

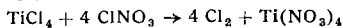
## CINO<sub>3</sub> als Ausgangsmaterial für Acylnitrate Über Acylnitrate und Acylperchlorate (IV.)<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER  
und Dipl.-Chem. K. BRÄNDLE

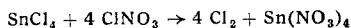
Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

Wir haben gezeigt<sup>2, 3)</sup>, daß Acylnitrate aus Säureanhydriden bzw. Säurechloriden und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhältlich sind. Es war nun möglich, mit „Chlornitrat“ aus Säurechloriden bei tiefen Temperaturen unter Freiwerden von elementarem Chlor Acylnitrate in sehr großer Reinheit zu gewinnen.

Bei -80 °C bildete sich ohne Lösungsmittel aus TiCl<sub>4</sub> in heftiger Reaktion Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

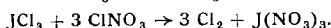


in Form schöner Kristallnadeln; SnCl<sub>4</sub> reagierte bei 0 °C explosionsartig; bei -60 °C verlief die Umsetzung ruhig nach:



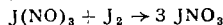
und ließ weißes, in langen Nadeln kristallisierendes Zinntetra-nitrat entstehen, das bei +40 °C im Hochvakuum sublimiert werden konnte.

Erstmals gelang die Darstellung eines eindeutigen Jod-tri-nitrats J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, indem JCl<sub>3</sub> und ClNO<sub>3</sub> bei -30 °C umgesetzt wurden:



Es entstand als sehr feuchtigkeitsempfindliches gelbes Pulver, das sich ab etwa 0 °C zersetzte.

Der Versuch, analog aus JCl ein JNO<sub>3</sub> darzustellen, führte nicht zum Ziele, da das bei der Reaktion JCl + ClNO<sub>3</sub> → Cl<sub>2</sub> + JNO<sub>3</sub> entstehende Chlor sofort weiteres JCl zu JCl<sub>3</sub> oxydierte und somit stets ein Gemisch von JNO<sub>3</sub> mit J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entstand. Dagegen konnte reines JNO<sub>3</sub> nach:



durch Zutropfen von in Frigen® gelöstem Jod zu einer Suspension von J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Frigen bei Temperaturen unterhalb 0 °C unter Rühren – oder auch durch Zugabe von Jod zu einem auf obige Weise aus JCl und ClNO<sub>3</sub> erhaltenen Gemisch von JNO<sub>3</sub> und J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – erhalten werden. JNO<sub>3</sub> zersetzte sich ebenfalls bei etwa 0 °C unter NO<sub>2</sub>-Entwicklung.

Außer durch Analyse konnte der Beweis für das Vorliegen von reinem JNO<sub>3</sub> durch Umsetzung mit Pyridin erbracht werden, wobei J(pyr)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> entstand, das die gleichen Eigenschaften wie das von Carlsohn<sup>4)</sup> beschriebene, aus Jod, Silbernitrat und Pyridin aus Äther ausgefällte J(pyr)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> aufwies (Fp 138 °C). Ein Si(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> konnte aus SiCl<sub>4</sub> und ClNO<sub>3</sub> ebensowenig wie aus SiCl<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten werden.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 536]

<sup>1)</sup> III. siehe vorstehende Mitteilung. – <sup>2)</sup> M. Schmeisser u. D. Lützow, diese Ztschr. 66, 230 [1954]. – <sup>3)</sup> M. Schmeisser, diese Ztschr. 67, 493 [1955]. – <sup>4)</sup> H. Carlsohn, Habil.-Schrift, Verlag Hirzel, Leipzig 1932.

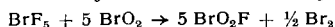
## Neue Darstellungsweisen für Bromylfluorid BrO<sub>2</sub>F Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (VIII.)<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. E. PAMMER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

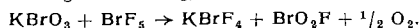
Im Anschluß an unsere erste Mitteilung über die Darstellung von BrO<sub>2</sub>F<sup>2)</sup> ist es uns gelungen, einfacher und mit größeren Ausbeuten arbeitende Verfahren zu finden.

BrO<sub>2</sub> konnte mit BrF<sub>5</sub> bei -60 ° bis -50 °C gemäß:

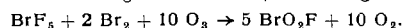


umgesetzt werden.

Die Umgehung von BrO<sub>2</sub> als Ausgangsmaterial war möglich durch Anwendung von KBrO<sub>3</sub>, das bei -50 °C mit BrF<sub>5</sub> reagierte.

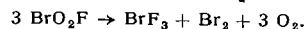


(Umsetzung von KBrO<sub>3</sub> mit HSO<sub>3</sub>F lieferte kein BrO<sub>2</sub>F). Schließlich führten die gewonnenen Erfahrungen zur Anwendung von elementarem Brom als Ausgangsmaterial; durch flüssiges Brom (ca. 1 ml) wurde in Gegenwart von BrF<sub>5</sub> (ebenfalls ca. 1 ml) langsam bei -5 °C ein mit Sauerstoff verdünnter Ozon-Strom, wie er aus dem Ozonisator geliefert wurde, hindurehgeleitet:



Durch anschließende fraktionierte Kondensation (die Temperatur der das Reaktionsprodukt enthaltenden Falle wurde allmählich auf -20 °C gebracht) konnten BrO<sub>2</sub>F (bei -55 °C), unumgesetztes Brom und BrF<sub>5</sub> (bei Temp. der flüss. Luft) glatt voneinan-

der getrennt werden. Bei -25 ° bis -20 °C ist BrO<sub>2</sub>F gut im Hochvakuum sublimierbar; der Schmelzpunkt wurde im Gegensatz zu unserer ersten Mitteilung<sup>2)</sup> bei allen genannten Verfahren – auch bei der ursprünglichen Darstellungsweise aus BrO<sub>2</sub> und Fluor – zu -9 °C gefunden. Bei +56 °C zerfällt BrO<sub>2</sub>F stürmisch etwa nach:



Gelegentlich des Umgangs mit BrF<sub>5</sub> konnten die bisher unbekannten Verbindungen BrF<sub>5</sub>·2 SbF<sub>5</sub> und BrF<sub>5</sub>·SO<sub>3</sub> dargestellt werden. (BrF<sub>5</sub> vereinigte sich mit SbF<sub>5</sub> beim Fp des BrF<sub>5</sub> (-61 °C) zur genannten weißen Verbindung, die bei ca. +60 °C eine blutrote Schmelze ergab; mit SO<sub>3</sub> reagierte BrF<sub>5</sub> erst bei seiner Siedetemperatur (+40 °C) zu einer gelben, honigartig viscosen Flüssigkeit, die selbst bei -70 °C noch nicht erstarrte. Mit Wasser reagierte BrF<sub>5</sub>·SO<sub>3</sub> explosionsartig).

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 537]

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung: M. Schmeisser u. W. Fink, vorstehend. – <sup>2)</sup> M. Schmeisser u. E. Pammer, diese Ztschr. 67, 156 [1955].

## Neue Wege zur Darstellung von SiS<sub>2</sub>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER  
Dr. HANS MÜLLER und Dr. W. BURGEMEISTER  
Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

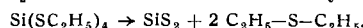
Zur Erforschung von Verbindungen, die die Si-S-Bindung enthalten, benötigten wir größere Mengen von reinem SiS<sub>2</sub>. Wir suchten daher die bisher bekannten Verfahren durch einfachere zu ersetzen:

1. Für die laufende Herstellung erwies sich die Umsetzung von Silicium mit H<sub>2</sub>S bei 1500 °C recht geeignet, weil hierbei – wenn reines Si verwendet wurde – ein reines SiS<sub>2</sub> ohne besonderen Aufwand entstand.

2. Für die gelegentliche Herstellung von kleineren Mengen SiS<sub>2</sub> war es zweckmäßig, Schwefel-Dampf oder H<sub>2</sub>S bei 1100–1200 °C über Silicide, wie Mg<sub>2</sub>Si oder CaSi<sub>2</sub> zu leiten.

3. Besonders heftig vereinigten sich Silicide (wie Mg<sub>2</sub>Si) mit Schwefelchloriden (z. B. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) schon beim Erwärmen des Gemischs in der Bunsenflamme unter Bildung von SiS<sub>2</sub>. Diese Reaktion konnte als Startreaktion für die nicht immer wünschgemäß einsetzende Vereinigung von Silicium mit Schwefel herangezogen werden, indem dem Si/S-Gemisch eine kleine Menge Mg<sub>2</sub>Si beigemischt und die Gesamtmasse mit etwas S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> angefeuchtet wurde. Beim lokalen Erhitzen von nur einer Stelle setzte sich die Reaktion alsbald gleichmäßig durch die Gesamtmasse fort.

4. Ein völlig neuer Weg ist die thermische Zersetzung von Kieselsäure-thioestern. Bei etwa 250–300 °C trat Zersetzung unter Bildung von SiS<sub>2</sub> und – abdestillierbarem – Alkyl-thioäther ein:



Diese Reaktion verlief über faßbare Zwischenstufen und konnte verallgemeinert werden. Für die Darstellung von SiS<sub>2</sub> ist eine weitere Beobachtung wesentlich: Si(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> löst bis etwa 150 °C erhebliche Mengen Schwefel. Zwischen 150–200 °C treten Si-(S)<sub>n</sub>-R-Produkte auf, die sich bei 200 °C in SiS<sub>2</sub> und R-(S)<sub>n</sub>-R zersetzen. Hierauf kann eine Variation der Darstellungsmethode von SiS<sub>2</sub> gegründet werden, die den Vorzug hat, daß bei niedriger Temperatur gearbeitet werden kann (200 °C statt 250–300 °C ohne Schwefel-Beigabe). Es entstand noch reaktionsfähigeres und von organischen Zersetzungsprodukten völlig freies SiS<sub>2</sub>. Am besten eignete sich ein Zusatz von 6 Gramm-Atom S auf 1 Mol Si(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: Aus 136 g Si(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und 96 g Schwefel wurde nach 10 min Erhitzen auf 200 °C SiS<sub>2</sub> quantitativ neben C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-S<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhalten. Diese Äthylsulfane wurden in Benzol gelöst, und die benzolische Lösung unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß abgenutscht.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 538]

## Reaktionen der Kieselsäure-thioester

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. HANS MÜLLER  
Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

Vorstehend wurde die Anwendung von Kieselsäure-thioestern zur Darstellung von SiS<sub>2</sub> beschrieben. Die einzelnen Ester lassen sich gut aus Bleimercaptiden und SiCl<sub>4</sub> herstellen. (Die Farbänderung gelb (Mercaptid)/weiß (PbCl<sub>2</sub>) ist ein guter Anhaltspunkt für den Ablauf der Reaktion). So konnten die bereits bekannten

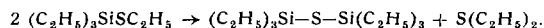
Ester  $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  sowie  $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$  gewonnen werden. Durch Variation der Mengen an Ausgangsmaterial erhielten wir die bisher wohl nicht beschriebenen Chlor-substituierten Ester  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (Kp 31 °C/0,1 mm),  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (Kp 76 °C/0,1 mm) und  $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$  (Kp 97 °C/0,1 mm). Sie wurden auch durch Reaktion geeigneter Mengen  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  gewonnen.

Die Chlor-substituierten Ester ergeben mit  $\text{LiAlH}_4$  die bisher unbekannten Silan-Derivate  $\text{H}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$  (Kp 15–20 °C),  $\text{H}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (Kp 38–40 °C/0,1 mm) sowie den bekannten Ester  $\text{HSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ .

Schließlich können auf die gleiche Weise aus Äthyl-siliciumchloriden  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$  (Kp 56–58 °C/0,1 mm),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (Kp 81–82 °C/0,1 mm) und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$  (Kp 115 °C/0,1 mm) synthetisiert werden.

Alle diese Ester spalten bei thermischer Behandlung R–S–R ab und liefern letztlich  $\text{SiS}_2$ , doch konnte eine Reihe von Zwischenprodukten gefaßt werden:

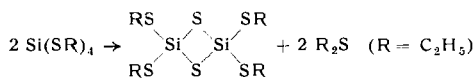
1.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$  reagierte, wenn es in Dampfform im Kreislauf durch ein auf 300 °C erhitztes Rohr geleitet wurde, gemäß



Aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  entstand bei 350 °C analog das bekannte  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Beide Substanzen zersetzen sich bei höheren Temperaturen zu  $\text{SiS}_2$  und  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ .

2.  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  spaltet  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  erst bei 250 °C ab, wenn das primär entstandene (und auch isolierte)  $\text{Cl}_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiCl}_2 \end{smallmatrix}$  größtenteils bereits zu  $\text{SiS}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  weiter reagiert hat. (Diese Zersetzung geht nach Blix und Wirbelauer<sup>2</sup>) bereits ab 185 °C vor sich.)

3. Bei Unterbrechung der thermischen Zersetzung von  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  – d. h. solange der vorher leicht flüssige Inhalt des Reaktionsgefäßes noch z. T. ölig, z. T. fest ist, kann in geringen Mengen ein Zwischenprodukt isoliert werden:



Diese Substanz (Kp 296 °C/0,1 mm) war das erste Glied der Reihe



Als Vertreter dieser Reihe – deren erstes Glied  $\text{Si}(\text{SR})_4$  ist – konnte beim Unterbrechen der thermischen Behandlung in dem Augenblick, in dem der gesamte Inhalt des Reaktionsgefäßes gerade erstarrte, mit Benzol ein Produkt herausgelöst werden, das noch 4 % C enthielt, d. h. etwa 22  $\text{SiS}_2$ -Anteile in der Molekel aufwies. (Zusammensetzung  $\text{Si}_{22}\text{S}_{44}(\text{SR})_2$  bzw.  $\text{Si}_{22}\text{S}_{42}(\text{SR})_4$  bzw.  $\text{Si}_{22}\text{S}_{46}\text{R}_4$ ). Derartige Substanzen konnten wegen ihrer starken Annäherung an die Zusammensetzung des  $\text{SiS}_2$  (obiges Produkt ist z. B. 93proz. in Bezug auf  $\text{SiS}_2$ ) und auf Grund ihrer Benzol-Löslichkeit als lösliche Modellspezies für  $\text{SiS}_2$ -Reaktionen dienen.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 539]

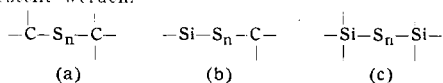
<sup>1</sup>) G. Champetier, Y. Etienne u. R. Kullmann, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 234, 1985 [1952]. – <sup>2</sup>) M. Blix u. W. Wirbelauer, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 4223 [1903].

## Silicium-sulfan- und Silicium-sulfon-Verbindungen

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER  
und Dr. W. BURGEMEISTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T.H. Aachen

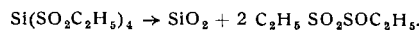
Arbeiten über die thermische Zersetzung von Kieselsäurethioestern, denen vorher elementarer Schwefel zugegeben worden war<sup>1</sup>), hatten zum Studium von Verbindungen mit Si–S–Si-Gruppierung (c) geführt. Diese konnten den Alkyl-poly-sulfiden (a) und den polysulfidischen Kieselsäurethioestern (b)<sup>2</sup>) an die Seite gestellt werden.



Diese Silicium-sulfan-Derivate, die „Bis-trialkyl-silyl-sulfane“ (z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ), konnten aus  $(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und entspr. Mengen Schwefel durch kurzzeitiges Erhitzen auf 200 °C hergestellt werden: rotstichig gelbbraune Öle, die mit steigendem S-Gehalt erhöhte Viskosität zeigten.

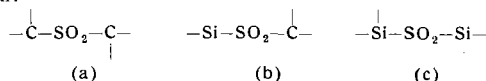
Wir untersuchten die Möglichkeit der Bildung von Si-sulfon-Verbindungen (d. h.  $\text{—Si—SO}_2\text{—R}$ ). Vorversuche hatten gezeigt, daß  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  in absolut-acetonischer Lösung durch  $\text{KMnO}_4$  quantitativ nach

$3 \text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4 + 16 \text{KMnO}_4 \rightarrow 3 \text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 8 \text{K}_2\text{O} + 16 \text{MnO}_2$  oxydiert werden kann, allerdings zerfällt das gebildete Sulfon bereits bei  $> -40$  °C in  $\text{SiO}_2$  und eine schwefel-haltige Substanz, deren Analysendaten für die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—SO—C}_2\text{H}_5$  sprechen (Kp<sub>12 mm</sub> 41 °C).



Um zu beständigeren Sulfon-Verbindungen zu gelangen, wurden in absolut-ätherische Lösungen der Verbindungen  $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{Cl}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$  nitrose Gase bei Temperaturen unter  $-20$  °C eingeleitet. Hierbei entstanden 1. das feste, sich bereits bei  $-10$  °C zersetzende  $\text{ClSi}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 2. das erst ab  $+10$  °C zersetzliche  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und schließlich 3. das bei Zimmer-temperatur beständige  $\text{Cl}_3\text{SiSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Die Reihe der Sulfon-Derivate (a) konnte nun über (b) hinaus durch Darstellung von Vertretern des Typs (c) vervollständigt werden:



Durch Einleiten von nitrosen Gasen (bei  $-20$  °C) in die absolut-ätherischen Lösungen der Verbindungen

$(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$ , bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  konnten die gelblichweißen, kristallinen Produkte

$(\text{CH}_3)_3\text{Si—SO}_2\text{—Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—SO}_2\text{—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  erhalten werden.

Eingegangen am 14. November 1957 [Z 545]

<sup>1</sup>) M. Schmeißer, H. Müller u. W. Burgemeister, diese Ztschr. 69, 781 [1957]. – <sup>2</sup>) Siehe vorstehende Arbeit.

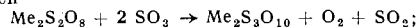
## Zur Reaktion von Peroxy-Verbindungen mit Schwefeltrioxyd

Von Dr. J. RADEMACHERS  
und Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT

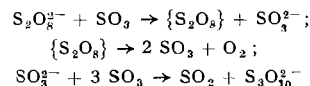
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

Bei Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Gemische bildet sich unter bestimmten Bedingungen ein Schwefelperoxyd der ungefähren Zusammensetzung  $[\text{SO}_3]_x$  ( $\sim \text{S}_2\text{O}_6$ )<sup>1</sup>), das als Anhydrid einer noch unbekannten Monoperoxy-trischwefelsäure,  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$ , angesehen werden kann. Es galt, Salze dieser Säure durch Umsetzung von Peroxydisulfaten mit  $\text{SO}_3$  darzustellen.

Kondensiert man flüssiges  $\text{SO}_3$  auf  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  bei Raumtemperatur, so setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein; die Reaktion läuft unter mäßigem Erwärmen (50 °C) in  $1/2$  h zu Ende. Nach Abdestillieren des überschüssigen  $\text{SO}_3$  bleiben  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  als Bodenkörper zurück. Das entwickelte Gas erweist sich als ein äquimolares Gemisch von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ . Die Umsetzung von Peroxydisulfaten mit Schwefeltrioxyd verläuft quantitativ nach



das Schwefeltrioxyd ist durch das Peroxydisulfat zu Schwefeldioxyd reduziert worden. Die Reaktion dürfte über

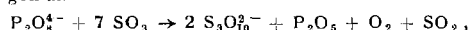


laufen; wir sind dabei, dies durch  $^{35}\text{SO}_3$  zu überprüfen.

Andere Peroxy-Verbindungen vermögen  $\text{SO}_3$  nicht in dem Maße wie Peroxydisulfate zu reduzieren.  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  setzt sich bereits bei  $+10$  °C heftig mit  $\text{SO}_3$  um. Als festes Reaktionsprodukt hinterbleibt ein Gemisch von  $2 \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{P}_2\text{O}_5$ , das gasförmig entweichende Produkt besteht überwiegend aus  $\text{O}_2$  und nur noch zu  $\sim 15$  % aus  $\text{SO}_2$ . Die Umsetzung dürfte demnach hauptsächlich gemäß



daneben gemäß



ablaufen.

Peroxydicarbonat,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , setzt sich stürmisch mit  $\text{SO}_3$  um, aber kein  $\text{SO}_2$  mehr in Freiheit; die gasförmigen Reaktionspro-