

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 Wolffenstein<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 Wolffenstein 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 Wolffenstein 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].

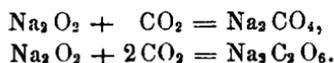
<sup>4)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl. S. 450.

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

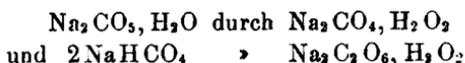
fürten Salze alle einheitliche Produkte darstellen, und ob ihnen die ihnen zugeschriebenen Formeln auch zukommen. Die Konstitution der Wasserstoffsperoxyd-Anlagerungsprodukte und der elektrolytisch dargestellten Percarbonate konnte nach früheren Versuchen als aufgeklärt gelten. Es blieb noch die Zusammensetzung der durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumperoxyd dargestellten Salze zu untersuchen, über deren Einheitlichkeit schon früher Zweifel geäußert wurden.

Im Folgenden wird nun der Beweis erbracht, daß je 2 der 4 so dargestellten Salze als Salze der gleichen Säure aufzufassen sind, und zwar sind es Salze der schon bekannten zwei Perkohlensäuren: der Monoperoxy-kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_4$ , und der Monoperoxydikohlensäure,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ .

Die Salze der Formeln  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  wurden von Wolfenstein durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumperoxyd dargestellt:



Die Salze, denen Wolfenstein die Formeln  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_4$  zuschreibt, wurden von ihm durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumhydroperoxyd ( $\text{NaO.OH}$ ) erhalten. Wie wir im Folgenden sehen werden, kommt man aber auf beiden Wegen zu den gleichen Salzen, die sich nur durch 1 Molekül Krystallwasserstoffsperoxyd unterscheiden. Man muß also die Formeln



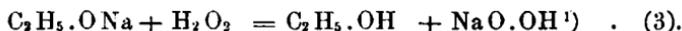
ersetzen.

Der Beweis kann dadurch erbracht werden, daß man  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  (früher  $\text{NaHCO}_4$ ) leicht Wasserstoffsperoxyd entziehen und es dadurch in  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  überführen und an  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  leicht Wasserstoffsperoxyd anlagern und es dadurch in  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  (früher  $\text{NaHCO}_4$ ) zurückverwandeln kann. Ferner scheiden  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  und  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  aus neutraler Jodkalium-Lösung die gleiche Menge Jod aus. Also auch hier wie in den früher angeführten Beispielen veranlaßt nur der direkt im Molekül gebundene und nicht der als Krystall-Wasserstoffsperoxyd vorhandene aktive Sauerstoff Jodausscheidung.

Die Wasserstoffsperoxyd-Abspaltung ans  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  wurde auf folgende Weise erzielt. Das Natriumpercarbonat entsteht durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumhydroperoxyd nach der Gleichung



Natriumhydroperoxyd kann man durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Alkohol oder von Wasserstoffsperoxyd auf Natriumalkoholat erhalten:



Arbeitet man nach der ersten Methode und leitet in das Gemisch von Natriumhydroperoxyd und Natriumalkoholat Kohlensäure ein, so bildet sich nach Gleichung (1) zunächst  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ . Das Wasserstoffsperoxyd wird aber aus dieser Verbindung leicht abgespalten und reagiert nach Gleichung (3) von neuem mit Natriumalkoholat, bildet wieder Natriumhydroperoxyd, das seinerseits wieder  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  bildet und so fort, bis alles Wasserstoffsperoxyd abgespalten und das wasserstoffsperoxydfreie Natriumpercarbonat entstanden ist.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Etwa 2–3 g Natriumsuperoxyd wurden in 100 ccm absolutem Alkohol, der sich in einem außen mit Eis sorgfältig gekühlten, weithalsigen Pulverglas befand, langsam eingetragen. Unter ständigem Rühren wurde dann mit Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure eingeleitet. Die Temperatur wurde hierbei dauernd zwischen 0° und + 5° gehalten. Sobald die Hauptmenge Kohlensäure aufgenommen war, trat deutliche Krystallbildung auf, die ganze alkoholische Lösung wurde mit glänzenden, mikroskopisch kleinen Krystallen erfüllt. Nach 5–6 Stdn. war die Reaktion beendet. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß eine Probe der Lösung mit Phenolphthalein keine Rotfärbung mehr gab. Nach dem Abfiltrieren wurde das Salz mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und auf einem Tonteller an der Luft kurze Zeit getrocknet. Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß der aktive Sauerstoff mit Kaliumpermanganat, das Natrium und die Kohlensäure mit Salzsäure titriert wurde (Indicator Phenolphthalein und Methylorange).

<sup>1)</sup> Das bei der Reaktion (3) entstehende Natriumhydroperoxyd enthält  $\frac{1}{2}$  Mol Krystall-Wasserstoffsperoxyd. Nach Wolfenstein soll sich zwar bei Anwendung einer unzureichenden Menge Wasserstoffsperoxyd wasserstoffsperoxyd-freies Natriumhydroperoxyd bilden, was jedoch nicht bestätigt werden konnte. Es liegt übrigens kein Grund vor, die auf den beiden oben angeführten Wegen erhaltenen Natriumhydroperoxyde — abgesehen von ihrem Krystall-Wasserstoffsperoxyd-Gehalt — für verschieden anzusehen, also verschiedene Konstitutionsformeln für sie aufzustellen. Sie zersetzen sich beide beim Erwärmen auf 40–50°, scheiden aus neutraler Jodkalium-Lösung kein Jod aus und geben bei der Einwirkung von Kohlensäure die gleichen Percarbonate. Ein Unterschied in ihrem Verhalten konnte nicht gefunden werden.

1. Darstellung: 0.3450 g Sbst.: 30.48 ccm  $\text{KMnO}_4$  <sup>1)</sup> = 7.07 %  $\text{O}_2$ . — 0.4518 g Sbst.: 35.78 ccm  $\text{HCl}$  <sup>2)</sup> (Methylorange), 2.10 ccm  $\text{HCl}$  (Phenolphthalein) = 21.4 %  $\text{Na}$ , 38.5 %  $\text{CO}_2$ .

2. Darstellung: 0.0894 g Sbst.: 9.1 ccm  $\text{KMnO}_4$  = 8.14 %  $\text{O}_2$ . — 0.2328 g Sbst.: 20.2 ccm  $\text{HCl}$  (Methylorange), 1.90 ccm  $\text{HCl}$  (Phenolphthalein) = 23.5 %  $\text{Na}$ , 40.6 %  $\text{CO}_2$ .



Ber.  $\text{Na}:\text{CO}_2:\text{O}$  1:1:0.5. Gef. I. 1:0.94:0.48, II. 1:0.91:0.50.

Bei der bisher üblichen Darstellung des Natriumpercarbonates durch Einwirkung von Kohlensäure auf feuchtes Natriumsuperoxyd erhält man ein Salz der empirischen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Da, wie später mitgeteilt wird, bei der Einwirkung dieses Salzes auf neutrale Jodkalium-Lösung etwa 50 % des aktiven Sauerstoffs Jod ausscheidend wirken, so lag die Möglichkeit vor, daß dem Salze die Formel  $\text{Na}_4\text{C}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  zukommt. Bei der oben beschriebenen Darstellungsweise in alkoholischer Suspension ist eine Wasseraufnahme ausgeschlossen, und man erhält daher ein fast wasserfreies Salz, das freilich an Stelle von  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser 1 Mol. Krystallalkohol enthält.

$\text{Na}:\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ . Ber. 1:0.50. Gef. 1:0.42, 1:0.60.

Da der Gehalt an peroxydischem Sauerstoff in dem wasser- und alkoholhaltigen Salze der gleiche ist, so ist die Möglichkeit, daß das wasserhaltige Salz Krystall-Wasserstoffsuperoxyd enthält, ausgeschlossen.

Nach diesem Verfahren erhält man also aus Natriumhydroperoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd-Abspaltung Natriumpercarbonat der Formel  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ . Fügt man nun bei der gleichen Darstellung Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so lagert sich dieses an, und man erhält ein Salz der Formel  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (früher  $\text{NaHCO}_4$ ).

Die Art der Darstellung unterscheidet sich von der oben beschriebenen des Natriumpercarbonates nur dadurch, daß vor Beginn des Kohlensäure-Einleitens 5 ccm 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt wurden. Die Analysen wurden ebenfalls in der gleichen Weise wie oben ausgeführt.

0.2150 g Sbst.: 23.15 ccm  $\text{KMnO}_4$  = 8.61 %  $\text{O}_2$ . — 0.3526 g Sbst.: 21.75 ccm  $\text{HCl}$  (Methylorange), 1.05 ccm  $\text{HCl}$  (Phenolphthalein) = 16.7 %  $\text{Na}$  = 30.3 %  $\text{CO}_2$ .

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ . Ber.  $\text{Na}:\text{CO}_2:\text{O}$  1:1:1. Gef. 1:0.95:0.74.

Wurden anstatt vorher nach Beendigung der Reaktion 5 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und wurde nach 10 Minuten weiteren Rührens

<sup>1)</sup> Die Kaliumpermanganat-Lösung war hier und in den folgenden Versuchen 0.1-n.

<sup>2)</sup> Die Salzsäure-Lösung war hier und in den folgenden Versuchen 0.1174-n.

das Salz abfiltriert, so erhielt man ein Salz, das die gleiche Zusammensetzung und das gleiche chemische Verhalten wie das obige zeigte.

0.1595 g Sbst.: 19.00 ccm  $\text{KMnO}_4 = 9.53\%$   $\text{O}_2$ . — 0.1590 g Sbst.: 10.40 ccm  $\text{HCl}$  (Methylorange), 1.60 ccm  $\text{HCl}$  (Phenolphthalein) = 17.7%  $\text{Na} = 28.5\%$   $\text{CO}_2$ .

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ . Ber.  $\text{Na}:\text{CO}_2:\text{O} 1:1:1$ . Gef. 1:0.84:0.78.

Einen weiteren Beweis dafür, daß sich die beiden Salze nur durch 1 Mol. Krystall-Wasserstoffsperoxyd unterscheiden, bildet ihr Verhalten gegen neutrale Jodkalium-Lösung. Von dem Salz der Formel  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  scheiden nur etwa 50% seines aktiven Sauerstoffs Jod aus, die anderen 50% entweichen gasförmig. Das Salz der Formel  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  enthält die Hälfte seines aktiven Sauerstoffs als Krystall-Wasserstoffsperoxyd. Dieser Teil des aktiven Sauerstoffs scheidet aus neutraler Jodkalium-Lösung kein Jod aus, sondern entweicht gasförmig. Da von dem aktiven Sauerstoff des Salzes  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  wiederum nur die Hälfte oxydierend wirkt, so könnten von dem gesamten aktiven Sauerstoff des Salzes  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  nur 25% Jod ausscheiden. Käme aber dem Salze die Formel  $\text{NaHCO}_4$  zu, so müßten etwa 50% des aktiven Sauerstoffs auf Jodkalium-Lösung oxydierend wirken.

Die folgenden Versuche zeigen, daß das erstere der Fall ist. Es wurde bei jedem Salze zunächst durch Titration mit 0.1-n. Kaliumpermanganat der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff und dann die Einwirkung auf neutrale Jodkalium-Lösung bestimmt. Die letzte Spalte der folgenden Tabelle gibt an, wie viel Prozent von dem Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff auf Jod oxydierend wirken.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , erhalten durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.3132 g Sbst.: 16.98 ccm  $\text{KMnO}_4 = 4.34\%$   $\text{O}_2$ . — 0.2660 g Sbst.: 7.40 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  <sup>1)</sup> = 2.17%  $\text{O}_2 = 50.0\%$  d. akt.  $\text{O}_2$ .

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , erhalten durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaO.OH}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{ONa}$ .

0.2821 g Sbst.: 17.3 ccm  $\text{KMnO}_4 = 4.91\%$   $\text{O}_2$ . — 0.2965 g Sbst.: 8.4 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.21\%$   $\text{O}_2 = 45.0\%$  d. akt.  $\text{O}_2$ .

Wurde das Salz  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  in der gleichen Weise untersucht, so ergaben sich die folgenden Werte.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ , erhalten durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaO.OH}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2304 g Sbst.: 24.8 ccm  $\text{KMnO}_4 = 8.61\%$   $\text{O}_2$ . — 0.2504 g Sbst.: 5.8 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.81\%$   $\text{O}_2 = 21.0\%$  d. akt.  $\text{O}_2$ .

<sup>1)</sup> Die Natriumthiosulfat-Lösung war hier und in den folgenden Versuchen 0.0976-n.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  erhalten durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ .

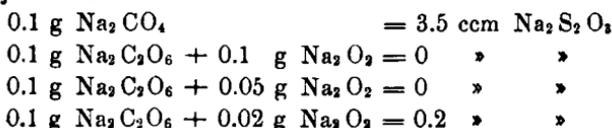
0.1034 g Sbst.: 11.2 ccm  $\text{KMnO}_4 = 8.67\%$   $\text{O}_2$ . — 0.5010 g Sbst.:  
11.8 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.84\%$   $\text{O}_2 = 21.2\%$  d. akt.  $\text{O}_2$ .

Von dem aktiven Sauerstoff des Percarbonats,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , wirken also etwa 50 %, von dem des wasserstoffsperoxydhaltigen  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$  weniger als 25 % Jod ausscheidend, was zugunsten dieser und gegen die früher angenommene Formel  $\text{NaHCO}_4$  spricht.

In ganz analoger Weise läßt sich auch beweisen, daß man den beiden Salzen, die man bei der Einwirkung von nur 1 Mol. Kohlensäure auf 1 Mol. Natriumsuperoxyd bzw. auf 2 Mol. Natriumhydroperoxyd erhält, abgesehen von 1 Mol. Krystallwasserstoffsperoxyd die gleiche Formel zuschreiben muß. Zunächst war aber erst der Beweis zu erbringen, daß diese halb an Kohlensäure gesättigten Produkte reine chemische Stoffe sind. Denn ihrer Darstellungsweise nach könnten sie ebensogut Gemische der Ausgangsstoffe und Endprodukte sein. Der Beweis wurde dadurch geführt, daß gezeigt wurde, daß sich ein Gemisch der Ausgangs- und Endprodukte, also von Natriumsuperoxyd und Natriumpercarbonat, gegen neutrale Jodkalium-Lösung chemisch anders verhält als das Zwischenprodukt Natriumperoxy-carbonat. Wie die folgende Gleichung zeigt, hat Natriumperoxy-carbonat die gleiche chemische Zusammensetzung wie ein Gemisch aus 1 Mol. Natriumsuperoxyd und 1 Mol. Natriumpercarbonat:



Natriumperoxy-carbonat scheidet aus neutraler Jodkalium-Lösung Jod aus, das Gemisch von Natriumsuperoxyd und Natriumpercarbonat tut dies jedoch nicht.



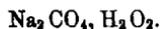
Die Beimengung von 20 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  genügt also schon, um die Jodausscheidung verschwindend klein zu machen.

Die Darstellung von Natriumperoxy-carbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$  (früher  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) erfolgt nach den von Wolfenstein gegebenen Vorschriften. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß eine Probe der Substanz zur Neutralisation mit Methylorange als Indicator die doppelte Menge Salzsäure verbrauchte wie zu der mit Phenolphthalein als Indicator.



0.2220 g Sbst.: 20.4 ccm  $\text{KMnO}_4 = 7.35\%$   $\text{O}_2$  — 0.1770 g Sbst.:  
16.05 ccm  $\text{HCl}$  (Methylorange), 8.20 ccm  $\text{HCl}$  (Phenolphthalein) = 24.5 %  
 $\text{Na} = 22.8\%$   $\text{CO}_2$ .

Ber.  $\text{Na} : \text{CO}_2 : \text{O} = 1 : 0.5 : 0.5$ . Gef.  $1 : 0.49 : 0.43$ .



0.2265 g Sbst.: 38.25 ccm  $\text{KMnO}_4 = 13.5\%$   $\text{O}_2$ . — 0.3360 g Sbst.: 23.70 ccm  $\text{HCl}$  (Methylorange), 10.2 ccm  $\text{HCl}$  (Phenolphthalein) = 19.1%  $\text{Na} = 20.75\%$   $\text{CO}_2$ .

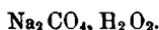
Ber.  $\text{Na} : \text{CO}_2 : \text{O} = 1 : 0.5 : 1$ . Gef.  $1 : 0.57 : 1.02$ .

Die Auffassung, daß die beiden aus Natriumsuperoxyd und Natriumhydroperoxyd durch Einwirkung von 1 Mol. Kohlensäure auf je 2 Atome Natrium gewonnenen Salze bis auf 1 Mol. Krystallwasserstoffsperoxyd identisch sind, daß ihnen also die Formeln  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$  zukommen, läßt sich wieder durch das Verhalten der beiden Salze gegen neutrale Jodkalium-Lösung stützen. Wieder gibt das Krystallwasserstoffsperoxyd-haltige Salz nur halb so viel Jodausscheidung wie das Salz ohne Krystallwasserstoffsperoxyd, während man nach den früher aufgestellten Formeln  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_5$  hätte erwarten sollen, daß das zweite Salz etwa den gleichen Bruchteil seines aktiven Sauerstoffes zur Jodausscheidung verwendet wie das erste.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die oben angeführten gemacht.



0.2220 g Sbst.: 18.9 ccm  $\text{KMnO}_4 = 6.81\%$   $\text{O}_2$ . — 0.2780 g Sbst.: 7.90 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.22\%$   $\text{O}_2 = 32.6\%$  d. akt.  $\text{O}_2$ .



0.2265 g Sbst.: 38.25 ccm  $\text{KMnO}_4 = 13.5\%$   $\text{O}_2$ . — 0.2700 g Sbst.: 9.05 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.62\%$   $\text{O}_2 = 19.4\%$  d. akt.  $\text{O}_2$ .

Somit verringert sich die Zahl der peroxydischen Sauerstoff enthaltenden Carbonate, deren Existenz als sicher erwiesen gelten kann, auf folgende Gruppen:

1. Carbonate mit Krystall-wassersperoxyd, z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ .
2. Monoperoxy-carbonate, z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_4$ .
3. Percarbonate (Monoperoxy-dicarbonat), z. B.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ .

Die Salze der ersten und zweiten Reihe sind zum Teil einander isomer, und zwar zeigen sie eine Isomerieerscheinung, die man als Koordinations-Isomerie<sup>1)</sup> bezeichnen kann. Die Salze



zeigen die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung, aber auch in Lösungen ein verschiedenes chemisches Verhalten. Wie früher gezeigt, scheidet nämlich das Krystallwasserstoffsperoxyd-haltige Natrium-

<sup>1)</sup> Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1909.

carbonat aus neutraler Jodkalium-Lösung kein Jod aus, das Natrium-monoperoxy-carbonat aber scheidet eine Jodmenge aus, die etwa einem Drittel seines aktiven Sauerstoffs entspricht.

Eine andere Art von Isomerie zeigen die Percarbonate. Man kann sie auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, durch Elektrolyse von Alkalicarbonat-Lösungen und durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkaliperoxyde. Die auf beiden Wegen gewonnenen Produkte zeigen bei gleicher Zusammensetzung verschiedene chemische Eigenschaften. Da bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat-Lösungen nur das Kaliumsalz in reiner, krystallisierter Form dargestellt war, so mußten wir, um die Isomerieerscheinung nachzuweisen, auch das entsprechende Kaliumsalz durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumperoxyd gewinnen.

Das geschah auf folgende Weise. In einem kleinen Kolben wurde reines Kalium unter Überleiten trockner, kohlenstofffreier Luft geschmolzen und dann ohne weitere Temperatursteigerung im Luftstrom vollkommen verbrannt. Dabei entstand ein gelbes, lockeres Pulver. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolben mehrere Stunden unter ständigem Überleiten von Luft auf etwa 300° erhitzt. Es bildet sich hierbei eine gelbbraune, zum Teil geschmolzene Masse, die sich leicht vom Kolben löst. Sie erwies sich als ein Gemisch von  $K_2O_2$  und  $K_2O_4$ . Von dem gesamten aktiven Sauerstoff dieses Produktes war nur ein Teil mit saurer Jodkalium-Lösung titrierbar, ein anderer entwich gasförmig. Dieser mußte also volumetrisch bestimmt werden. Der titrimetrisch gefundene aktive Sauerstoff verhielt sich zu Kalium wie 1:2. Man kann daraus schließen, daß dem Kalium-tetroxyd die Konstitutionsformel  $K_2O_2, O_2$  zukommt, daß also 1 Mol. Sauerstoff lockerer gebunden ist als das dritte aktive Sauerstoffatom des Moleküls. Dementsprechend erfolgt die Zersetzung des Oxyds in Wasser nach der Gleichung:



Das bei dieser Darstellung erhaltene Produkt — vielleicht ein Gemisch von  $K_2O_2$  und  $K_2O_4$  — hatte die empirische Zusammensetzung  $K_2O_3$ .

0.2382 g Sbst.: 30.77 ccm $KMnO_4 = 10.34\%$ $O_2$	} 25.86% $O_2$ .
28.2 ccm $O_2$ (21°, 772 mm Hg) = 15.52% $O_2$	
0.1940 g Sbst.: 25.4 ccm HCl = 60.2% K.	} 25.49% $O_2$ .
0.1904 g Sbst.: 23.92 ccm $KMnO_4 = 10.05\%$ $O_2$	
22.48 ccm $O_2$ (21°, 769 mm Hg) = 15.44% $O_2$	
0.1625 g Sbst.: 21.05 ccm HCl = 59.5% K.	

$K_2O_2$ . Ber. K:O 1:1. Gef. 1:1.05, 1:1.05.

$K_2O_2$ . Ber. K:titrim. O 1:0.5. Gef. 1:0.42, 1:0.41.

Daß bei diesen Versuchen als Ausgangsprodukt ein Gemisch von  $K_2O_4$  und  $K_2O_2$  und nicht reines  $K_2O_2$  benutzt wurde, war für die Darstellung des Percarbonates ohne Einfluß. Denn bei der Einwirkung der Kohlensäure zersetzte sich  $K_2O_4$  in  $K_2O_2$ , und der überschüssige Sauerstoff entwich gasförmig.

Die Darstellung von  $K_2C_2O_6$  erfolgte in der gleichen Weise, wie die von  $Na_2C_2O_6$ , die oben beschrieben wurde.

1. Darstellung. 0.4016 g Sbst.: 25.8 ccm  $KMnO_4 = 5.14\%$   $O_2$ . — 0.2672 g Sbst.: 21.5 ccm HCl (Methylorange), 2.80 ccm HCl (Phenolphthalein) = 36.9% K, 36.2%  $CO_2$ .

2. Darstellung: 0.1340 g Sbst.: 11.06 ccm  $KMnO_4 = 6.60\%$   $O_2$ . — 0.1857 g Sbst.: 16.9 ccm HCl (Methylorange), 3.40 ccm HCl (Phenolphthalein) = 41.8% K, 37.6%  $CO_2$ .

$K_2C_2O_6$ . Ber. K:  $CO_2$ : O 1:1:0.5.

Gef. I. 1:0.87:0.34, II. 1:0.80:0.39.

Das auf diese Weise dargestellte Kaliumpercarbonat verhält sich gegen Jodkalium-Lösung anders als das elektrolytisch gewonnene. Dieses wirkt auf neutrale Jodkalium-Lösung fast quantitativ Jod ausscheidend<sup>1)</sup>, von dem durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumsuperoxyd erhaltenen Percarbonat aber scheidet nur etwa  $\frac{1}{3}$  des aktiven Sauerstoffs Jod aus.

Der gesamte aktive Sauerstoff wurde zunächst durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Dann wurde in der bekannten Weise die Einwirkung auf neutrale 30-prozentige Jodkalium-Lösung untersucht.

1. Darstellung. 0.4016 g Sbst.: 25.8 ccm  $KMnO_4 = 5.14\%$  O. — 0.4312 g Sbst.: 9.72 ccm  $Na_2S_2O_3 = 1.76\%$   $O_2 = 34.3\%$  d. akt.  $O_2$ .

2. Darstellung. 0.1340 g Sbst.: 11.06 ccm  $KMnO_4 = 6.60\%$   $O_2$ . — 0.1598 g Sbst.: 3.70 ccm  $Na_2S_2O_3 = 1.81\%$   $O_2 = 27.4\%$  d. akt.  $O_2$ .

In diesem Verhalten gleicht also das Kaliumpercarbonat dem früher dargestellten Natriumpercarbonat, von dem wir gesehen hatten, daß es ebenfalls nur mit der Hälfte des aktiven Sauerstoffes Jod ausscheidet. Die oben beschriebenen Versuche wurden in der üblichen Weise mit den festen Salzen angestellt, da sich die Percarbonate in Lösungen in Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte umlagern und daher die Unterscheidungsreaktion weniger scharf zeigen, als die festen Stoffe. Um aber den sicheren Nachweis zu führen, daß es sich hier um eine eigentliche chemische und nicht um eine physikalische Isomerie handelt, haben wir die gleichen Versuche schließlich noch mit den Lösungen der Salze wiederholt.

Der gesamte aktive Sauerstoff wurde zunächst durch Titration mit Permanganat bestimmt.

Durch Elektrolyse dargestelltes  $K_2C_2O_6$ .

0.2468 g Sbst.: 7.80 ccm  $KMnO_4 = 2.53\%$   $O_2$ .

Aus  $K_2O_2$  und  $CO_2$  dargestelltes  $K_2C_2O_6$ .

0.1110 g Sbst.: 5.90 ccm  $KMnO_4 = 4.25\%$   $O_2$ .

<sup>1)</sup> B. 42, 637 [1909].

Die beiden Salze wurden in etwa 20 ccm Eiswasser gelöst und zu einer 30-prozentigen Jodkalium-Lösung hinzugesetzt. Und zwar wurden die Versuche mit neutraler Jodkalium-Lösung, mit einer Lösung von Jodkalium in 0.1-n. Salzsäure und in 2-n. Schwefelsäure angestellt. Die erste Lösung reagierte nach erfolgter Jodausscheidung schwach alkalisch, die zweite neutral, die dritte stark sauer.

Durch Elektrolyse dargestelltes  $K_2C_2O_6$ .

g Sbst.	KJ-Lg. in	ccm $Na_2S_2O_3$	% $O_2$	% d. akt. $O_2$
0.1294	$H_2O$	3.5	2.11	83
0.1494	0.1-n. HCl	4.2	2.30	91
0.1436	2-n. $H_2SO_4$	4.4	2.39	95

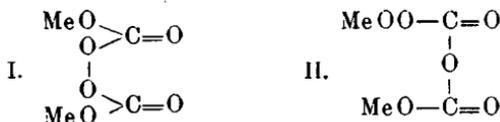
Aus  $K_2O_2$  und  $CO_2$  dargestelltes  $K_2C_2O_6$ .

g Sbst.	KJ-Lg in	ccm $Na_2S_2O_3$	% $O_2$	% d. akt. $O_2$
0.0846	$H_2O$	1.15	1.06	25
0.1240	0.1 n. HCl	3.4	2.14	50
0.1382	2-n. $H_2SO_4$	3.6	2.04	48

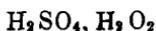
Damit ist also erwiesen, daß die beiden Percarbonate nicht nur in festem Zustand, sondern auch in Lösungen verschiedenes chemisches Verhalten zeigen. Und es entsteht nun die Frage, worin die Konstitutions-Verschiedenheit der beiden Arten von Percarbonaten besteht. Es liegen zwei Erklärungsmöglichkeiten vor: es kann sich entweder um eine Polymerie oder um eine Strukturisomerie handeln.

Von beiden Salzen ist das Molekulargewicht nicht sicher bekannt, und wird sich auch wegen der raschen Zersetzlichkeit in wäßriger Lösung und Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln nicht leicht feststellen lassen. Den Salzen kann daher die einfache Formel  $KCO_3$  oder die Doppelformel  $K_2C_2O_6$  zukommen. Das verschiedene Verhalten kann also darauf beruhen, daß dem einen Salze die einfache und dem anderen die doppelte Formel zukommt. Die einfache Strukturformel ist aber nur dann möglich, wenn man den Kohlenstoff in dieser Verbindung 3- oder 5-wertig oder den Sauerstoff 1-wertig annimmt, drei Annahmen, die meines Erachtens unwahrscheinlich sind. Die einfache Formel und die Annahme einer Polymerie-Erscheinung scheiden also aus diesem Grunde aus.

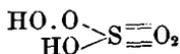
Es bleibt die Annahme einer Strukturisomerie übrig. Für die durch Elektrolyse dargestellten Percarbonate nimmt man in Analogie mit der Perschwefelsäure ziemlich allgemein die Formel I an.



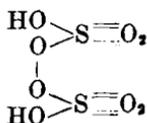
Den aus Alkaliperoxyden und Kohlensäure dargestellten Percarbonaten wird man in Analogie zu den Salzen der Sulfoperoxyssäure, den Perchromaten und anderen Peroxysalzen am besten die Formel II zuschreiben. Damit erscheint die Konstitution der Percarbonate aufgeklärt. Nun tritt auch die Analogie in der Zusammensetzung und Konstitution zwischen den Peroxysäuren des Kohlenstoffs und denen des Schwefels deutlich hervor. Der Einfachheit halber mögen im Folgenden die Formeln der freien Säuren geschrieben werden, obwohl ja diese bisher nur in der Reihe des Schwefels, aber noch nicht in der des Kohlenstoffs bekannt sind:



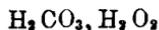
Schwefelsäure mit Krystallwasserstoffsuperoxyd.



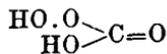
Monoperoxy-sulfosäure (Carosche Säure).



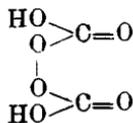
Monoperoxy-disulfosäure,  
Perschwefelsäure.



Kohlensäure mit Krystallwasserstoffsuperoxyd.



Monoperoxy-kohlensäure.



Monoperoxy-dikohlensäure,  
Perkohlensäure.

In allen diesen Fällen ist die Zusammensetzung der Säuren nunmehr sicher bekannt und die Annahme der verschiedenen Konstitution durch das verschiedene chemische Verhalten der Stoffe gerechtfertigt.

#### 482. Richard Möhlau und Alfred Redlich:

#### Über die Kondensation von Parochinonen mit Indolen und Pyrrolen mit $\beta$ -ständigem Wasserstoff.

[Mittteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die folgenden Untersuchungen behandeln die Wechselwirkung zwischen *p*-Chinonen und verschiedenen in  $\beta$ -Stellung nicht substituierten Indolen und Pyrrolen.

Die Arbeiten von E. Fischer<sup>1)</sup>, Freund und Lebach<sup>2)</sup>, sowie von W. König<sup>3)</sup> haben nicht nur die leichte Beweglichkeit von Wasserstoff am  $\beta$ -Kohlenstoff erwiesen, sondern auch festgestellt, daß

<sup>1)</sup> B. 19, 2988 [1886]. <sup>2)</sup> B. 38, 2640 [1905]. <sup>3)</sup> J. pr. [2] 84, 194 [1911].