

**179. Julius Schmidlin und Paul Massini:  
Phosphormonopersäure und Überphosphorsäure.**

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

(Eingegangen am 6. April 1910.)

Phosphormonopersäure nennen wir die der Caroschen Säure (Sulfomonopersäure) analoge Phosphorverbindung. Phosphorsäure und ihre Salze ergeben bei der Elektrolyse<sup>1)</sup> keine Überphosphorsäure, auch reagiert die Orthophosphorsäure nicht mit Wasserstoffsperoxyd. Es ist uns aber gelungen, bei Verwendung der stark wasserentziehend wirkenden Anhydrosäuren des Phosphors, der Meta- und Pyrophosphorsäure die neue Phosphormonopersäure darzustellen.

Am vorteilhaftesten werden Phosphorperoxyd und 30-prozent. Wasserstoffsperoxyd (Perhydrol Merck) mit einander in Reaktion gebracht. Die mit Eiswasser verdünnte Lösung zeigt alle die bekannten Oxydationswirkungen der Caroschen Säure, wie die Abscheidung von Jod aus Jodwasserstoff, die Oxydation von Anilin zu Nitroso- und Nitrobenzol; sie ist aber an Oxydationskraft der Caroschen Säure noch überlegen, indem sie schon in der Kälte Mangansalze in Permangansäure verwandelt. Die Carosche Säure zeigt diese Reaktion auch beim Erhitzen nicht.

Als ein Oxydationsmittel, welches sehr leicht Permanganat bildet, empfiehlt sich die Phosphormonopersäure als äußerst empfindliches Reagens auf Mangan. Die Anwendung der recht haltbaren, farblosen Lösung verdient vor der Crumschen Reaktion<sup>2)</sup>, die mit Bleisperoxyd und starker Salpetersäure unter Aufkochen vorgenommen wird, den Vorzug. Es genügen einige Tropfen Säure, um Spuren von Mangan enthaltende Lösungen beim Erwärmen sofort tiefviolett zu färben; in der Kälte tritt die Färbung nach einer halben Stunde fast plötzlich ein. Eine zum Nachweis von Mangan dienende Lösung von Phosphormonopersäure muß selbstverständlich vom überschüssigen Wasserstoffsperoxyd befreit sein; dies geschieht am bequemsten durch elektrolytische Oxydation an der Anode, wobei Hydroperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerfällt.

<sup>1)</sup> C. Luckow, Ztschr. f. anal. Chem. 19, 1 [1880]; Hittorf, Pogg. Ann. 89, 209 [1853].

<sup>2)</sup> Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem. I., 6.A. [1908], S. 128, nennt diese Reaktion »Volhardsche Reaktion«. Sie wurde jedoch von Crum [1846] entdeckt, und Volhard selber nennt sie die »Walter, Crumsche Reaktion« (Ann. d. Chem. 198, 362 [1879]).

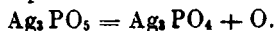
Die Reindarstellung und Analyse der Phosphormonopersäure bereitet ziemliche Schwierigkeiten, da eine ähnliche elegante Trennungsmethode, wie sie Traube<sup>1)</sup> und Baeyer<sup>2)</sup> zur Trennung von Schwefelsäure und Caroscher Säure verwendet haben, hier nicht zur Verfügung steht. Es gibt kein Fällungsmittel, um die überschüssige Meta- und Pyrophosphorsäure von der Persäure zu trennen.

Versucht man, neutralisierte Lösungen der Phosphormonopersäure im Vakuum einzuengen, so verlieren die Salze in dem Maße, wie sie sich abscheiden, rasch Sauerstoff. Ähnlich den Salzen der Caroschen Säure sind auch diese Salze in Lösung ziemlich beständig; sobald man sie aber durch ein Fällungsmittel oder durch Einengen in fester Form abscheider will, verlieren sie Sauerstoff.

Die Analyse der neuen Säure mußten wir deshalb in der Weise ausführen, daß wir die maximale Sauerstoffmenge bestimmten, welche ein Molekül Phosphorperoxyd zu binden vermag. Sowohl die Konzentration als auch die Menge des angewandten Wasserstoffsperoxyds wurde bei den Versuchen variiert. Während noch bei Verwendung von 81-prozentigem Wasserstoffsperoxyd die Menge des Sauerstoffs, die sich einem Molekül Phosphorperoxyd aufladen ließ, stark variierte mit der Menge Hydroperoxyd, so konnte man von der Konzentration von 88-proz. Wasserstoffsperoxyd an bis zu fast reinem Hydroperoxyd einen konstant bleibenden Maximalwert feststellen, der unabhängig blieb von der Menge des Wasserstoffsperoxyds. Dieser Maximalwert entspricht dem Verhältnis:  $P_2O_5:2O$  oder  $H_2PO_4:O$ .

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff entspricht somit der Formel  $H_2PO_5$ . Es blieb nun noch festzustellen, ob die neue Säure auch wirklich das Derivat der Orthophosphorsäure und nicht etwa der Meta- oder Pyro-phosphorsäure ist.

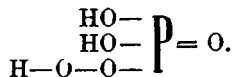
Wird Phosphorperoxyd unter genau gleichen Bedingungen statt mit Hydroperoxyd mit Wasser angerührt, so erhält man eine Lösung, die nach dem Neutralisieren, mit Silbernitrat eine weiße Fällung von Meta- und Pyrophosphat gibt, die auch nach längerem Stehen weiß bleibt. Im Gegensatz dazu gibt die neutrale Lösung von Phosphormonopersäure, mit Silbernitrat zuerst eine dunkle, aber ganz rasch weiß werdende Fällung von Silbermonoperphosphat, die sich in wenigen Stunden unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff<sup>3)</sup> in das gelbe Silbersalz der Orthophosphorsäure verwandelt:



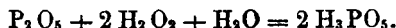
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1765 [1892]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 855 [1901].

<sup>3)</sup> Vergleiche die analogen Beobachtungen Bambergers bei der Caroschen Säure. Diese Berichte 33, 1959 [1900].

Die Phosphormonopersäure ist somit das Derivat der Orthophosphorsäure und besitzt die Formel

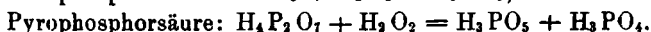


Sie entsteht aus Phosphorpentoxyd, Hydroperoxyd und Wasser nach der Gleichung:



Die notwendige Mitwirkung von Wasser bei der Reaktion geht daraus hervor, daß obige Gleichung zugleich das günstigste Mengenverhältnis ( $2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entspricht 90-prozentigem Hydroperoxyd) für die Ausnutzung des Wasserstoffsuperoxyds darstellt. Bei höherprozentigem Wasserstoffsuperoxyd beobachtet man eine starke Sauerstoff-Entwicklung, welche die Bildung der für die Reaktion nötigen Menge Wasser begleitet.

Die Phosphorsäure erlaubt nicht, wie die Schwefelsäure, durch eine Austauschreaktion den Hydroperoxydrest einzuführen, nur, die Anhydrosäuren addieren Wasserstoffsuperoxyd nach folgenden Gleichungen:



Wir haben auch festgestellt, daß sich beim Übergang von Phosphormonopersäure in Orthophosphorsäure im Gegensatz zur Caroschen Säure die Basizität der Säure nicht ändert. Die neutrale Lösung bleibt neutral, nachdem sie nach längerem Kochen allen aktiven Sauerstoff verloren hat. Ein Molekül der Säure bedarf zur Herstellung der Neutralität gegen Lackmus derselben Quantität Kalilauge, wie ein Molekül Orthophosphorsäure, nämlich etwa:  $\text{H}_3\text{PO}_4 : 1.75 \text{ KOH}$ .

Es ist uns nicht gelungen, aus Phosphormonopersäure ein der von Willstätter und Hauenstein<sup>1)</sup> aus Caroscher Säure dargestellten Peroxyd-benzoe-schwefelsäure analoges Benzoylderivat zu gewinnen. Man erhält bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die genau neutrale Lösung der Phosphormonopersäure stets die unveränderte Säure und Benzoesäure nebeneinander.

Willstätter und Hauenstein haben zuerst festgestellt, daß schon durch Einwirkung von 100-prozentiger Schwefelsäure auf Krystallhydroperoxyd neben Caroscher Säure zugleich größere Mengen von Überschwefelsäure (13% des aktiven O) entstehen. Wir haben nun feststellen können, daß selbst geringe Mengen von Wasser enthaltende Schwefelsäure noch Übersäure liefert, sofern die Schwefelsäure in

<sup>1)</sup> Willstätter und Hauenstein, diese Berichte 42, 1846 [1909].

großem Überschusse wirkt. 50 g gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure mit 4 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd ergaben 84% des aktiven O an Caroscher Säure und 14% an Persäure.

Auch die Pyrophosphorsäure vermag in ähnlicher Weise in sehr großem Überschuß mit wenig Hydroperoxyd geringe Mengen von Überphosphorsäure zu bilden. Neben der Bildung von Phosphormonopersäure durch Addition von Hydroperoxyd findet zugleich durch Wirkung einer hohen Konzentration der Pyrophosphorsäure Substitution unter Bildung von Wasser statt:  $H_4P_2O_7 + H_2O_2 = H_4P_2O_8 + H_2O$ .

Einer weiteren Erhöhung der Konzentration sind hier Grenzen gesetzt, da nur die Pyrophosphorsäure mit wenig Wasserstoffsuperoxyd homogene Lösungen bildet, während die sonst stärker wirkenden Anhydride, wie Metaphosphorsäure und Phosphorpenoxyd, wegen ungenügender Löslichkeit nicht dieselbe Rolle spielen können wie das Schwefeltrioxyd, das, mit Schwefelsäure gemischt, die fast totale Umwandlung von Hydroperoxyd in Überschweifelsäure herbeiführt.

Wir haben uns damit begnügen müssen, die Überphosphorsäure durch die Bildung von Anilinschwarz zu charakterisieren und ihre Menge durch die langsame Abscheidung von Jod aus Jodwasserstoffsäure quantitativ zu bestimmen. Sie ist der Überschweifelsäure vollkommen analog und dürfte demnach die Formel  $H_4P_2O_8$  besitzen.

Berthelot<sup>1)</sup> hatte seinerzeit die Überschweifelsäure bei der Einwirkung der elektrischen Entladung auf Schwefeldioxyd und Sauerstoff entdeckt. Wir haben nun beobachtet, daß bei dieser Reaktion Schwefeltrioxyd und Ozon die wirksamen Bestandteile sind, welche das Anhydrid der Überschweifelsäure bilden. Auch rauchende Schwefelsäure gibt beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff ebenfalls Überschweifelsäure, konzentrierte Schwefelsäure wirkt dagegen nicht mehr. Berthelot hatte selbst festgestellt, daß sich konzentrierte Schwefelsäure nicht mit Ozon verbindet. Phosphorpenoxyd nimmt im Gegensatz zum Schwefeltrioxyd keinen Ozonsauerstoff auf und bildet damit keine Überphosphorsäure.

Unsere Versuche, durch Elektrolyse die Überphosphorsäure zu gewinnen, hatten keinen Erfolg, auch nicht als wir Meta- und Pyrophosphorsäure und deren Salze verwendeten. Wir beabsichtigten, auf Grund der von Constam und Hansen<sup>2)</sup> seinerzeit bei der Darstellung von Kaliumpercarbonat erzielten Erfolge, bei sehr tiefer Temperatur zu elektrolysieren, als wir die merkwürdige Beobachtung machten, daß

<sup>1)</sup> Berthelot, Compt. rend. 86, 20; 277 [1878]. Diese Berichte 12, 275 [1879].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochemie 3, 137 [1896].

eine verdünnte Phosphorsäurelösung bei der Elektrolyse in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd an der Anode Phosphormonopersäure bildet. Da selbst konzentrierte Phosphorsäure auf Wasserstoffsperoxyd nicht einwirkt, so ruht diese Oxydation vielleicht von der Bildung von Perhydroxylionen  $\text{HOO} | \text{H}^+$  her, die an der Anode entladen werden. Wir beabsichtigen, noch weitere Versuche über anodische Oxydation bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd anzustellen.

### Phosphormonopersäure, $\text{H}_2\text{PO}_5$ .

**Darstellung.** Da die Gegenwart überschüssiger Phosphorsäure die Verwendbarkeit der Persäure nicht beeinträchtigt, so arbeitet man unter fast quantitativer Ausnutzung des Wasserstoffsperoxyds.

53 g Phosphorperoxyd werden in ein geschlossenes Gefäß eingefüllt, andererseits bringt man in ein offenes Schälchen 12 ccm Perhydrol Merck (30-proz. Wasserstoffsperoxyd). In ein etwa 100 ccm fassendes hohes Becherglas bringt man mit einem Glasstab einige Milligramm Phosphorperoxyd und betupft dieselbe vorsichtig mit einigen Tropfen Hydroperoxyd, die man ebenfalls mittels Glasstab dem abgemessenen Perhydrol-Vorrat entnimmt. Man fährt nun fort, indem man weitere kleine Portionen mit Hilfe des Glasstabes an die Wandung des Becherglases andrückt, abwechselnd Phosphorperoxyd und Perhydrol zur Einwirkung zu bringen, wobei man darauf achtet, daß das Reaktionsgemisch, das man mit dem Glasstab fortwährend durcharbeitet, immer die Konsistenz einer ziemlich dicken, homogenen Paste besitzt. Anfänglich läßt sich infolge der heftigen Reaktion eine teilweise Zersetzung kaum vermeiden, sobald sich aber eine genügende Menge Phosphormonopersäure gebildet hat, daß sie als Lösungsmittel dienen kann, lassen sich ohne Gefahr größere Mengen von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  g eintragen, wobei man öfters das Gefäß mit Eis kühlt. Nach beendigtem Eintragen läßt man das Gemisch einige Stunden im Exsiccator stehen und verdünnt dann vorsichtig mit Eis und Wasser auf 100 ccm.

5 ccm einer derartig dargestellten Lösung benötigten zur Titration des überschüssigen Hydroperoxyds 2.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung und zur Titration der durch die Phosphormonopersäure bewirkten Jodabscheidung 140 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Die Ausbeute, auf das Perhydrol berechnet, ist eine gute, das Verhältnis von Gesamtposphorsäure und aktivem Sauerstoff ist bei diesen Lösungen im Mittel:  $\text{H}_2\text{PO}_4:0.1\text{O}$ .

Die Säure ist in der angegebenen Konzentration nicht haltbar, nach zwei Tagen ergab sich bei der Titration ein Verbrauch von 25.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Permanganat und 102.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. In stärkerer Verdünnung bleiben die Lösungen jedoch recht haltbar und sind beispielsweise zum Nachweis von Mangan lange Zeit hindurch brauchbar.

In alkalischer oder neutraler Lösung ist die Stabilität geringer. Eine zehntelnormale alkalische Phosphorpersäurelösung (auf den aktiven Sauerstoff berechnet) brauchte für 5 ccm nach einem Tage 4.3 ccm, nach 8 Tagen 1.4 ccm, nach 14 Tagen 1.2 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung.

Die hoch konzentrierten Lösungen zeigen den auch der Caroschen Säure eigenen, schon von Berthelot beobachteten Chlorkalk-Geruch; die Ursache dieses Geruches kann demnach nicht, wie Baeyer<sup>1)</sup> bei der Caroschen Säure vermutete, das Anhydrid  $S_2O_8$  sein.

Zum analytischen Nachweis von Mangan müssen die Lösungen der Phosphorsäure vom überschüssigen Wasserstoffsperoxyd befreit werden. Man füllt die Lösung in ein außen mit Eis und Kochsalz gut gekühltes Becherglas und taucht eine mit verdünnter Phosphorsäure beschickte Tonzelle in die Lösung hinein. Die Zerstörung des Hydroperoxyds geschieht durch Elektrolyse zwischen blanken Platinelektroden, wobei die Anode in die Wasserstoffsperoxyd enthaltende Lösung tauchen soll. Man elektrolysiert so lange, bis eine kleine Probe mit einem Tropfen Permanganat diesen nicht mehr entfärbt. Die Zerstörung des Hydroperoxyds mittels Platinschwamm dauert viel länger und bewirkt in neutraler oder alkalischer Lösung zugleich eine starke Zersetzung der Phosphorpersäure.

Analyse der Phosphormonopersäure: Die Ermittlung der maximalen Sauerstoffmenge, welche Phosphorperoxyd aufnehmen kann, erfolgte unter Verwendung verschieden hoch konzentrierten Hydroperoxyds, das durch Eindampfen von Perhydrol im Vakuum<sup>2)</sup> erhalten wurde. Die Vereinigung von Phosphorperoxyd mit sehr hochprozentigem Wasserstoffsperoxyd erfordert große Vorsicht. Es ließ sich aber nicht vermeiden, daß einigemal das Reaktionsgemisch unter Feuererscheinung sich plötzlich zersetzte. Die Qualität des Phosphorperoxyds kommt dabei wesentlich in Betracht.

Das Wasserstoffsperoxyd wurde durch Spuren von Phosphorperoxyd kurz nach dem Eindampfen stabilisiert und kurz vor der Verwendung analysiert:

$H_2O_2$  I. 0.3044 g Subst.: 145.5 ccm  $n_{10}$ -Permang. = 81.2-prozentig. —  $H_2O_2$  II. 0.2940 g Subst.: 153 ccm  $n_{10}$ -Permang. = 88.4-prozentig. —  $H_2O_2$  III. 0.2363 g Subst.: 133.8 ccm  $n_{10}$ -Permang. = 96.3-prozentig.

Die beiden verwendeten Sorten von Phosphorperoxyd wurden ebenfalls analysiert:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 855 [1901].

<sup>2)</sup> Wolfenstein, diese Berichte 27, 3307 [1894]. — Brühl, diese Berichte 28, 2853 [1895].

$P_2O_5$  I. 1.0430 g Sbst.: 1.5830 g  $Mg_2P_2O_7$  = 96.7-prozentig. —  $P_2O_5$  II. 1.0382 g Sbst.: 1.5724 g  $Mg_2P_2O_7$  = 96.5-prozentig.

Die in der Tabelle angegebenen Mengen wurden in Reaktion gebracht und nach vierstündigem Stehen mit Eis und Wasser auf 200 ccm verdünnt und hiervon je 5 ccm zu allen Titrationen verwendet. Wir haben die Methode von Baeyer und Villiger zur Bestimmung von Caroscher Säure mit Überschwefelsäure neben einander auch in unserem Fall angewandt. Hydroperoxyd wurde mit Permanganat titriert, Phosphormonopersäure ( $H_3PO_5$ ) durch die rasche und Überphosphorsäure,  $H_4P_2O_8$ , durch die langsame Einwirkung (24 Stunden) auf Jodwasserstoff bestimmt. Eine Abänderung erleidet die Methode in unserem Fall insofern, als es absolut nötig ist, mit Permanganat äußerst rasch zu titrieren. Läßt man das Permanganat langsam zufließen, so erhält man zu niedrige Werte, weil die Phosphormonopersäure allmählich aus Mangansalz neues Permanganat zurückbildet. Läßt man die titrierte, farblose Lösung kurze Zeit stehen, so färbt sie sich wieder violett.

Zwei Versuche wurden mit Wasser angesetzt, um zu zeigen, daß die Basizität des entstehenden Gemenges von Meta- und Pyrophosphorsäure ziemlich dieselbe bleibt, wie die der Phosphormonopersäure.

Angewandte Mengen		$H_2O_2$	$H_2PO_5$	$H_4P_2O_8$	KOH "1/2	Verhältnis	Verhältnis
$H_2O_2$ I. 81.2-proz.	$P_2O_5$ I.	<sup>n</sup> / <sub>10</sub> -Permang.	sofort <sup>n</sup> / <sub>10</sub> -Thio-sulfat	nach 24 Stdn. <sup>n</sup> / <sub>10</sub> -Thio-sulfat		$H_3PO_4:O$	$H_3PO_4:K$
1.9787	4.8208	0.3	17.2	0.45	5.4		1:1.60
2.9600	4.8500	5.2	20.1	0.01	—	1:0.61	—
3.9589	4.7626	13.7	18.0	0.02	5.5	1:0.55	1:1.65
4.9595	4.5960	24.3	14.8	0.00	5.3	1:0.47	1:1.65
6.2733	4.3476	33.4	4.4	0.02	5.2	1:0.15	1:1.75
10.0630	4.7686	85.0	7.6	0.18	5.4	1:0.23	1:1.65
5 g Wasser	4.8206	—	—	—	5.4	—	1:1.60
6.3 g Wasser	4.9936	—	—	—	5.7	—	1:1.65
<b><math>H_2O_2</math> II. 88.4-proz. <math>P_2O_5</math> I.</b>							
3.3648	4.7851	10.0	28.0	0.10	—	1:0.86	—
6.1184	4.5231	44.8	26.1	0.10	—	1:0.84	—
12.2894	4.7529	122.4	25.9	0.10	—	1:0.80	—
<b><math>H_2O_2</math> III. 96.3-proz. <math>P_2O_5</math> II.</b>							
1.8043	2.6267	5.0	16.6	0.20	—	1:0.92	—
3.5754	4.6598	11.3	28.8	0.10	5.6	1:0.91	1:1.75
9.6692	4.7383	91.0	29.0	0.10	—	1:0.90	—

Bei Verwendung von 81.2-prozentigem Wasserstoffsperoxyd bleibt die Menge des gebundenen Sauerstoffs noch mit der Wasserstoffsperoxydmenge variabel, schon bei 88.4-prozentigem ist sie annähernd konstant. Bei 96.3-prozentigem Hydroperoxyd wird die Menge des gebundenen Sauerstoffs konstant mit 0.92 Atomen Sauerstoff auf ein Molekül Phosphorsäure; sie entspricht somit dem Verhältnis  $H_3PO_4:O$ .

In sauren Lösungen von Phosphormonopersäure erzeugen Silber-, Eisen-, Nickel-, Mangan- und andere Schwermetallsalze keine Fällungen; in neutralen Lösungen erfolgt dagegen die Ausfällung von Salzen der Phosphormonopersäure, die sich rasch unter Sauerstoff-Entwicklung in Phosphate verwandeln.

#### Überphosphorsäure, $H_4P_2O_8$ .

In die sirupdicke, käufliche Pyrophosphorsäure wurden geringe Mengen von 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd eingerührt; nach 24-stündigem Stehen wurden die Gemenge mit Eiswasser auf 200 ccm verdünnt und hiervon je 50 ccm titriert zur Bestimmung von Hydroperoxyd, Phosphormonopersäure ( $H_3PO_3$ ) und Überphosphorsäure,  $H_4P_2O_8$ .

$H_2O_2$ 30-proz.	$H_4P_2O_7$	n/10-Per- mang.	sofort n/10-Thio- sulfat	nach 24 Stdn. n/10-Thio- sulfat	aktiver Sauerstoff vor- handen als:		
					$H_2O_2$	$H_3PO_3$	$H_4P_2O_8$
3 ccm	25 g	10	40.5	18.0	16 %	64 %	20 %
4.5 »	23 »	62	116.0	6.0	34 »	63 »	3 »
1 »	42 »	0	38.0	25.0	0	60 »	40 »

Die Menge der Überphosphorsäure wächst stark mit dem Überschusse an Pyrophosphorsäure. Beim Versetzen mit Anilin-Wasser tritt zuerst Bildung von Nitrobenzol unter Gelbfärbung ein, und nach etwa einer Stunde erfolgt die Bildung eines Niederschlages von Anilinschwarz, welcher der vorhandenen Menge von Überphosphorsäure proportional ist.

#### Überschwefelsäure-anhydrid, $S_2O_7$ .

Phosphorperoxyd gibt nach längerem Überleiten von Ozon keine Lösungen, in denen sich Überphosphorsäure nachweisen läßt. Im Gegensatz dazu verbindet sich Schwefeltrioxyd mit Ozon.

4 g Schwefelsäureanhydrid wurden in guter Verteilung in einer Waschflasche während 7 Stunden mit 25 l ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Nach dem vorsichtigen Lösen in Wasser ergab die Hälfte



der Lösung eine sofortige Jodabscheidung, entsprechend 0.1 ccm  $\frac{2}{10}$ -Thiosulfat, und nach 24 Stunden eine Jodabscheidung, die 4.5 ccm  $\frac{2}{10}$ -Thiosulfat erforderte. Die Lösung ergab mit Anilin eine deutliche Fällung von Anilinschwarz.

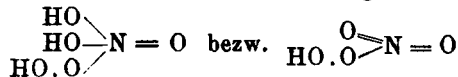
In 10 g rauchende Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt wurden 25 l ozonisierter Sauerstoff eingeleitet. Ein Viertel der verdünnten Lösung ergab 0.6 ccm  $\frac{2}{10}$ -Thiosulfat und 3.5 ccm  $\frac{2}{10}$ -Thiosulfat nach 24 Stunden; sie bildete ebenfalls deutlich Anilinschwarz. 10 g Monohydrat ergaben dagegen nach dem Behandeln mit 30 l ozonisiertem Sauerstoff nur 0.1 ccm  $\frac{2}{10}$ -Thiosulfat sofort und 0.1 ccm Thiosulfat nach 24 Stunden. Anilinschwarz bildete sich nur noch in Spuren. Konzentrierte Schwefelsäure läßt dagegen nach dem Behandeln mit Ozon Überschwefelsäure weder mit Jodwasserstoff, noch mit Anilin nachweisen.

#### Stickstoff-monopersäure. ( $\text{H}_2\text{NO}_3$ bzw. $\text{HNO}_4$ ).

Das einzige Reagens, welches gleich der Phosphormonopersäure leicht Mangansalze in Permangansäure überführt, ist das Gemisch von Bleisuperoxyd und Salpetersäure (Reaktion von Crum). Dieser Umstand legte den Gedanken nahe, daß auch hier eine der Phosphorpersäure analoge Stickstoffpersäure wirksam sein könnte. Wir haben deshalb 96-prozentiges Wasserstoffsperoxyd mit nach der Methode von Berthelot<sup>1)</sup> dargestelltem Salpetersäureanhydrid in Reaktion gebracht. Trotz guter Kühlung konnten wir aber keine höher oxydierte Säure nachweisen oder gar Mangansalz zu Permangansäure oxydieren. Das Wasserstoffsperoxyd zeigte stets beim Eintragen in das Salpetersäureanhydrid trotz guter Kühlung lebhaft Sauerstoff-Entwicklung. Das Reaktionsgemisch enthielt nach dem Verdünnen mit Wasser stets neben Salpetersäure noch unverändertes Hydroperoxyd.

Auch die von Raschig<sup>2)</sup> entdeckte, sehr unbeständige Übersalpetersäure, ( $\text{HNO}_4$ ), die durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die wäßrige Lösung von salpetriger Säure entsteht, bewirkt nach unseren Versuchen keine Oxydation von Mangansalz.

Die Bildungsweise der Übersalpetersäure von Raschig macht es wahrscheinlich, daß diese Säure der Stickstoffpersäure



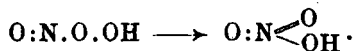
<sup>1)</sup> Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 21, 53 [1874].

<sup>2)</sup> F. Raschig, diese Berichte 40, 4585 [1907]. — Ztschr. für angew. Chem. 17, 1419 [1904].

nicht entspricht, sondern gewissermaßen als Hydroperoxydester der salpetrigen Säure aufgefaßt werden kann, wie dies folgende Gleichung ausdrückt:



Die große Unbeständigkeit der Säure könnte dann durch die leicht sich vollziehende, von Raschig nachgewiesene Umlagerung in Salpetersäure eine angemessene Erklärung finden:



Die Raschigsche Säure wäre nach dieser Auffassung übersalpetrige Säure ( $\text{HNO}_2$ ).

### 180. Richard Willstätter und Rikō Majima: Über die quantitative Bestimmung der Chinone.

(XXII. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laborät. des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 11. April 1910.)

Die Struktur von hochmolekularen chinoiden Verbindungen, namentlich von polymeren Chinon-iminen, ergibt sich aus dem Betrag von Benzochinon, den sie bei der Oxydation liefern<sup>1)</sup>. Das aus Anilinschwarz entstehende Chinon haben Willstätter und Dorogi<sup>2)</sup> mit Hilfe von Jodwasserstoff und Thiosulfat bestimmt. Wir haben nun dieses analytische Verfahren geprüft und wollen es so genau beschreiben, daß man danach arbeiten kann.

Die Bestimmung von Chinon mit schwefliger Säure nach R. Nietzki<sup>3)</sup> ist für ätherische Lösungen noch nicht benützt und ausgearbeitet worden; sie hat für diesen Fall Nachteile, wie gezeigt worden ist<sup>4)</sup>. H. Wieland<sup>5)</sup> beschreibt irrtümlich als Titration von Nietzki die Einwirkung von Chinon auf Jodwasserstoffsäure ähnlich wie bei der Bestimmung von Willstätter und Dorogi; nur verwendet er dabei zur Titration des frei gemachten Jods schweflige Säure anstatt Thiosulfat.

Auch eine neue Methode der Chinon-Bestimmung hat in jüngster Zeit Wieland<sup>6)</sup> mitgeteilt. Er reduziert zunächst das Chinon mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 1902, 2147, 4118, 4135 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 2165 [1909].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 215, 128 [1882].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 42, 2165, Fußnote 1 [1909].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 43, 716 [1910].    <sup>6)</sup> Diese Berichte 43, 715 [1910].