationäre“ Jodmenge ausgeschieden wird. Die optimale  $[\text{H}^+]$  ist aber zugleich noch hoch genug, um praktisch das gesamte, durch den wahrhaft peroxydisch gebundenen Sauerstoff in Freiheit gesetzte Jod als solches zu erhalten, also zu verhindern, daß es nach (1) in unterjodige Säure übergeht.

Für die praktische Durchführung der Riesefeld-Probe empfahl Liebhafsky die Zugabe von ein wenig freiem Wasserstoffperoxyd zur Reaktionslösung, um damit die Einstellung des Gleichgewichtszustandes und den Aufbau der stationären Jodkonzentration in der Versuchslösung zu beschleunigen. Vor allem aber regte er an, während der Durchführung der Reaktion durch Zusatz eines geeigneten Puffergemisches zur Kaliumjodidlösung die optimale  $[\text{H}^+]$  herbeizuführen und möglichst konstant zu erhalten.

R. Schwarz und F. Heinrich<sup>10)</sup> sind bisher die einzigen Autoren, welche die von Liebhafsky modifizierte Probe zur Konstitutionsaufklärung der verschiedensten Wasserstoffperoxydverbindungen praktisch verwendet

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 25 [1934].

<sup>8)</sup>  $[\text{J}^- \sim 0.1 \text{ m}; [-\text{O}-\text{O}-] \sim 0.05 \text{ m}]$ .

<sup>9)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **218**, 21 [1934].

<sup>10)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **223**, 387 [1935].

haben. Sie fanden u. a., daß nach dem Ausfall der Riesenfeld-Reaktion die Peroxytitanensäure,  $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die Peroxyzirkonsäure,  $\text{ZrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das Zirkonperoxysulfat,  $\text{Zr}_2\text{O}_8 \cdot \text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , und das blaue Ammoniumperoxychromat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ihren gesamten aktiven Sauerstoff peroxydisch gebunden enthalten. Hingegen sollen z. B. das Kaliumperoxytitanat,  $\text{K}_4\text{TiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und die Peroxygermanate, z. B.  $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nur Molekülverbindungen sein. Andere Stoffe schließlich sollen Perhydrate echter Peroxyverbindungen darstellen, z. B. das Kaliumperoxyuranat,  $\text{K}_4\text{UO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$ .

A. Rosenheim<sup>9)</sup> stellte mit Hilfe der Riesenfeld-Probe im Gegensatz zu Kellner fest, daß das Kalium-tetraperoxy(1:2)wolframat nur die Hälfte seines aktiven Sauerstoffs wahrhaft peroxydisch gebunden enthalten solle. Rosenheim veröffentlichte seine Arbeit jedoch lange vor der Mitteilung von Liebhabfsky, konnte also die von letzterem empfohlenen Verbesserungen noch nicht berücksichtigt haben. Aus diesem Grunde erschien es ratsam, das Kalium-tetraperoxy(1:2)wolframat mit Hilfe der verbesserten Probe erneut auf seinen Gehalt an wahrhaft peroxydischem Sauerstoff zu untersuchen und damit zugleich ihre Brauchbarkeit aus eigener Anschauung kennen zu lernen.

Dabei mußte vor allem festgestellt werden, welchen Einfluß geringfügige Änderungen der  $[\text{H}^+]$  auf den Verlauf der Reaktion ausüben. Die zur Untersuchung verwendete Kaliumjodidlösung wurde daher während der Probe mit drei verschiedenen Puffergemischen<sup>11)</sup> auf den  $p_{\text{H}}$ -Werten 6.15, 7.0 und 8.25 erhalten. Die Titration der in den drei Versuchen ausgeschiedenen Jodmengen ergab die in Tafel 1 zusammengestellten Werte, die der besseren Anschaulichkeit halber den peroxydisch gebundenen Sauerstoff in Prozenten des gesamten aktiven Sauerstoffs wiedergeben.

Tafel 1.

Pufferung der Kaliumjodidlösung mit	$p_{\text{H}}$ der gepufferten Kaliumjodidlösung	peroxyd. O in % des gesamten $\text{O}_{\text{akt}}$ .
Phosphatmischung nach Sørensen .....	6.15	89.4%
Phosphatmischung nach Sørensen .....	7.00	85.0%
Borsäure-KCl-NaOH-Mischung nach Clark u. Lubbs .....	8.25	49.7%

Man sieht, daß in der Lösung mit dem günstigsten  $p_{\text{H}}$ -Wert (7.0) 85% des aktiven Sauerstoffs als wahrhaft peroxydisch gebunden erscheinen, praktisch also — wenn man die Unsicherheit der Methode berücksichtigt — in Übereinstimmung mit Kellner der gesamte aktive Sauerstoff. In der saureren Lösung ( $p_{\text{H}} = 6.15$ ) erscheinen sogar rund 90% des aktiven Sauerstoffs als peroxydisch gebunden. Sehr viel geringer wird dagegen der scheinbare Gehalt an Peroxydsauerstoff gefunden, wenn die Kaliumjodidlösung auf das  $p_{\text{H}}$  8.25 gepuffert wurde. Hier scheiden, in Übereinstimmung mit Rosenheims in ungepuffert er Kaliumjodidlösung erhaltenen Ergebnissen, nur rund 50% des aktiven Sauerstoffs die äquivalente Jodmenge aus. Endlich sei noch mitgeteilt, daß eine von uns durchgeführte Wiederholung des Ver-

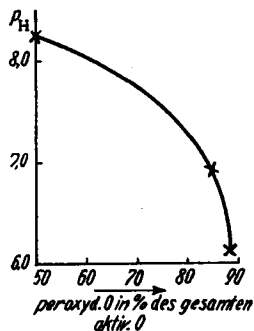
<sup>11)</sup> vergl. H. Jörgensen, „Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration ( $p_{\text{H}}$ )“, Dresden und Leipzig 1935, S. 157 u. 160.

suchs mit ungepuffertter Kaliumjodidlösung sogar nur rund 29% peroxydischen Sauerstoff ergab!

Abbild. 1 gibt die Zahlen der Tafel 1 graphisch wieder. Sie zeigt deutlich, daß schon die geringste Abweichung des  $p_H$  der Reaktionslösung vom Neutralpunkt das Ergebnis der Riesenfeld-Probe entscheidend beeinflußt. Das gilt ganz besonders für Abweichungen nach der alkalischen Seite hin! Schwarz und Heinrich geben an, das  $p_H$  ihrer Jodkaliumlösung auf  $\sim 7.5$  bis 8 gehalten zu haben; das sollte bei der Beurteilung ihrer Versuchsergebnisse nicht unberücksichtigt bleiben. Vor allem verliert auch die von A. Rosenheim mit Hilfe ungepuffertter Kaliumjodidlösung getroffene Feststellung, daß in den Alkali-tetraperoxy (1:1) wolframaten, z. B. in dem Salz  $K_2[WO_8] \times 0.5H_2O$ , „nur eines von den vorhandenen 4 Atomen des aktiven Sauerstoffs wirklich peroxydisch gebunden“ sei, unter diesen Umständen jede Bedeutung.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Riesenfeld-Probe bei optimaler  $[H^+]$ , wenn ihr Ergebnis vorsichtig ausgewertet wird, die Schlußfolgerung Kellners bestätigt, daß der gesamte aktive Sauerstoff des Kalium-tetraperoxy (1:2) wolframats wahrhaft peroxydisch gebunden ist.

Im übrigen aber scheint die Reaktion von Riesenfeld nicht besonders geeignet, zur Prüfung der Bindungsart des aktiven Sauerstoffs von Wasserstoffperoxydverbindungen als entscheidende Methode benutzt zu werden, da schon geringe, praktisch unvermeidliche Änderungen der  $[H^+]$  in der Reaktionslösung das Versuchsergebnis vollkommen einstellen können. Die Brauchbarkeit der Riesenfeld-Reaktion erscheint dadurch stark eingeschränkt.



Abbild. 1. Der Einfluß der  $[H^+]$  auf das Ergebnis der „Riesenfeld-Probe“.

## 145. Rudolf Grewe: Über die Jod-methoxy-phthalsäure aus Colchicin.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]  
(Eingegangen am 10. März 1938.)

Im Jahre 1914 hat Windaus<sup>1)</sup> einen aufschlußreichen Abbau des Colchicins durchgeführt. Er ging aus vom Colchicin, das durch milde Verseifung unter Abspaltung von Methylalkohol aus dem Colchicin hervorgeht. Bei der Behandlung des Colchiceins  $C_{21}H_{23}O_6N$  mit Jod in alkalischer Lösung wird ein CHO-Rest durch ein Atom Jod ersetzt, und es entsteht in glatter Reaktion eine Verbindung der Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}O_5NJ$ , das *N*-Acetyl-jodcolchinol. Dieses gibt die Eisenchloridreaktion des Colchiceins nicht mehr, auch enthält es im Gegensatz zum Colchicein eine phenolische Hydroxylgruppe, die mit Dimethylsulfat und Alkali leicht veräthert werden

<sup>1)</sup> Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1914, 18. Abhandl., S. 7.