

Diese kurze Zusammenstellung meiner ersten Beobachtungen zeigt, daß es sich hier um eine ganze Fülle von Einzelercheinungen handelt, deren Zusammenhang erst durch eine gründliche Analyse der Versuchsbedingungen aufgeklärt werden kann. Besonders muß festgestellt werden, wie weit sich die Analogie mit dem Lenard-Wolfschen Phänomen erstreckt hinsichtlich der Bedeutung einer elektrischen Ladung des zu zerstäubenden Materials usw. Eine solche genauere Untersuchung habe ich auch schon in Angriff genommen, und ich hoffe, darüber in kurzer Zeit berichten zu können. Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß ein näheres Studium der oben mitgeteilten Erscheinungen auch von allgemeinerem Interesse ist, insofern als es für die Erforschung des Mechanismus der gewöhnlichen photochemischen Reaktionen vielleicht von Bedeutung werden kann.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, November 1909.

**637. E. H. Riesenfeld und B. Reinhold: Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Krystall-Wasserstoffsperoxyd.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium (Philos. Abteilung) Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Bei der Elektrolyse konzentrierter Kaliumcarbonatlösung bei tiefer Temperatur beobachteten Coustan und v. Hansen<sup>1)</sup> an der Anode die Bildung eines Produktes, welches sie als Kaliumpercarbonat bezeichneten, und dem sie die Formel  $K_2C_2O_6$  zuschrieben. Dafür, daß dieses in wäßriger Lösung momentan in Kaliumcarbonat und Wasserstoffsperoxyd zerfallende Salz ein echtes Percarbonat und nicht etwa ein Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukt sei, sprach in erster Linie der Umstand, daß bisher niemals die Bildung von Wasserstoffsperoxyd an der Anode beobachtet worden war, dann die Beobachtung, daß in wäßriger Lösung der Stoff im Gegensatz zu den Carbonaten eine bläulichweiße Farbe besitzt, und drittens die Analogie mit den vorher in entsprechender Weise dargestellten Persulfaten. Der analytische Befund an dem gewonnenen Produkt konnte diese Formel nur in geringer Weise stützen, denn das erhaltene weiße Pulver war ein Gemisch von Kaliumcarbonat, -bicarbonat und -percarbonat, und zwar enthielten die untersuchten Produkte — unter der Voraussetzung,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 137 [1897].

daß obige Formel die richtige ist — nur zwischen 50 und 80% Percarbonat<sup>1)</sup>. Auch waren zwei von drei untersuchten Salzproben so stark wasserhaltig, daß der gefundene Wasserstoffgehalt zur Bildung eines Wasserstoffsuperoxyd-Additionsproduktes mehr als ausgereicht hätte. Ferner sind bisher, worauf besonders Brown<sup>2)</sup> aufmerksam machte, keine Reaktionen bekannt, die eine Unterscheidung von Kaliumsuperoxyd und -percarbonat in wäßriger Lösung gestatten.

Als uns kürzlich der Nachweis gelang, daß während der Elektrolyse alkalischer Lösungen bei tiefer Temperatur in Gegenwart von Kaliumionen an der Anode merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden<sup>3)</sup>, war daher die Frage, ob das von Constan und v. Hansen dargestellte Salz ein echtes Percarbonat oder ein Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukt darstellt, wieder akut geworden.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde einmal die Gewinnung reiner Percarbonate versucht und zweitens nach Reaktionen gesucht, die eine Unterscheidung von Percarbonat und Superoxyd in wäßriger Lösung gestatten. Dabei gelang es auf folgende Weise, ein über 90-prozentiges Kaliumpercarbonat darzustellen.

Als Elektrolysiergefäß diente ein U-Rohr, das in ein Dewar-Gefäß eintauchte, welches als Kältemischung eine Mischung von Alkohol und Kohlensäure enthielt. Die Elektrolyse wurde bei einer Temperatur von  $-30^{\circ}$  bis  $-40^{\circ}$  ausgeführt. Als Anode diente ein Platindraht von 0.5 mm Durchmesser und 1 cm Länge, als Kathode ein Platinblech von 10 qcm Oberfläche, das in Pergamentpapier eingewickelt war. Die Anode befand sich in dem einen Schenkel des U-Rohres kurz oberhalb der Biegung, die Kathode tauchte in dem anderen Schenkel nur etwa zu  $\frac{2}{3}$  in den Elektrolyten ein. Da im Verlaufe der Elektrolyse das spezifische Gewicht der Anodenlösung geringer, das der Kathodenlösung größer wird, so wurde absichtlich, um die Konzentrationsänderungen auszugleichen, die Anode tief und die Kathode hoch gelegt. Als Elektrolyt diente eine Kaliumcarbonatlösung, die 82.5 g  $K_2CO_3 + 2H_2O$  auf 100 g  $H_2O$  enthielt. Als Stromquelle wurde die Lichtleitung (220 Volt) benutzt, die Stromstärke wurde durch einen Glühlampenwiderstand auf 0.5 Ampere konstant erhalten.

Die Elektrolyse wurde nach 6 Stunden unterbrochen, das ausgeschiedene Salz möglichst schnell abfiltriert, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wurden etwa 3 g  $K_2C_2O_6$  erhalten. Das Salz wurde erst 24 Stunden im Phosphorperoxyd-

<sup>1)</sup> Die reinsten Handel-produkte enthalten ebenfalls höchstens 60% Kaliumpercarbonat neben -carbonat, -bicarbonat und Wasser, so daß aus ihnen ebenfalls auf die Existenz eines Salzes der Formel  $K_2C_2O_6$  nicht bindend geschlossen werden kann.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. **27**, 1222 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 2977 [1909].

Vakuuexticcator aufbewahrt und dann analysiert. Die Analyse des Salzes ergab die folgenden Werte:

$K_2C_2O_6$ .	Ber. K 39.4,	$CO_2$ 44.4,	O 8.1	$H_2O$ 0.
	Gef. » 39.6, 39.5.	» 45.0, 45.1,	» 7.34, 7.31,	» 0.

Das so gewonnene Kaliumpercarbonat unterscheidet sich von dem von Constam und v. Hansen dargestellten und den Handelsprodukten, außer durch seinen höheren Sauerstoffgehalt, vor allem dadurch, daß es vollkommen wasser- und bicarbonatfrei ist. Die Möglichkeit, daß das Salz ein Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukt ist, ist daher nunmehr vollkommen ausgeschlossen. Damit ist also bewiesen, daß diesem Salze, wie Constam und v. Hansen schon richtig vermutet hatten, die Formel  $KCO_3$  oder  $K_2C_2O_6$  zukommt. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wird sich aber nicht leicht erbringen lassen, da das Salz in wäßriger Lösung auch bei 0° fast momentan in Bicarbonat und Wasserstoffsperoxyd zerfällt, physikalisch-chemische Messungen in der wäßrigen Lösung also ausgeschlossen sind. In Analogie zu den Persulfaten, für die man die Formel mit doppeltem Molekulargewicht heute für wahrscheinlich hält, wird man auch den Percarbonaten vorläufig das doppelte Molekulargewicht, also dem Kaliumpercarbonat die Konstitutionsformel  $K.O.C.O.O.C.O.K$ , zuschreiben.



Neben diesem Kaliumpercarbonat, dessen Existenz also durch die vorliegende Mitteilung sichergestellt ist, haben eine ganze Reihe anderer Forscher noch Salze beschrieben, die sie ebenfalls als »Percarbonate« bezeichnen. So erhielt Tanatar <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Natriumcarbonat ein wohlkrystallisiertes Salz, dem er die Formel  $Na_2CO_3 + \frac{1}{2} H_2O_2 + H_2O$  zuschrieb. Während Willstätter <sup>2)</sup> dieses als Krystallwasserstoffsperoxyd-Additionsprodukt bezeichnete, das den von ihm dargestellten Sulfaten mit Krystallwasserstoffsperoxyd der Formel  $Na_2SO_4 + H_2O + \frac{1}{2} H_2O_2$  und  $(NH_4)_2SO_4 + H_2O_2$  analog zusammengesetzt ist, spricht Hinrichsen <sup>3)</sup> das Salz als echtes Percarbonat an.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen war bisher nicht zu erbringen, da, wie erwähnt, keine charakteristischen Reaktionen zur Unterscheidung von Percarbonaten und Peroxyden bekannt waren. Es gelang nun, eine derartige Reaktion aufzufinden. Wasserstoffsperoxyd wirkt in der Kälte nur langsam auf neutrale Jodkaliumlösung unter Jodabscheidung ein, Per-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 1544 [1899].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 1828 [1903].

<sup>3)</sup> Abegg, Handb. d. anorg. Chem. II, **1**, 306 [1908].

carbonate aber geben unter diesen Bedingungen eine momentane Jodausscheidung entsprechend der Gleichung



Diese Reaktion gestattet zwar keine quantitative Bestimmung von Percarbonaten und Peroxyden neben einander, kann aber zur qualitativen Unterscheidung von Percarbonaten und Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukten und Schätzung der Mengenverhältnisse in Gemischen beider dienen.

10 g KJ werden in 30 ccm Wasser gelöst, und hierzu werden 0.1—0.3 g der feinpulverisierten Substanz hinzugegeben. Bei Zugabe von Kaliumpercarbonat erfolgt augenblickliche Jodausscheidung, die Lösung färbt sich dunkelrot. Bei Zugabe des von Tanatar beschriebenen Salzes bleibt die Lösung farblos, und man beobachtet eine lebhaftere Sauerstoff-Entwicklung. Bei fortwährendem Umschütteln ist diese nach 5 bis 10 Minuten beendet. Das Kaliumpercarbonat zeigt unter den gleichen Bedingungen keine Sauerstoff-Entwicklung. Dann werden die Lösungen auf eine Mischung von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 g feinstoßenem und gewaschenem Eis gegossen und binnen 2 Minuten mit 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ausstitriert.

Zum Vergleich wurde das untersuchte Percarbonat und Tanatarsche Salz auch mit Kaliumpermanganat titriert<sup>1)</sup>.

0.2323 g  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$  verbr. 3.56 ccm 0.0984-n.  $\text{KMnO}_4$ , entspr. 1.21% O. —  
0.1579 g Tanatarsches Salz verbr. 26.31 ccm 0.0984-n.  $\text{KMnO}_4$ , entspr. 13.12% O.

In der letzten Spalte der folgenden Tabellen ist angegeben, wieviel Prozent von dem durch Titration mit Permanganat ermittelten Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff durch die Titration mit Thiosulfat in der oben angegebenen Weise gefunden wurde.

Nr.	Substanz g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0996-n. ccm	O %	% des Gesamt- O-Gehaltes
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$				
9	0.1476	2.21	1.19	98.8
11	0.2177	2.91	1.06	88.0
12	0.1941	2.53	1.04	86.4
13	0.2415	3.41	1.13	93.8
2	0.3514	5.31	1.20	99.6
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$				
9	0.1895	0.72	0.30	2.3
11	0.0493	0.69	0.15	1.1
12	0.0785	0.02	0.02	0.2

<sup>1)</sup> Treadwell, Quantitative Analyse, II. Aufl. Leipzig 1903, S. 436.

Das Hinzugeben der Analysensubstanz zur Jodkaliumlösung erfolgt, wie Vergleichsversuche zeigten, besser bei Zimmertemperatur als bei 0°, da die Zersetzung des Tanatarschen Salzes unter Sauerstoff-Entwicklung bei 0° zu langsam erfolgt.

Nimmt man die Jodkaliumlösung verdünnter als oben angegeben, so spaltet ein Teil des hinzugegebenen Percarbonats Wasserstoffsperoxyd ab, und man erhält daher bei Rücktitration des Jods mit Thiosulfat, wie die folgenden Versuche zeigen, zu geringe Werte. Dies ist auch, wenn auch in etwas geringerem Grade, der Fall, wenn man zur Verringerung der Alkalität der Lösung Chlorammonium (1–5 g für je 100 ccm) hinzugibt. Bei den folgenden Versuchen wurden 10 g Jodkalium in 50 ccm Wasser gelöst, im übrigen aber wurde in der gleichen Weise wie oben verfahren.

Nr.	Substanz g	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0996-n. ccm	O %	% des Gesamt- O-Gehaltes
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				
10	0.2246	2.71	0.96	73.1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1½ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
10	0.0812	0.00	0.00	0.00

Immerhin zeigen auch diese Versuche deutlich das verschiedene Verhalten von Percarbonaten und Carbonaten mit Krystall-Wasserstoffsperoxyd. Zur qualitativen Unterscheidung beider reichen also auch verdünnte Jodkaliumlösungen aus. Zur annähernd quantitativen Bestimmung aber sind konzentrierte Lösungen vorzuziehen.

Diese Versuche beweisen also, daß das von Tanatar dargestellte Salz nicht, wie dieser annahm, ein Percarbonat, sondern ein Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukt ist. Da eine Wiederholung der Analysen dieses Salzes zeigte, daß Tanatar seine Zusammensetzung richtig bestimmt hat, so ist an Stelle der von Tanatar angegebenen Formel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + ½ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Formel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu setzen.

In ähnlicher Weise wurden von Tanatar und Kasanetzky<sup>1)</sup> eine Anzahl Salze dadurch gewonnen, daß sie Wasserstoffsperoxyd zu Natrium- und Kaliumcarbonatlösungen hinzusetzten und aus diesen dann mit Alkohol ein weißes Pulver ausfällten. Es soll hier nicht die Frage untersucht werden, ob diese Produkte reine Stoffe oder — was vielleicht wahrscheinlicher ist — Gemische darstellen. Bei ihrer Einwirkung auf Jodkaliumlösungen unter den oben angegebenen Bedingungen geben alle diese Produkte keine Jodausscheidung. Alle

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 388 [1902]; **35**, 57 [1903].

diese Salze sind also keine echten Percarbonate, sondern nur Carbonate mit Krystall-Wasserstoffsperoxyd.

Bei der Elektrolyse von Lithium-, Natrium-, Rubidium- und Caesiumcarbonat-Lösungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie beim Kaliumcarbonat keine Percarbonate in fester, krystallisierter Form erhalten<sup>1)</sup>. Es wurden daher nur die Anodenlösungen in der oben beschriebenen Weise mit Jodkaliumlösung auf ihren Gehalt an Percarbonat geprüft. Sie zeigten eine starke Jodausscheidung, ein Zeichen, daß sie echte Percarbonate enthielten.

Neuerdings haben endlich Wolfenstein und Peltner<sup>2)</sup> und letzterer allein<sup>3)</sup> eine Reihe von Salzen dargestellt, die sie ebenfalls zu den Percarbonaten rechnen. Es sind dies:

1. Natriumdioxyd-carbonat . .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
2. Natriumdioxyd-bicarbonat . .  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3$ ,
3. Natriumtrioxyd-carbonat . .  $\text{Na}_2\text{CO}_5$ ,
4. Natriumtrioxyd-bicarbonat . .  $\text{NaHCO}_4$ ,
5. Rubidiumpercarbonate . . .  $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + x\text{H}_2\text{O} + y\text{H}_2\text{O}_2$ .

Von diesen Salzen sind zunächst die Salze Nr. 1 und 3 vorläufig aus der Literatur zu streichen, da kein Beweis dafür vorliegt, daß es sich um einheitliche Stoffe handelt. Die Salze sind in der Weise dargestellt, daß die nach den obigen Formeln berechneten Mengen von Kohlensäure und Alkaliperoxyd zusammengebracht wurden und durch Analyse festgestellt wurde, daß die so erhaltenen Gemische die aus ihrer Darstellung vorauszuhende Zusammensetzung besitzen. Von den anderen oben angeführten Stoffen aber wird erst, vorausgesetzt daß es sich um reine Stoffe handelt, der Beweis zu erbringen sein, daß sie echte Percarbonate sind.

#### Zusammenfassung.

Es wurde zum ersten Male wasserstoffreies, annähernd reines Kaliumpercarbonat dargestellt und eine Methode beschrieben, um Percarbonate und Peroxyde von einander zu unterscheiden. Percarbonate scheiden beim Zugeben zu konzentrierter, neutraler Jodkaliumlösung augenblicklich Jod aus, während die Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte der Carbonate sich unter diesen Bedingungen unter Sauerstoff-Entwicklung zersetzen. Diese Reaktion kann zur Unterscheidung

<sup>1)</sup> Diese Versuche zeigen, daß wie Kaliumperchlorat das einzige in Wasser unlösliche Alkaliperchlorat ist, so auch Kaliumpercarbonat infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser eine Sonderstellung unter den Alkalipercarbonaten einnimmt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 280 [1908].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1777 [1909].

von Percarbonaten und Peroxyden neben einander dienen. Auf diese Weise wurde der Beweis geführt, daß nur die durch Elektrolyse von Alkalicarbonatlösung erhaltenen Salze echte »Percarbonate« darstellen. Alle bisher untersuchten, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Alkalicarbonatlösungen gewonnenen Salze erwiesen sich jedoch nach obiger Reaktion als Carbonate mit Krystall-Wasserstoffsuperoxyd.

**638. W. Manchot und J. R. Furlong:  
Über Isomerie bei Anilen (Schiffschen Basen).**

(2. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. November 1909.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß das Anil aus *p*-Amido-benzoesäureäthylester und Salicylaldehyd in zwei chemisch verschiedenen Isomeren existiert. Man möchte erwarten, daß der entsprechende Methylester sowie die zugehörige Säure ebenfalls diese Isomerie zeigen. Diese Erwartung hat sich jedoch nur in beschränktem Maße bestätigt. Es genügt tatsächlich, wie schon am Schlusse der vorigen Mitteilung angedeutet, die geringfügige Veränderung des Moleküls, die der Übergang vom Äthylester zum Methylester und zur zugehörigen Säure darstellt, um bei ersterem die Isomerie fast ganz zu verwischen, während im letzteren Fall die Bildung zweier Isomeren zwar noch deutlich erkennbar, ihre Isolierung jedoch unmöglich ist, so daß die Erscheinungen, aus denen auf Isomerie zu schließen ist, auch hier nur in Anlehnung an den früher beschriebenen zweifellosen Fall in eben diesem Sinne gedeutet werden können.

*o*-Oxybenzyliden-*p*-amidobenzoesäure-methylester, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Salicylaldehyd und *p*-Amidobenzoesäuremethylester bereitet und aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint für das bloße Auge als eine verfilzte Masse gelber bis gelblicher Blättchen. Unter dem Mikroskop erblickt man farblose sechsseitige Krystalle, ähnlich denen, welche der Äthylester (gelbe Form) zeigt. Die Substanz nimmt beim Erhitzen auf 100° dunklere rötliche Färbung an. Beim Erkalten tritt die ursprüngliche blaßgelbe Farbe äußerst schnell wieder ein. Schmp. 145°. In der erkalteten Schmelze sind zwei Formen nicht oder höchstens andeutungsweise zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 3030 [1909].