

In dieser Abhandlung haben wir unsere Resultate nur in allgemeiner Form mitgetheilt und auch die Bebringung einer grösseren Zahl analytischer Daten, welche wir aufgesammelt haben, vermieden. Da diese ein mehr specielles Interesse haben im Zusammenhang mit der technischen Verwerthung des Productes, so sollen sie an einem anderen Ort veröffentlicht werden.

Zum Schluss sei uns gestattet, auch an dieser Stelle unserem Freunde, Hrn. J. F. Briggs, für seine Mitwirkung bei dieser Untersuchung unseren Dank abzustatten.

231. A. Bach: Ueber die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpersulfat.

(Eingegangen am 14. Mai 1901.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde bewiesen, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat eine Flüssigkeit entsteht, welche mit trocknem Permanganat bzw. Permangansäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung energisch unter gegenseitiger Zersetzung und Sauerstoffentwickelung reagirt. Gleichzeitiges Titriren mit Permangananhydridlösung von bekanntem Gehalt an disponiblem Sauerstoff und Messen des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs ergaben, dass dabei 1. der sämmtliche, in dem angewendeten Persulfat enthaltene active Sauerstoff als Gas in dem Messrohr auftritt, und 2. die entwickelte Sauerstoffmenge die nach dem Verhältniss $Mn_2O_7 : 5O_{act}$. berechnete um etwa $\frac{1}{3}$ übertrifft:

Berechnete Sauerstoffmenge : Gefundene Sauerstoffmenge = 1 : 1.33.

Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, konnte der beobachtete Sauerstoffüberschuss von einer etwaigen katalytischen Zersetzung der entstandenen Persäure nicht herrühren: unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen findet überhaupt keine merkbare Katalyse derselben statt. Es wurde daher angenommen, dass in der zuerst entstandenen Ueberschwefelsäure (Peroxydschwefelsäure) in Folge der hohen Concentratio ein Condensationsvorgang sich abspielt, indem 3 Moleküle der Persäure zu einer Verbindung zusammenentreten, welche dem Schöne'schen Salz ($K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$) und dem Kaliumtetroxyd analog ist und wie diese einen Sauerstoffdreiring (oder Kette) mit nur einem activen Sauerstoffatom enthält. Unter dem Einfluss von wasserhaltiger Schwefelsäure sollte diese höhere Persäure eine Hydrolyse erleiden unter Schwefelsäureabspaltung und theilweisem Zerfall in einfache Moleküle der in dem Caroschen Reagens von Baeyer und Villiger aufgefundenen und näher untersuchten Sulfomonopersäure.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3111 [1900].

Da die Anwesenheit von Wasser auf die Art und Weise des Zerfalls der hypothetischen höheren Persäure nicht ohne Einfluss sein dürfte, so schien es mir wünschenswerth, die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat auch bei Wasserausschluss zu untersuchen mit der Aussicht, dabei zu einem Product zu gelangen, welches mit Permangananhydrid etwa die zweifache theoretische Sauerstoffmenge entwickeln würde.

Die Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt:

Die angewendete wasserfreie Schwefelsäure wurde bereitet, indem zu der reinen, concentrirten Schwefelsäure des Handels, welche bekanntlich 1—2 pCt. Wasser enthält, die berechnete Menge rauchender Schwefelsäure zugesetzt wurde. Von dem im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrten Kaliumpersulfat wurden für jeden Versuch je 0.4 g genau abgewogen, in dem sorgfältig getrockneten Zersetzungsgefäß des früher¹⁾ beschriebenen Apparates mit 2—3 ccm der wasserfreien Schwefelsäure versetzt und das Gefäß mit dem Messapparat verbunden. Letzterer wurde anstatt mit Wasser mit trocknem Quecksilber beschickt. Nach 20—60 Minuten langem Stehen unter häufigem Umschütteln wurde der Inhalt des Zersetzungsgefäßes mit Permangananhydridlösung in der früher angegebenen Weise titriert und das etweichende Gas aufgesangen. Nach Abzug des Volums der zugesetzten Permanganlösung und unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand wurde die Volumvermehrung in dem Messrohr als trockner Sauerstoff angesehen. Die Permangananhydridlösung wurde durch Auflösen von 1 g fein zerriebenem, trocknem Permanganat in 100 ccm wasserfreier Schwefelsäure dargestellt. Der Gehalt dieser Lösung an disponiblem Sauerstoff wurde durch Titriren mit Mohr'schem Salz festgestellt. Der Gehalt des Kaliumpersulfats an aktivem Sauerstoff wurde mittels einer heissen Lösung des Mohrschen Salzes bestimmt.

In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate angegeben:

Titer der Permangananhydridlösung : 1 ccm = 0.002645 g O.

Angewendetes Persulfat	Verbrauchte Permangan-lösung	Temperatur	Barometer-stand	Entwickelter Sauerstoff
1. Je 0.4 g	5.0 ccm	10°	728	26.4 ccm
2. mit 0.02214 g	5.1 »	»	»	26.7 »
3. activem	4.9 »	»	»	26.2 »
4. Sauerstoff	5.0 »	»	»	26.4 »
Mittel: 5.0 ccm				26.45 ccm
Entwickelter Sauerstoff auf 0° und 760 mm reducirt				24.25 »
Nach dem Verhältniss Mn ₂ O ₇ : 5 O act. berechnetes Sauerstoffvolum				18.38 »

Sauerstoffüberschuss: 5.87 ccm

Berechnetes Sauerstoffvolum : Gefundenes Sauerstoffvolum = 1 : 1.31.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1507 [1900].

Auch hier wurde der sämmtliche, in dem angewendeten Persulfat vorhanden gewesene, active Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Unter der Annahme, dass der gefundene Sauerstoffüberschuss einer höheren Persäure angehört und jedes überschüssige Sauerstoffmolekül mit je einem activen Sauerstoffatom zu einem ozonartigen Dreiring verbunden ist, lässt sich berechnen, das etwa $\frac{5}{8}$ des im Persulfat enthaltenen activen Sauerstoffs in eine höhere Persäure und $\frac{3}{8}$ in eine einfache Persäure verwandelt wurden.

Diese Ergebnisse sind im Wesentlichen den mit wasserhaltiger Schwefelsäure erzielten ähnlich. Die Anwesenheit von Wasser — natürlich nur bei der hier in Betracht kommenden Versuchsdauer und Wassermenge — scheint daher merkwürdiger Weise keinen Einfluss auf das Entstehen und den Zerfall der mit Permangansäureanhydrid reagirenden Persäure auszuüben.

Im Zusammenhang mit diesem Ergebniss soll die völlig unerwartete Thatsache erwähnt werden, dass das Einwirkungsproduct von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpersulfat mit Titansäure (in wasserfreier Schwefelsäure gelöst) die bekannte Hydroperoxydreaktion gibt. Wird nämlich trocknes Kaliumpersulfat mit trockner Titansäure verrieben und wasserfreie Schwefelsäure zugesetzt, so nimmt die teigige Masse sofort eine braungelbe Färbung an.

Da die Peroxydschwefelsäure selbst mit Titansäure nicht reagirt und von einer Hydrolyse der Persäure zu Hydroperoxyd und Schwefelsäure hier keine Rede sein kann, so drängt sich der Schluss auf, dass bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat ein Product entsteht, welches sich gegen Permangansäure und Titansäure wie Hydroperoxyd verhält. Dieses Verhalten ist umso mehr bemerkenswerth, als das unter Eiskühlung mit Wasser verdünnte Product die Titansäure-reaction nicht mehr zeigt und auf Permanganat nur langsam einwirkt. Nach den bisherigen Erfahrungen hätte man gerade ein umgekehrtes Verhalten erwarten sollen.

Jedenfalls ist die obige Beobachtung mit der Annahme der Entstehung und des darauf folgenden theilweisen Zerfalls einer höheren Persäure vereinbar.

Ob nun der Zerfall der Persäure wirklich nur ein theilweiser ist, d. h. ob das verdünnte Reactionsproduct — das bekannte Caro-sche Reagens — noch Moleküle der höheren Persäure bezw. deren Derivate enthält, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Genf. Privatlaboratorium.