

238. S. Tanatar: Percarbonate.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Constam und v. Hansen¹⁾ haben auf elektrolytischem Wege Percarbonate von der Zusammensetzung $H_2C_2O_6$ erhalten, die beim Erhitzen unter Abgabe von CO_2 und O_2 sich zersetzen. Percarbonate anderer Art bekomme ich bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natrium- und Kalium-Carbonat. Um Natriumpercarbonat zu gewinnen, löse ich Soda (7.5 g Natriumcarbonat) in kaltem 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd (100 g) und füge nach kurzer Zeit (5—10 Minuten) das dreifache Volumen Alkohol zu. Es entsteht ein deutlich krystallinischer Niederschlag, der auf dem Filter mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen wird. Nach eintägigem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Salz 10.77—10.90 pCt. activen Sauerstoff, wie durch Titration mit Chamäleon nach Zusatz von Schwefelsäure gefunden wurde. Beim Erwärmen des Salzes über 100° entweicht nur Sauerstoff und Wasser, aber keine Kohlensäure. Zur Bestimmung des Wassers und nebenbei auch des Sauerstoffs erhitzte ich das Salz (in Plattschiffchen) in einer kurzen Verbrennungsröhré mit vorgelegten Chlorcalcium- und Natronkalk-Röhren. In keinem Versuche wurden mehr als 2—3 mg Kohlensäure gefunden, was etwa 0.5 pCt. ausmachte. Es sind gefunden:

Gewichtsverlust des Salzes = 29.97, 29.68 pCt.

Wasser = 18.30, 18.26 *

Activer O_2 (aus Differenz = 11.67, 11.42. → (0.5 pCt. CO_2 inbegriffen).

Aus diesen Daten folgt, dass das Salz die Zusammensetzung $Na_2CO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ hat, da für dieses sich berechnet:

$$H_2O = 18.12 \text{ pCt.}; O_2 = 10.73 \text{ pCt.}$$

Wie alle ähnlichen Verbindungen, zerfällt dieses Salz in wässriger Lösung allmählich in Wasserstoffsuperoxyd und Natriumcarbonat; ziemlich rasch zerfällt dann auch das Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung. Bei Zusatz von Säuren entweicht Kohlensäure und die Lösung enthält Wasserstoffsuperoxyd, das mit Aether ausgezogen werden kann. Salzsäure und Jodwasserstoff werden oxydiert unter Abscheidung des Haloïds.

Um mich zu überzeugen, dass in der wässrigen Lösung dieses Salz und nicht etwa ein Gemisch von Soda und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, habe ich die Zersetzungswärme des Salzes mit Salpetersäure bestimmt. Frisch bereitete, $\frac{1}{10}$ -normale Lösungen des Salzes wurden im Calorimeter mit $\frac{1}{10}$ -normaler Salpetersäure zersetzt.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrotechn. 3, 137, 445; Chem. Centralbl. 1897, 1141. Vergl. A. Bach (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 29, 373).

gleich die Lösung des Salzes langsam unter Wärmeentwickelung (von 0.04° pro Minute) sich zersetzt, gelingt es doch, die Zersetzungswärme mit Säure hinreichend genau zu bestimmen, um zur Ueberzeugung zu kommen, dass in der Lösung kein kohlensaures Salz vorhanden ist. Für die Zersetzungswärme berechnete sich:

$$7.210 - 7.260 \text{ Cal.},$$

während die Zersetzungswärme des kohlensauren Natriums 5.33 Cal. beträgt. Ueberkohlsäure — H_2CO_4 — ist also eine schwächere Säure als Kohlensäure. Damit steht im Einklange, dass Natriumbicarbonat, in 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und mit Alkohol gefällt, kein Percarbonat giebt. Das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption von ungefähr¹⁾ 3.9 Cal.

Kaliumpercarbonat habe ich nicht rein bekommen können. Aus der Lösung der Pottasche im Wasserstoffsuperoxyd fällt Alkohol ein flüssiges Salz, das bei wiederholtem Waschen mit Alkohol krystallisiert. Mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, enthält das Salz 5.10—6.46 pCt. activen Sauerstoff nebst 20.91—20.74 pCt. Wasser. Wahrscheinlich ist es ein mit Kaliumcarbonat verunreinigtes Salz $\text{K}_2\text{CO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, für das der Gehalt an Sauerstoff und Wasser zu 7.69 pCt. und 25.69 pCt. sich berechnet.

Nimmt man bei der Darstellung des Natriumpercarbonats doppelt so viel Wasserstoffsuperoxyd als oben angegeben, so bekommt man ein Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ausgedrückt wird. In diesem, nach Aussehen und Reactionen dem vorigen ähnlichen Salze wurde gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Activer Sauerstoff (direct)} &= 14.20 - 14.27 \text{ pCt.} \\ \rightarrow &\quad \text{indirect) } = 15.01 - 14.94 \quad \rightarrow \quad ? \\ \text{H}_2\text{O} &= 16.06 - 16.13 \quad \rightarrow \end{aligned}$$

Berechnet für $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

$$\begin{aligned} \text{Activer Sauerstoff} &= 13.71 \text{ pCt.} \\ \text{H}_2\text{O} &= 15.42 \quad \rightarrow \end{aligned}$$

Mit löslichen Salzen der Erdmetalle giebt Natriumpercarbonat Niederschläge, bald aber tritt Zersetzung unter Sauerstoffentwickelung ein, sodass es nicht gelingt, die Percarbonate dieser Metalle zu erhalten: nach dem Waschen und Trocknen stellen die Niederschläge hauptsächlich Carbonate vor mit kleinen Mengen der auf Chamäleon wirkenden Salze. Ebenso gelingt es nicht, das Blei-, Nickel-, Zink- und Kupfer-Salz der Percarbonsäure zu bekommen. Nur das Silbersalz scheint etwas beständiger zu sein, weil der erhaltene Niederschlag beträchtliche Mengen (12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Chamäleon auf 0.5 g Salz) Chamäleon entfärbt.

¹⁾ Genau kann die Lösungswärme nicht bestimmt werden, weil das Salz sich in Lösung allmählich unter Wärmeentwickelung zersetzt.

²⁾ 0.5 pCt. Zuwachs an Gewicht der Natronkalkröhre inbegriffen.

Angesichts dessen, dass andere Salze der Percarbonatsäure nicht zu erhalten sind, sowie der Existenz der Verbindung $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist es zu erwägen, ob nicht die hier beschriebenen Percarbonate eigentlich Doppelverbindungen der Carbonate mit Wasserstoffsuperoxyd sind, in welchen Wasserstoffsuperoxyd die Stelle des Kry stallwassers vertritt. Gegen diese mögliche Auffassung sprechen aber: 1) und baupräzise das oben angeführte, thermochemische Verhalten des Natriumpercarbonats, 2) die Bildung des Kaliumpercarbonats, 3) die Nichtbildung analoger Verbindungen bei ähnlicher Behandlung anderer krystallwasserhaltiger Salze (z. B. Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , BaCl_2 etc.), die ich geprüft habe. Die Bildungsweise und das thermo chemische Verhalten dieser Percarbonate erlauben es auch nicht, anzunehmen, dass dieselben Verbindungen der Percarbonate $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_6$ mit Superoxyden (z. B. $2\text{Na}_2\text{CO}_4 = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{O}_2$) vorstellen.

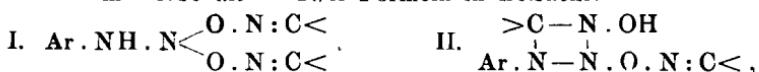
Andererseits stellt das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ die Frage auf, ob es nicht eine noch höher oxydierte Kohlensäure giebt, das heisst, ob dieses Salz nicht ein Gemisch von Salzen Na_2CO_4 und Na_2CO_5 ist? Dagegen spricht, obgleich nicht entschieden, der Umstand, dass das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, bei der Zersetzung mit Salpetersäure, thermochemisch sich ebenso verhält wie das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Odessa, Universität, $\frac{13.}{25.}$ Mai 1899.

239. Eug. Bamberger: Notiz über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime.

(Eingegangen am 31. Mai.)

J. Mai, der Entdecker dieser zwischen zwei Molekülen des Oxims und einem Molekül des Diazokörpers unter Austritt eines Moleküls Wasser sich vollziehenden Reaction¹⁾, zieht für die Producte derselben — mit allem Vorbehalt — zwei Formeln in Betracht:



unter welchen er die erstere zu bevorzugen scheint.

Gelegentlich einer oberflächlichen, nur vorübergehenden Beschäftigung mit einzelnen Vertretern der Mai'schen Körperklasse fiel mir

¹⁾ Diese Berichte 24, 3418; 25, 1687. Hr. Dr. Mai theilt mir mit, dass er in einer »demnächst erscheinenden Abhandlung die mannigfachsten Spaltungen der von ihm entdeckten Körper qualitativ und quantitativ beleuchten wird«, und dass er sich meiner Ansicht bezw. der Constitution derselben anschliesst, da sich auf ihrer Grundlage »alle Zersetzung auszeichnet erklären«.