

Über Perkarbonate und ihre technische Verwendbarkeit.

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte
Nr. 320. Promotionsarbeit

vorgelegt von
André Blankart, dipl. Ing.-Chemiker
aus **Udligenswyl** (Luzern).

Referent: Herr Prof. Dr. E. Bosshard.
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert.
Spezialdruckerei für Dissertationen.

1922.

Leer - Vide - Empty

Diese Arbeit habe ich in den Jahren 1920 bis 1922 in den Laboratorien der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Meinem hochverehrten Chef und Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. Bosshard,

möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für das Interesse und die Ratschläge, die er mir während ihrer Ausführung zuteil werden ließ.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
I. Theoretischer Teil	8
Über Konstitution, Darstellung und Zerfall der Perkarbonate	8
Über Konstitution, Darstellung und Zerfall der Perhydrokarbonate ..	12
II. Experimenteller Teil	15
Darstellung von Peroxydkarbonat	15
Darstellung von Perkarbonat	15
aus Natriumperoxydhydrat und Kohlensäure	15
aus Natriylhydrat und Kohlensäure	21
aus Natriumperoxyd und Phosgen	23
Darstellung von Perhydrokarbonat	26
aus Wasserstoffperoxyd und Karbonat	26
aus Natriumperoxydhydrat und Bikarbonat	31
aus Erdalkaliperoxyd und Bikarbonat	33
aus Natriumperoxyd und Kohlensäure	34
Haltbarkeit von Peroxydkarbonat	36
Zersetzung der Perkarbonate	36
Verlauf der Zersetzung	36
Beschleunigende Faktoren	40
Zersetzung der Perhydrokarbonate	41
Verlauf der Zersetzung	41
Beschleunigende Faktoren	42
Stabilisierung	45
Allgemeines	45
Versuche zur Stabilisierung fertiger Präparate	47
Versuche zur Stabilisierung während der Herstellung	49
Zerfall in wässriger Lösung	52
Vergleich von Peroxyden und Persalzen	56
Eigenschaften des Natriumperoxyds	56
Haltbarkeit der Persalze	57
Gestehungskosten der Persalze	62
Verwendungsmöglichkeiten der Peroxydkarbonate	65

	Seite
Untersuchung der Peroxydkarbonate	67
Qualitative Analyse	67
Übersicht der Reaktionen	69
Besprechung der Reaktionen	70
Trennung von Karbonat und Wasserstoffperoxyd	73
Quantitative Analyse	74
Permanganatmethode	75
Titantrichloridmethode	75
Gasvolumetrische Methode	75
Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	78

**Aus dem Technisch-Chemischen
Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich.**

Vorstand: Prof. Dr. E. Bosshard.

Über Perkarbonate und ihre technische Verwendbarkeit.

Einleitung.

Obwohl die Perkarbonate nun seit mehr als einem Vierteljahrhundert bekannt sind, trifft man sie doch kaum je in der Technik an. Ihre Aufgabe als vorzügliche Wasch- und Bleichmittel, welche die Eigenschaften der Soda und des Wasserstoffperoxyds vereinigen würden, ist von andern Produkten, die aus teuern Ausgangsmaterialien hergestellt werden, den Perboraten und Perphosphaten übernommen worden. Zweck dieser Arbeit war es nun zu untersuchen, ob nicht die Möglichkeit vorliege, Perkarbonate technisch in einem Maße und einer Qualität herzustellen, die es ihnen erlauben würde, an die Stelle jener teuern Produkte zu treten.

Der Rahmen dieser Arbeit erlaubt es mir nicht, auf die schon oft und eingehend besprochene Frage nach der Konstitution der Perkarbonate¹⁾ näher einzutreten. Im folgenden soll sie nur soweit erörtert werden, als es zum Verständnis der Eigenschaften der Salze notwendig ist.

¹⁾ Constat, Zeitschr. für Elektrochemie, **3**, 137 und 445; Bach, Journ. der russ. phys. Ges., **29**, 373 und C. 1897, II, 828; R. Wolffenstein und E. Peltner, B. **41**, 280; E. H. Riesenfeld und W. Mau, B. **44**, III, 3589 und 3595; E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, B. **42**, IV, 4377; v. Girsowald, Peroxyde und Persalze, S. 79.

Theoretischer Teil.

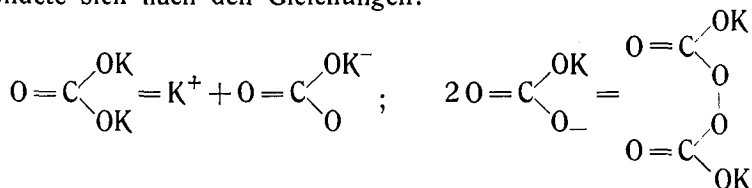
Unter der Bezeichnung „Perkarbonat“ faßte man bisher alle jene Produkte zusammen, die aktiven Sauerstoff enthalten und aus Kohlensäure aufgebaut sind. Solche Körper können von sehr verschiedener Konstitution sein, und bei der großen Veränderlichkeit und leichten Zersetzlichkeit, die ihnen meist zukommt, ist es oft schwer, diese festzustellen. Daß die gleiche Bezeichnung auch für Stoffe von gänzlich verschiedener Zusammensetzung gebraucht wurde, trug dazu bei, die Unklarheit, die von jeher auf diesem Gebiete herrschte, noch zu vermehren.

Um eine Übersicht über die Persalze der Kohlensäure zu gewinnen, empfiehlt es sich, sie in zwei Klassen zu teilen. In der ersten fasse ich alle jene Körper zusammen, in denen der aktive Sauerstoff direkt an Kohlensäure gebunden ist. In die zweite fallen die Salze, welche ihn in Verbindung mit Wasserstoff, also als Wasserstoffperoxyd enthalten, das ähnlich wie Kristallwasser an fertig gebildete Karbonatmoleküle angelagert ist.

Die Körper der *ersten Klasse*, die Perkarbonate im engeren Sinne oder „echten Perkarbonate“, lassen sich ähnlich wie die Persalze der Schwefelsäure wieder in zwei Gruppen trennen.

Zur ersten Gruppe zähle ich nur diejenigen Körper, die eine —O—O—-Brücke zwischen zwei Kohlensäureresten aufweisen, in denen also der aktive Sauerstoff rein an Kohlenstoff gebunden ist. Bisher ist nur ein Salz von dieser Konstitution bekannt

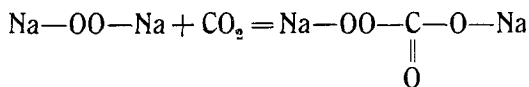
geworden, das überkohlenaure Kalium $K_2C_2O_6$, das von E. J. Constam und von Hansen im Jahre 1896 durch Elektrolyse von Pottaschelösung bei -15° dargestellt wurde¹⁾. Es bildete sich nach den Gleichungen:



An der Anode scheiden sich farblose Kristalle ab, die rasch getrocknet bei Ausschluß von Feuchtigkeit eine gute Haltbarkeit aufweisen. Sie ziehen jedoch ähnlich wie Pottasche Wasser aus der Luft an und zersetzen sich dann rasch. Das Salz wurde kurze Zeit von der Aluminium A. G. Neuhausen hergestellt und zu Tabletten gepreßt in Glasröhrchen zur Zerstörung der letzten Reste von Thiosulfat in photographischen Platten in den Handel gebracht, vermochte jedoch nicht sich einzubürgern. Ich werde dasselbe, weil es sich als technisch unbrauchbar erwiesen hat, in dieser Arbeit nicht berücksichtigen.

Wenn also im folgenden von Perkarbonaten die Rede ist, so sind immer die Salze der zweiten Gruppe darunter verstanden. In ihnen ist nur ein Sauerstoffatom der $-OO-$ -Brücke an Kohlensäure gebunden, das andere an ein Kation, praktisch immer an Natrium. Sie enthalten also alle das Radikal $Na-OO-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array}$.

Zu ihrer Darstellung geht man vom Natriumperoxyd aus. Trockenes Na_2O_2 wird zwar von CO_2 nicht angegriffen, doch kann es durch Anlagerung von Kristallwasser reaktionsfähig gemacht werden. Läßt man Kohlensäure auf Natriumperoxydhydrat einwirken, so bildet sich unter Freiwerden von Wasser $Na_2CO_4 \cdot H_2O$ nach der Gleichung:



¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 3, 137; D. R. P. Nr. 91612, Kl. 75.

und bei weiterem Einleiten von Kohlensäure ein Körper von der Formel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, dem, wie E. H. Riesenfeld und W. Mau zeigten, die Konstitution $\text{Na}-\text{OO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Na}$ zukommt¹⁾.

Salze dieser Art wurden zuerst von Bauer²⁾ dargestellt, der 1903 flüssige oder feste Kohlensäure auf Natriumperoxydhydrat einwirken ließ. Auf ähnliche Weise erhält man nach dem D. R. P. Nr. 188569 (1905) von E. Merk mit überschüssiger gasförmiger Kohlensäure ein „saurer Perkarbonat“ von der Formel: $4\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$. Ebenso erhielten R. Wolfenstein und E. Peltner³⁾ die Salze $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, während sie diejenigen der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und NaHCO_4 aus Natriylhydrat herstellten. E. H. Riesenfeld und W. Mau⁴⁾ und später L. Schwedes⁵⁾ leiteten Kohlendioxyd in eine Suspension von Natriumhydroperoxyd in Alkohol. Schließlich gelang es mir noch zu zeigen, daß auch aus Natriumperoxyd und Carbonylchlorid unter bestimmten Bedingungen Perkarbonat entstehen kann.

Wie aus diesen wenigen Daten hervorgeht, wurde schon eine beträchtliche Zahl von Perkarbonaten beschrieben, die zu dieser Gruppe gehören. R. Wolfenstein und E. Peltner haben zu ihrer Unterscheidung eine einheitliche Nomenklatur⁶⁾ vorgeschlagen. Sie nennen die Salze, die sich von den hypothetischen Säuren $\text{H}-\text{OO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$ und $\text{H}-\text{OO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$

ableiten „Dioxydkarbonate“ und „Dioxydbikarbonate“. Die aus Natriylhydrat dargestellten Persalze $\text{Na}_2\text{CO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und NaHCO_4 bezeichneten sie als Natriumtrioxydkarbonat und -bikarbonat, doch haben E. H. Riesenfeld und W. Mau gezeigt⁷⁾, daß sie

¹⁾ R. Wolfenstein und E. Peltner glaubten, es entspreche den Constam-Hansenschen $\text{K}-\text{O}-\text{CO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{O}-\text{K}$, was aber von den oben genannten Forschern widerlegt wurde; B. 41, 280 und B. 44, 3602.

²⁾ D. R. P. Nr. 145 746.

³⁾ B. 41, 280.

⁴⁾ B. 44, III, 3597.

⁵⁾ D. R. P. Nr. 324 869, Kl. 12 i.

⁶⁾ B. 41, 285.

⁷⁾ B. 44, III, 3595.

nach den Formeln $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ konstituiert sind und also als Natriumdioxydkarbonat und -bikarbonat mit Kristallhydroperoxyd bezeichnet werden müssen. Diese beiden Forscher erwähnen noch eine hypothetische Kohlensäure $\begin{matrix} \text{H}-\text{OO} \\ \text{H}-\text{OO} \end{matrix} \text{C}=\text{O}$, der sie den Namen „Diperoxykohlensäure“ erteilten¹⁾, doch bemerken sie, daß noch nie ein Salz derselben dargestellt wurde.

Alle diese Perkarbonate verlieren ihren aktiven Sauerstoff ziemlich rasch. Der Vorgang der Zersetzung ist noch nie genau studiert worden. R. Wolfenstein berichtet, daß die Perkarbonate der Formel NaHCO_4 (nach Riesenfeld $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) beim Zerfall oft pro Atom O auch ein Molekül CO_2 verloren. Er schließt daraus, daß ihnen die gleiche Konstitution zukomme wie dem Constam-Hansenschen $\text{K}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{K}$.

Bei meinen Dioxydbikarbonaten, die ich aus Natriumperoxyd und Kohlensäure dargestellt hatte, und denen Wolfenstein die gleiche Konstitution zuschreibt, konnte ich nie einen Kohlensäureverlust feststellen. Es spricht dies dafür, daß sie nicht den oben dargelegten Aufbau zeigen, sondern daß ihnen die Formel $\text{Na}-\text{OO}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Na}$ zukommt, was mit der Ansicht von

Riesenfeld und Mau übereinstimmt.

Der Zerfall der Perkarbonate, speziell der Dioxydbikarbonate verläuft nicht immer so, daß einfach Sauerstoff frei wird, z. B. nach dem Schema: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + \text{O}$. Oft bildet sich zuerst Wasserstoffperoxyd, das kristallwasserartig an Karbonatmoleküle gebunden bleibt. Den Mechanismus dieses Vorganges aufzuklären, gelang nicht. Ich möchte aber darauf aufmerksam machen, daß er der Stufenregel von Ostwald entspricht. Die stark endothermen Perkarbonate gehen bei ihrer Zersetzung zuerst in die wenig endothermen Karbonate mit Kristallhydroperoxyd über, um sich dann langsam in Karbonat, Sauerstoff und Wasser zu verwandeln.

¹⁾ E. H. Riesenfeld und W. Mau, Über isomere Perkarbonate, B. 44, 3595.

Die Peroxydkarbonate der *zweiten Klasse* enthalten ihren aktiven Sauerstoff in Form von Wasserstoffperoxyd, das kristallwasserartig an das Karbonat gebunden ist. Die Menge dieses „Kristallhydroperoxyds“ variiert nach der Herstellungsweise, übersteigt jedoch gewöhnlich nicht $1\frac{1}{2}$ Moleküle H_2O_2 pro Molekül Karbonat, weshalb man für das Salz die Formel $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ aufgestellt hat¹⁾. In der Literatur wurde auch ein Präparat von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beschrieben²⁾. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dasselbe eine Mischung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ ist. Dies geht besonders auch daraus hervor, daß man bei Verwendung von Kochsalz an Stelle von Alkohol zum Ausfällen immer ein Produkt erhält, das 1,45 bis 1,48 Moleküle Wasserstoffperoxyd aufweist, gleichgültig, ob Na_2CO_3 oder H_2O_2 in der Lösung im Überschuß war. Bei Anwendung von sehr viel Wasserstoffperoxyd von hoher Konzentration gelingt es aber Salze herzustellen, die mehr aktiven Sauerstoff enthalten, als der Formel entsprechen würde³⁾.

Diese Wasserstoffperoxydanlagerungsprodukte wurden bisher auch als Perkarbonate bezeichnet. Da sie in ihrem Verhalten stark von den oben beschriebenen „echten Perkarbonaten“ abweichen, wäre es vorteilhaft, sie durch eine eigene Benennung von denselben zu unterscheiden. An Stelle der langatmigen Umschreibung „Karbonat mit Kristallhydroperoxyd“, die in der wissenschaftlichen Literatur gebraucht wurde, möchte ich den Ausdruck „Perhydrokarbonat“ vorschlagen. Das Wort ist in Anlehnung an die allgemein eingeführte Bezeichnung „Perhydrol“ entstanden, kann zu keinen Mißverständnissen Anlaß geben und bietet den Vorteil, daß für die entsprechenden Salze der Phosphor-⁴⁾ und Schwefelsäure⁵⁾ sich auf gleiche Weise ähnlich klingende Namen bilden lassen.

¹⁾ E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, B. **42**, IV, 4381; D. R. P. 303556.

²⁾ S. Tanatar, B. **32**, 1544 und E. H. Riesenfeld, B. **42**, IV, 4381.

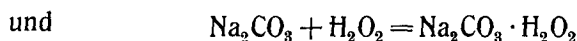
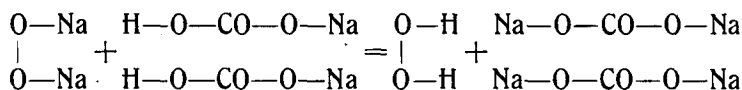
³⁾ Es sei daran erinnert, daß schon Kaliumsalze der Formel $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ dargestellt wurden; Kasanetzky, Journ. d. russ. phys. Ges. **34**, 262 und 388; **35**, 57.

⁴⁾ Ammann, Schweiz. Chem. Ztg. 1920, H. **22/23**, 244 und **28**, 293.

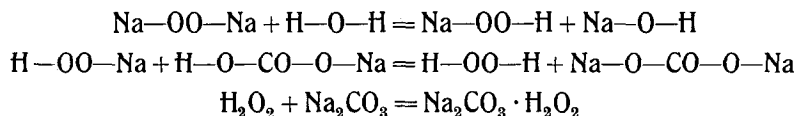
⁵⁾ R. Willstätter, B. **36**, 1828 (1903).

Schon im Jahre 1899 erhielt S. Tanatar Perhydrokarbonat durch Auflösen von Natriumkarbonat in 3%igem Wasserstoffperoxyd und nachheriges Ausfällen mit Alkohol¹⁾. Später erkannte man, daß auch beim Eintragen von fester Soda in H₂O₂ sich dasselbe Salz bilde²⁾.

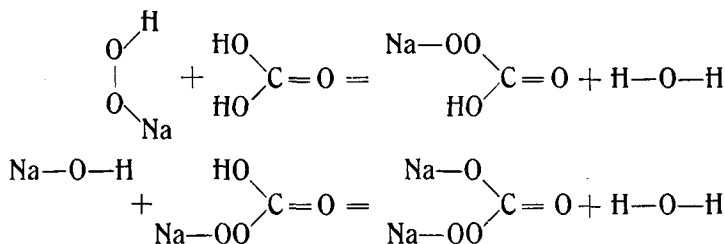
Aus Natriumperoxyd gewinnt man Perhydrokarbonate, indem man es hydratisiert und mit Bikarbonat mischt³⁾. Der Gang der Umsetzung läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Es fällt auf, daß demnach die Einwirkung von Bikarbonatkohlensäure auf Natriumperoxyd zu ganz andern Körpern führt als die Reaktion mit gewöhnlicher Kohlensäure. Vielleicht läßt sich diese Beobachtung dadurch erklären, daß das Natriumperoxyd im Hydrat nicht als solches, sondern als Natriumhydroperoxyd vorliegt⁴⁾, und daß nur je ein Molekül mit Bikarbonat oder Kohlensäure reagiert. Man müßte die Umsetzungen dann folgendermaßen formulieren:



und für die Perkarbonatbildung:



¹⁾ B. 32, 1544.

²⁾ D. R. P. Nr. 297797, Nr. 303556.

³⁾ Schweiz. Pat. 80094 und 89218.

⁴⁾ Girsewald, Peroxyde und Persalze, S. 34 und 81.

Ähnlich wie die Reaktion zwischen Bikarbonat und Natriumperoxyd müßte auch seine Einwirkung auf Erdalkaliperoxyd formuliert werden, die auch zur Darstellung von Perhydrokarbonat empfohlen wurde¹⁾.

Aus Perkarbonat, genauer Natriumdioxydkarbonat läßt sich Perhydrokarbonat erhalten, indem man es in Wasser löst, wobei es hydrolysiert wird, und das gebildete Perhydrat mit Natriumchlorid aussalzt.

Es wurden auch Karbonate mit aktivem Sauerstoff beschrieben, in denen dieser teils an Kohlensäure gebunden, teils als Wasserstoffperoxyd angelagert ist²⁾. Da solche Salze wohl kaum je in die Technik eingeführt werden, habe ich sie in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

¹⁾ D. R. P. Nr. 213457; Schweiz. Pat. Nr. 79801.

²⁾ E. H. Riesenfeld und W. Mau, B. **44**, III, 3595.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Peroxydkarbonat.

Darstellung von Perkarbonat.

In der Darstellung der Perkarbonate sind seit ihrer Entdeckung keine großen Fortschritte zu verzeichnen. Abgesehen von der elektrolytischen Methode, auf die ich hier nicht eingehen will, benutzen alle Verfahren Natriumperoxyd und Kohlendioxyd. Die älteren machen das Peroxyd reaktionsfähig, indem sie es hydratisieren, das neueste führt es zuerst durch Eintragen in Alkohol in Natriylhydrat über. Durch Einwirkung von einem Molekül Kohlensäure entsteht aus diesen Körpern Natriumdioxydkarbonat, das durch Aufnahme eines weiteren Moleküls CO_2 in Natriumdioxydbikarbonat übergeht. Die einfache Darstellungsweise brachte es mit sich, daß nur wenige Patente zur Darstellung von Perkarbonat genommen wurden. Ich prüfte zuerst die bekannten Verfahren nach und suchte sie zu verbessern. Später gelang mir auch die Synthese aus Natriumperoxyd und Phosgen, die jedoch nur theoretisches Interesse bietet.

Darstellung von Perkarbonat aus Natriumperoxydhydrat und Kohlensäure.

Die älteste und bestuntersuchte Darstellungsweise ist diejenige aus Natriumperoxydhydrat und Kohlendioxyd. So wurden die Präparate hergestellt, die Wolffenstein und Peltner¹⁾ zur Untersuchung über Perkarbonate dienten, so auch diejenigen, die Riesenfeld und Mau²⁾ zur Feststellung der Isomerieverhältnisse

¹⁾ B. 41, I, 280.

²⁾ B. 44, III, 3595.

benutzen. Das Prinzip ist einfach. Natriumperoxyd wird durch vorsichtiges Verreiben mit Eis in das Hydrat übergeführt und auf die beinahe trockene Masse Kohlendioxyd geleitet. Wenn die gewünschte Menge Kohlensäure aufgenommen ist, wird getrocknet.

Im D. R. P. Nr. 145746 (Januar 1903) beschreibt Bauer die Herstellung mit folgenden Worten:

„Man mischt Natriumperoxydhydrat und feste Kohlensäure mit der Vorsicht, daß von letzterer ein kleiner Überschuß vorhanden ist. Dieser Überschuß ist nötig zur Sicherung der exothermischen Reaktion. Unter lebhafter Reaktion bildet sich rasch und ohne Sauerstoffverlust eine teigartige, sofort kristallisierende Masse, welche aus überkohlenurem Natrium besteht. Das kristallinische Produkt wird von dem wenigen Reaktionswasser getrennt und getrocknet.“

Nach dieser Vorschrift kann man leicht kleinere Mengen Perkarbonat herstellen. Bei Verwendung von mehreren Gramm Na_2O_2 treten aber schon Schwierigkeiten auf, indem das freiwerdende Wasser unter dem Einfluß des Kohlensäureschnees gefriert, Klumpen bildet und eine gleichmäßige Durchmischung erschwert. Man erhält nach diesem Verfahren Ausbeuten von nur 50 bis 60% auf aktiven Sauerstoff berechnet, weil ein Teil im ausgeschiedenen Kristallwasser verbleibt, und weil beim Trocknen immer eine starke Zersetzung auftritt.

Es erscheint überflüssig feste Kohlensäure zu verwenden. Denn die Bildungswärme von Perkarbonat ist so gering, daß sie leicht durch äußere Kühlung unschädlich gemacht werden kann. Es wurde deshalb bald eine Darstellungsweise ausgearbeitet und patentiert, die mit Kohlendioxydgas arbeitet. So erhält man z. B. nach dem D. R. P. Nr. 188569 (Februar 1905) von E. Merk durch Einwirkenlassen von $1\frac{1}{2}$ Molekülen CO_2 und nachheriges Trocknen im Vakuum ein saures Perkarbonat von der Zusammensetzung $4\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$. Als Beispiel will ich hier aber die Methode anführen, deren sich R. Wolfenstein und E. Peltner bedienen, um zum Natriumdioxydkarbonat zu gelangen¹⁾:

¹⁾ B. 41, I, 286.

„In einem weiten offenen Stutzen (außen mit Eis und Kochsalz gekühlt) werden 38 g Natriumperoxyd durch vorsichtiges Zusammenreiben mit 50 g grobkörnigem Eis hydratisiert. Sodann wird unter dauerndem Rühren mit einem Glasstab langsam Kohlendioxyd eingeleitet. In dem Maße, wie hierbei Wasser abgespalten und die Masse feucht wird, werden noch weitere 38 g Na_2O_2 in Portionen hinzugefügt. Der Kohlendioxydstrom wird unterbrochen, sobald 44 g aufgenommen sind. Die Innentemperatur darf nicht über 0° steigen.“

Auf gleiche Weise gelangten die Forscher durch Einwirkung von zwei Molekülen Kohlensäure zum Natriumdioxyd-bikarbonat.

Die Darstellung nach dieser Vorschrift gestaltet sich im Laboratoriumsmaßstabe ziemlich leicht. Unangenehm ist, wie auch beim Verfahren von Bauer, das Trocknen des Produktes. Perkarbonate zersetzen sich in feuchtem Zustande sehr rasch. Streicht man sie nach ihrer Herstellung nur auf einen Tonteller und stellt sie in einen evakuierten Exsikkator, so wird man nur wenige Prozent Ausbeute erhalten. Am besten übergießt man sie mit Alkohol, wäscht mit getrocknetem Äther nach, stellt sie über Phosphorpentoxyd und evakuiert. Aber auch so sind nicht alle Verluste zu vermeiden. Solche treten schon beim Verreiben von Natriumperoxyd mit Eis auf. Auch während des Einleitens der Kohlensäure zersetzt sich das schon fertig gebildete aber noch feuchte Perkarbonat langsam. So ist es begreiflich, daß die Ausbeute 70% selten erreicht.

Beide Verfahren sind in technischem Maßstabe nicht durchführbar. Schon die Hydratisierung mit Eis kann mit größeren Mengen nicht sorgfältig genug ausgeführt werden. Zum Trocknen sind aber solche Quantitäten Alkohol und Äther notwendig, daß die Gestehungskosten viel zu hoch würden. Bei einer Fabrikation in größerem Maßstabe müssen diese beiden Punkte umgangen werden.

Ich beobachtete nun, daß es nicht notwendig ist, soviel Wasser in den Prozeß einzuführen, wie alle Vorschriften angeben, sondern daß ein Molekül genügt. Die Aufnahme der Kohlen-

säure geht dann noch genügend rasch vor sich. Das Wasser bleibt in diesem Falle immer als Kristallwasser gebunden. Die Masse wird in keinem Augenblicke feucht, und es ist deshalb auch bei höhern Temperaturen keine rasche Zersetzung zu beobachten. Aus diesem Grunde muß die Darstellung nicht mehr bei 0° durchgeführt werden. Man arbeitet sogar vorteilhaft bei 10°, und auch bei 30° lassen sich noch befriedigende Ausbeuten erreichen. Das lästige Trocknen kann ganz wegfallen. Will man den Wassergehalt jedoch noch geringer machen, um eine bessere Haltbarkeit zu erzielen, so kann man das Produkt bei 12 mm Quecksilbersäule bis zu 40° erwärmen, wobei der größte Teil des Wassers verdampft.

Zur Darstellung von $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stehen verschiedene Wege offen. Man kann z. B. Natriumperoxyd nach Jaubert (D. R. P. Nr. 120136) durch Wasserdampf vor oder auch während des Prozesses hydratisieren. Da dies jedoch viel Zeit beansprucht, ist es angenehmer, das Na_2O_2 mit irgendeiner kristallwasserhaltigen Substanz zu mischen. Als solche eignen sich z. B. Glaubersalz oder Natriumpyrophosphat. Will man Fremdstoffe fernhalten, so verwendet man Soda oder noch besser Natriumperoxydhydrat. Letzteres wird nach dem D. R. P. Nr. 219790 aus Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd gewonnen oder aber durch vollständiges Hydratisieren von Na_2O_2 erhalten¹⁾. Die unvermeidlichen Verluste durch lokale Überhitzung treten dann nur bei $\frac{1}{8}$ des zur Verwendung gelangenden Peroxyds ein und sind deshalb gering.

Durch Vermeidung der beiden Verlustquellen beim Hydratisieren und Trocknen stiegen die Ausbeuten bis über 90% des theoretisch zu erwartenden aktiven Sauerstoffs.

Die aus wenig hydratisiertem Peroxyd hergestellten Perkarbonate sind jedoch den nach den früher erwähnten Patenten erhaltenen nicht gleichwertig. Es ist beinahe unmöglich, ein Hydrat von ganz gleichmäßigem Wassergehalt zu erzeugen. Die Kohlensäure wird deshalb von einzelnen Teilen rascher

¹⁾ Es ist angenehmer Na_2O_2 langsam unter Rühren in gekühltes Wasser einzutragen, als es mit Eis zu verreiben. Überhitzungen können so leichter vermieden werden.

aufgenommen, und man erhält nie, auch wenn man genau ein Molekül CO_2 einleitet, reines Na_2CO_4 . Es entsteht immer ein Gemisch, das neben Bikarbonat noch unangegriffenes Peroxyd enthält. Diese Stoffe reagieren im fertigen Produkte langsam miteinander. Die Haltbarkeit ist deshalb geringer als bei reinem Salz. Der Unterschied ist bei den Monokarbonaten klein, wird aber beträchtlich bei den Dioxydbikarbonaten. Läßt man bei der Herstellung länger Kohlensäure auf Peroxydhydrat einwirken, so werden, wie schon R. Wolfenstein bemerkte, etwa 1,86 Moleküle CO_2 aufgenommen. Es entsteht Natriumdioxydbikarbonat. Während aber die Präparate dieses Forschers eine bemerkenswerte Beständigkeit zeigten, wiesen die aus $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellten Produkte eine bedeutend größere Zerfallsgeschwindigkeit auf, die nur um wenig geringer war als diejenige der Monokarbonate. Dieser Umstand fällt aber wenig in Betracht, wenn die Salze zu sofortigem Gebrauche hergestellt werden, und wie ich später zeigen will, ist das die einzige Verwendungsart, die für Perkarbonate in Betracht kommt.

Im folgenden will ich zur Veranschaulichung der neuen Darstellungsweise einige Beispiele anführen.

Beispiel 1.

78 g Na_2O_2 (1 Mol) mit 14,61 g aktivem Sauerstoff wurden vorsichtig mit 40 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ (1,6 Mol H_2O) im Porzellanmörser verrieben. Ich erhielt 121 g hydratisiertes Peroxyd (es wurde etwas CO_2 und H_2O aus der Luft aufgenommen) mit 13,5 g aktivem O. Der Sauerstoffverlust dieses ersten Prozesses war bei diesem Beispiel ausnahmsweise hoch und betrug $7\frac{1}{2}\%$.

Das Peroxydhydrat bildete nun ein weißes, leicht bewegliches Pulver. Ich brachte es in einen 700 ccm Rundkolben, setzte einen gebogenen Glasstab als Rührer hinein und leitete bei einer Temperatur von $5-10^\circ$ in langsamem Strome Kohlen-

¹⁾ Es erwies sich als vorteilhafter Soda zu verwenden, die weniger als 10 Mol. Wasser enthielt, weil dann beim Verreiben mit dem Peroxyd eine geringere Wärmetönung auftrat.

dioxyd darüber. Nach einigen Stunden analysierte ich das Produkt. Es enthielt:

Na ₂ O . . .	41,5%
CO ₂	36,1%
O	7,3%
H ₂ O (Diff.)	14,4%

Die Ausbeute des zweiten Prozesses betrug 93,2%, diejenige beider 86,2%.

Beispiel 2.

39 g Na₂O₂ wurden mit 16 g Na₂CO₃ · 7½ H₂O hydratisiert und im Eiskeller ohne besondere Kühlung oder Rührvorrichtung einem langsamen CO₂-Strome ausgesetzt. Die Ausbeute betrug 91 g oder 90% bezogen auf aktiven Sauerstoff.

Analyse: Na ₂ O . . .	38,47%	entspr. 1	Mol
CO ₂	44,10%	„	1,62 „
O	0,95%	„	0,7 „
H ₂ O (Diff.)	10,48%	„	1 „

Beispiel 3.

8 g Na₂O₂ wurden vorsichtig in 18 g Wasser eingetragen. Das entstandene Peroxyhydrat verrieb ich portionenweise mit 70 g Na₂O₂. Das beinahe weiße, völlig trockene Pulver brachte ich in einen mit Rührer versehenen Rundkolben, kühlte außen mit Eis und leitete so rasch Kohlensäure ein, daß die Temperatur des Salzes 10—20° betrug. Während kurzer Zeit stieg sie sogar auf 40°. Ich unterbrach den Prozeß als 44 g CO₂ aufgenommen waren und erhielt 145 g Perkarbonat mit 8,96% aktivem O. Die Ausbeute betrug 89,5%.

R. Wolfenstein bemerkt¹⁾, daß bei seinen Perkarbonaten oft trotz aller Vorsicht während des Trocknens Selbstzersetzung eintrat. Eine ähnliche Erscheinung konnte ich hie und da auch bei den nach diesem Verfahren hergestellten Präparaten beobachten. Sie trat nur auf, wenn das Na₂O₂ sehr wenig hydratisiert war (½ Mol Wasser), und wenn bei zu tiefer

¹⁾ B. 41, I, 287.

Temperatur (-5°) gearbeitet wurde. Sie beruhte offenbar auf einer plötzlich eintretenden Reaktion. Da das Natriumperoxyd unter diesen Umständen von der Kohlensäure nur langsam angegriffen wurde, setzte sich der Überschuß derselben mit dem schon entstandenen Perkarbonat um. Das Endprodukt bestand also aus einer Mischung von Dioxydbikarbonat mit viel unverändertem Peroxyd. Stieg nun die Temperatur, so begann eine Reaktion zwischen diesen beiden Stoffen, die wegen der dabei entstehenden Wärme immer lebhafter wurde. Die Masse erhitzte sich rasch über 100° . Es entwich Sauerstoff und Wasserdampf und der Rückstand war reines Natriumkarbonat.

Diese Zersetzung kann mit Sicherheit vermieden werden, wenn etwas mehr Wasser in den Prozeß eingeführt und bei höherer Temperatur gearbeitet wird.

Die Vorteile in der Verwendung von nur wenig Wasser enthaltendem Peroxyd liegen also darin, daß eine Trocknung überflüssig wird, daß Selbstzersetzung vermieden werden kann und daß sich um etwa 20% höhere Ausbeuten erzielen lassen. Der Prozeß ist auch technisch durchführbar und erfordert nicht einmal große Vorsicht. Die Kosten sind gering, denn sie beschränken sich auf die Beschaffung der Kraft für die Rührung und eventuell für die Kühlung. Der Preis der Kohlensäure fällt kaum in Betracht, da das Gas in beliebiger Verdünnung zur Verwendung gelangen kann.

Darstellung von Perkarbonat aus Natriylhydrat und Kohlensäure.

Die Herstellung aus diesen Ausgangsmaterialien wurde zuerst von R. Wolfenstein erwähnt¹⁾. Nach seinen Angaben gestaltet sie sich genau gleich wie diejenige aus Natriumperoxydhydrat und Kohlendioxyd. Er erhält $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ²⁾. E. H. Riesenfeld und W. Mau stellten Perkarbonate her, indem sie Kohlensäure in die Suspension von Natriylhydrat in Alkohol

¹⁾ D. R. P. Nr. 198369; B. **41**, I, 280.

²⁾ Riesenfeld und Mau, B. **44**, III, 3595.

leiteten und gelangten so zu den Salzen Na_2CO_4 und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_8$ ¹⁾. Dieses Verfahren wurde 7 Jahre später L. Schwedes durch ein Patent geschützt²⁾. Die Darstellung gestaltet sich nach der Patentschrift wie folgt:

„200 ccm Äthylalkohol werden auf -5° abgekühlt und 30 g Na_2O_2 langsam eingetragen³⁾. Es ist dabei zu achten, daß die Temperatur $10-12^\circ$ nicht übersteigt. Sobald alles Natriumperoxyd in dem Alkohol fein verteilt ist, wird unter ständigem Umschütteln Kohlensäure eingeleitet, worauf sich das schwere, gelbe Superoxyd in einen weißen, flockigen Körper verwandelt, der mit dem Alkohol einen dicken Brei bildet. Nach 40 Minuten wird der Brei abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 60 g. Die erhaltene Masse ergibt etwas über 50% Perkarbonat, ungefähr 38% Karbonat und rund 5% Ätzalkali. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff beträgt rund 7%.“

Das Verfahren bietet bedeutende Vorteile. Die Hydratisierung des Natriumperoxyds fällt ganz weg. Selbstzersetzungen beim Trocknen sind ausgeschlossen, weil der Alkohol stabilisierend wirkt und nur wenig Wasser im Prozeß vorkommt. Bei einer technischen Durchführung des Verfahrens wird man aber auch mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Beim Eintragen des Natriumperoxyds in den Alkohol kann, wie Erfahrungen in diesem Laboratorium zeigten, die geringste lokale Überhitzung zur Entzündung des Alkohols, ja sogar zu Explosionen führen. Auch fällt das Perkarbonat in so feiner Form aus, daß es sich nur schwer filtrieren läßt und lange Zeit zum Trocknen braucht. Das fertige Produkt bildet ein äußerst feines, stark stäubendes Mehl.

Leitet man nur während 40 Minuten Kohlensäure ein, so erhält man eine Ausbeute von 90%, aber das Präparat enthält, wie in der Patentschrift angedeutet ist, noch bedeutende Mengen von freiem Alkali und unverändertem Natriumperoxyd. Die Umsetzung wird vollkommener, wenn man den Prozeß länger ausdehnt, aber die Ausbeute fällt dann auf 80, ja 75%.

¹⁾ Riesenfeld und Mau, B. 44, III, 3597.

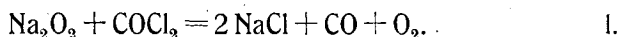
²⁾ D. R. P. Nr. 324869.

³⁾ Nach Tafel entsteht dabei Natriylhydrat, B. 27, 2297 (1894).

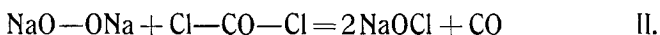
Darstellung von Perkarbonat aus Natriumperoxyd und Phosgen.

Gleich wie es gelungen ist aus Chlorsulfonsäure und Wasserstoffperoxyd Sulfomonopersäure und Perschwefelsäure darzustellen, so konnte auch die Möglichkeit vorliegen, aus Carbonylchlorid und Natriumperoxyd Perkarbonat zu gewinnen. Es sind verschiedene Reaktionen zwischen diesen beiden Körpern denkbar.

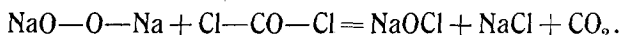
Es kann z. B. alles Alkali an Chlor gebunden werden, während CO und O₂ in Gasform entweichen:



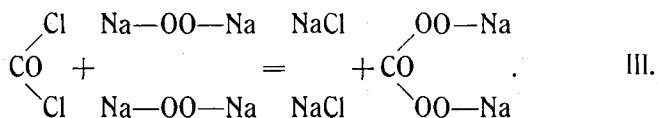
Wenig wahrscheinlich ist es von vorneherein, daß sich die Chloratome mit NaO— zu NaOCl verbinden:



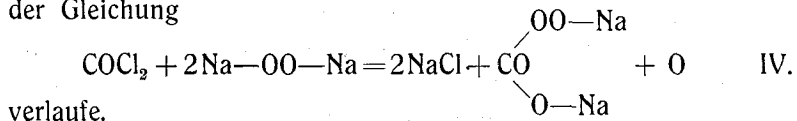
oder



Am wahrscheinlichsten erscheint, daß sich die Chloratome mit je einem Natriumatom und der Carbonylrest mit den Na—OO—Gruppen verbinde:



Man würde also ein Dipерkarbonat erhalten. Es ist wahrscheinlich, daß ein solches noch nie hergestellt worden sei¹⁾. Es läßt sich auch vermuten, daß es sehr unbeständig sein müßte. Der Zutritt einer sauren CO₂-Gruppe zum Na₂CO₄ verleiht diesem eine viermal größere Halbwertszeit. Umgekehrt müßte eine Kumulierung von Na—OO—Gruppen diese stark herabdrücken. Es wäre deshalb möglich, daß sich dieses Dipерkarbonat zwar primär bilde, sich aber sogleich zersetze, die Reaktion also nach der Gleichung



¹⁾ Riesenfeld und Mau (B. 44, III, 3595) stellen die Existenz von Salzen der Dipерkohlenensäure in Abrede.

Man kann Natriumperoxyd zwar direkt in flüssiges Phosgen eintragen, doch ist die Reaktion etwas schwer zu leiten. Bei Temperaturen unter 0° tritt sie noch nicht merklich ein, während sie bei höheren leicht so heftig wird, daß Feuererscheinungen auftreten können. Ich habe zwei Wege eingeschlagen um sie zu verlangsamen.

Zuerst verwendete ich gasförmiges Karbonylchlorid. Ich brachte das Na_2O_2 in einen mit Eis gekühlten Erlenmayer mit dreifach durchbohrtem Stopfen. Durch eine Öffnung wurde das Gas eingeleitet, die zweite war mit einem Manometer verbunden und die dritte führte zum Vakuum. Ich evakuierte nun den Kolben, schloß dann den Vakuumsahn und ließ portionenweise Phosgengas eintreten. Am Schwanken des Manometers konnte ich beobachten, daß für jedes Molekül verbrauchten Phosgens $\frac{1}{2}$ Molekül eines Gases, offenbar Sauerstoff frei wurde. Die Reaktion verlief nach der Gleichung IV.

Ich wiederholte den Versuch, indem ich aber mit Eis und Kochsalz kühlte und die Innentemperatur unter -10° hielt. Das Phosgen wurde in diesem Falle aufgenommen, ohne daß ich das Auftreten eines andern Gases beobachten konnte. Sobald ich jedoch nach Beendigung des Versuches die Temperatur auf 0° steigen ließ, trat eine heftige Explosion ein. Ich erklärte diese dadurch, daß sich ein stark endothermes Diperkarbonat gebildet habe, das bei 0° nicht mehr beständig war und sich unter Freiwerden von Wärme zersetzte. Ich kann jedoch die Möglichkeit nicht ganz ausschließen, daß die Explosion einer durch die tiefe Temperatur verzögerten, plötzlich eintretenden Reaktion zuzuschreiben sei, obwohl die Heftigkeit der Zersetzung und der Umstand, daß sich vorher im Kolben keine Feuchtigkeit wahrnehmen ließ, dagegen sprechen.

Ich versuchte darauf das Phosgen mit einem indifferenten Lösungsmittel zu verdünnen und Natriumperoxyd einzutragen. Ich verwendete Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, aber die Reaktion trat am leichtesten in ätherischer Lösung auf, weil diese immer noch etwas Feuchtigkeit enthielt und dadurch das Peroxyd reaktionsfähiger machte. Man muß bei 0 bis 7° arbeiten. Bei höherer Temperatur verläuft die Reaktion nach Gleichung I. Es läßt sich

nur schwer vermeiden, daß diese Art der Umsetzung nebenher läuft, weil immer Phosgen im Überschuß ist. Man erhält deshalb gewöhnlich ein Gemisch von Peroxyd mit Kochsalz und nur wenig Perkarbonat.

Die Darstellung von Perkarbonat aus Natriumperoxyd und Karbonylchlorid hat nur theoretisches Interesse als Analogie zur Bildung der Perschwefelsäuren und Perphosphorsäuren. Technisch fällt sie wegen der Schwierigkeiten der Ausführung, der schlechten Ausbeuten, der beträchtlichen Gestehungskosten und nicht zuletzt wegen der Explosions- und Vergiftungsgefahren nicht in Betracht.

Darstellung von Perhydrokarbonat.

Die Perhydrokarbonate wurden 1899 von S. Tanatar¹⁾ entdeckt, aber zuerst als Perkarbonate angesprochen. Doch bald erkannte man²⁾, daß der aktive Sauerstoff ganz in Form von Wasserstoffperoxyd vorhanden sei. Wegen ihrer größern Haltbarkeit sind sie berufen eine viel wichtigere Rolle zu spielen als die Perkarbonate. Die Herstellungsmethoden wurden deshalb auch durch mehr Patente geschützt, von denen einige allerdings beinahe identische Vorschriften geben.

Man kann vier Darstellungsweisen erkennen, die sich durch ihre Ausgangsmaterialien unterscheiden. Das älteste Verfahren verwendet Wasserstoffperoxyd und Soda. Später erkannte man, daß auch aus Natrium- bzw. Erdalkaliperoxyd und Natriumbikarbonat Perhydrokarbonat entsteht. Schließlich gelingt es noch aus Natriumperoxyd und Kohlensäure dieses Salz herzustellen, indem man das zuerst sich bildende Perkarbonat in Wasser hydrolysieren läßt.

Darstellung von Perhydrokarbonat aus Wasserstoffperoxyd und Karbonat.

Es ist dies das älteste und bestbekannte Verfahren. Der Entdecker S. Tanatar schlug diesen Weg ein, und auch E. H. Riesenfeld und B. Reinhold benutzten ihn, um die Präparate herzustellen, derer sie sich bedienten, um die Natur der Perhydrokarbonate aufzuklären. Er hat vor den andern den Vorzug der größtmöglichen Einfachheit.

¹⁾ B. **32**, 1544.

²⁾ R. Willstätter, B. **36**, 1828 und E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, B. **42**, IV, 4377.

S. Tanatar gibt in seiner Abhandlung¹⁾ folgende Vorschrift: „7,5 g Natriumkarbonat werden in 100 ccm kaltem 3%igem Wasserstoffperoxyd gelöst. Nach 10 Minuten fügt man 3 Volumina Alkohol hinzu, filtriert, wäscht mit Alkohol und Äther nach und trocknet über Schwefelsäure.“

Im wesentlichen wird also Sodalösung mit Wasserstoffperoxyd vermischt und das entstehende Perhydrokarbonat ausgefällt. Jetzt, da H_2O_2 in viel konzentrierterer Form zur Verfügung steht, sind verschiedene Modifikationen dieses Verfahrens möglich. Das Ausfällen des Perhydrokarbonates kann z. B. durch Aussalzen ersetzt werden, wobei allerdings ein Teil des Aussalzmittels in das Endprodukt übergeht und auf die Haltbarkeit desselben einen schlechten Einfluß ausüben kann.

Fällt man mit Alkohol aus, so richtet sich das Verhältnis des Wasserstoffperoxyds zur Soda ungefähr nach den angewandten Mengen. Denn nicht nur das Perhydrokarbonat ist in Alkohol unlöslich, sondern auch das Karbonat. Aus einer wässrigen Lösung, die diese beiden Salze nebeneinander enthielt, muß man also ein mechanisches Gemenge derselben erhalten, was auch folgende Beispiele zeigen:

Angewandt:			Ausgefällt:		
Na_2CO_3	H_2O_2	mol. Verhältnis	Na_2CO_3	H_2O_2	mol. Verhältnis
43,5 g	15 g	1:1	42 g	12,3 g	1:0,84
53 g	25,7 g	1:1,5	38,9 g	17,4 g	1:1,4

So ist es erklärlich, daß S. Tanatar bei Verwendung molekularer Mengen regelmäßig ein Präparat von der ungefähren Zusammensetzung $Na_2CO_3 \cdot H_2O_2$ erhielt, doch ist das kein Beweis für die Existenz eines Perhydrokarbonates von dieser Formel.

Verwendet man nicht Alkohol zum Ausfällen, sondern salzt mit Natriumchlorid aus, so fällt nur der schwerstlösliche Körper aus, natürlich immer etwas von den andern in Lösung befindlichen Substanzen verunreinigt. Man erhält dann immer ein Präparat, das sich der Formel $Na_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O_2$ nähert, gleichgültig ob Wasserstoffperoxyd oder Karbonat im Überschuß war.

¹⁾ B. 32, 1544.

Folgende Versuche mögen das veranschaulichen. Sie wurden derart ausgeführt, daß eine gesättigte Sodalösung mit Perhydrol versetzt und dann soviel Kochsalz zugegeben wurde, als in der angewandten Menge reinen Wassers löslich wäre. Die Lösungen waren mit Magnesiumsulfat und Wasserglas stabilisiert.

Angewandt:			Ausgesalzen:			In Lösung:	
Na ₂ CO ₃	H ₂ O ₂	mol. Verh.	Na ₂ CO ₃	H ₂ O ₂	Verhältnis	Na ₂ CO ₃	H ₂ O ₂
51,8 g	16,22 g	1:1	31 g	14,32 g	1:1,44	20,8 g	1,42 g
34,6 g	16,22 g	1:1,5	30 g	14,17 g	1:1,47	4,6 g	1,68 g
53 g	30 g	1:1,76	47,5 g	22,3 g	1:1,47	5,5 g	5,9 g

Diese Versuche bestätigen die Formel Na₂CO₃ · 1½ H₂O₂ und machen es wahrscheinlich, daß das von S. Tanatar beschriebene Salz Na₂CO₃ · H₂O₂ · ½ H₂O nicht existiere.

Verwendet man zur Darstellung ganz konzentrierte Lösungen, z. B. übersättigte Sodalösung und Perhydrol, so fällt beim Mischen das Perhydrokarbonat kristallinisch mit einem Molekül Wasser aus. War das H₂O₂ in großem Überschuß vorhanden, so ist es möglich, daß mehr als 1½ Moleküle in das Endprodukt übergehen. Es scheint also, daß noch mehr Kristallwasser der Soda durch Wasserstoffperoxyd ersetzt werden könne. Die Menge dieses „sekundär“ gebundenen Kristallhydroperoxyds ist jedoch immer gering. Folgendes Beispiel mag die Arbeitsweise veranschaulichen:

22 g Na₂CO₃ löste ich in 75 ccm heißem Wasser, ließ erkalten, fügte 1 ccm Wasserglaslösung und 0,02 g MgSO₄ hinzu und versetzte mit 50 g Perhydrol. Das Perhydrokarbonat fiel in etwa 10 Minuten aus, wurde abgenutscht und auf einem Teller an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab:

Na ₂ CO ₃	59,4%	= 1 Mol
H ₂ O ₂	28,9%	= 1,52 Mol
H ₂ O	11,7%	= 1,01 Mol.

Friedr. Aug. Volkmar Klopfer legte im D. R. P. Nr. 297797 die Beobachtung nieder, daß es nicht notwendig ist, die Soda in gelöstem Zustande mit dem Wasserstoffperoxyd zu vermischen, sondern daß es genügt, sie in dasselbe einzutragen und eventuell

damit durchzukneten. Da Perhydrokarbonat schwerer löslich ist als Karbonat, wird jenes, sobald es sich bildet, ausgesalzen, während von diesem eine neue Menge gelöst wird, bis alles Wasserstoffperoxyd gebunden ist. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß das Ausfällen oder Aussalzen wegfällt, und daß die Verluste wegen der kleinen Flüssigkeitsmengen gering sind.

Der Patentnehmer empfiehlt eine nur teilweise entwässerte Soda, z. B. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ anzuwenden, weil man dann ein Produkt mit mehr aktivem Sauerstoff erhalte. Ein solches Salz zeigt eine geringere Wärmetönung beim Eintragen in die Lösung, was das Arbeiten erleichtert. Für den Gehalt des Präparates an Wasserstoffperoxyd ist jedoch das Kristallwasser belanglos.

Man erhält Ausbeuten von 80 bis 81% des angewandten aktiven Sauerstoffs, wenn man nach den Angaben des Patentees 30%iges Wasserstoffperoxyd anwendet. Eine so konzentrierte Lösung dürfte allerdings nicht überall zur Verfügung stehen. Bei Verwendung von größeren Flüssigkeitsmengen sinken aber die Ausbeuten stark und betragen z. B. bei 10%igem Wasserstoffperoxyd nur noch 50%. In solchen Fällen wird man von Anfang an ein aussalzendes Mittel zusetzen, wie es im schweizerischen Patent Nr. 90295 der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt empfohlen wird. Man erhält dann über 80% des Wasserstoffperoxyds im Perhydrokarbonat, wie folgende Beispiele zeigen.

31,8 g Na_2CO_3 in 150 ccm 10% H_2O_2 eingetragen und 10 Minuten umgerührt ergeben nach dem Abnutschen und Trocknen 33,5 g Perhydrokarbonat mit 22,9% Wasserstoffperoxyd, was einer Ausbeute von 50% entspricht.

Löst man aber zuerst in den 150 ccm 10% H_2O_2 30 g Kochsalz und trägt nun 30 g Na_2CO_3 ein, so erhält man 45 g Perhydrokarbonat mit 27,9% H_2O_2 , also eine Ausbeute von 84%. Das Produkt enthält nur 4,2% NaCl.

Es bleibt mir noch das D. R. P. Nr. 303556 von Henkel & Cie in Düsseldorf zu erwähnen, das jedoch für die Darstellung keinen Fortschritt bringt. Beim Arbeiten nach den sehr allgemein gehaltenen Angaben lassen sich nur ganz ungenügende Ausbeuten erreichen (rund 50%). Die Behauptung, daß sich die theoretische

Zusammensetzung nur bei Anwendung von nicht weniger als 3 Molekülen H_2O_2 auf 2 Moleküle Na_2CO_3 erreichen lasse, ist unrichtig, wie ich früher durch Beispiele bewiesen habe. Ein Irrtum ist es auch, wenn darin gesagt wird, ein Perhydrokarbonat, das der theoretischen Formel entspreche, sei haltbarer als seine Mischungen mit Soda. Ein solches Salz behält nur wenige Tage den gleichen Gehalt an aktivem Sauerstoff, und die Zersetzungsgeschwindigkeit sollte dann ständig wachsen, was aber meinen Beobachtungen widerspricht, wie später gezeigt wird.

Perhydrokarbonatlösungen verlieren beim Stehen und besonders im Augenblick des Ausfällens, Aussalzens oder Auskristallisierens immer beträchtliche Mengen an aktivem Sauerstoff. Zudem bleibt ein Teil des angewandten Wasserstoffperoxyds in der Mutterlauge zurück. Die Ausbeuten sind deshalb oft unbefriedigend, besonders wenn man bedenkt, daß der aktive Sauerstoff das teuerste Ausgangsmaterial bei der Darstellung der Persalze ist. Um Verluste zu vermeiden, muß man bei möglichst großer Konzentration unter Verwendung von Schutzstoffen arbeiten, die die Sauerstoffentwicklung hintanhalt.

Nach den Angaben von S. Tanatar beträgt die Ausbeute etwa 64%. Bei Verwendung von gesättigter Sodalösung und 30%igem Wasserstoffperoxyd steigt sie durch Aussalzen auf 80%. Fügt man noch Stabilisatoren zu den Lösungen, so erreicht man 88%. Nach dem D.R.P. Nr. 297797 und dem schweizerischen Patent Nr. 90259 erhält man, wie schon erwähnt wurde, 80—84% des angewandten Sauerstoffs.

Das Vermischen von Soda- mit Wasserstoffperoxydlösung ist das einfachste und sicherste Verfahren, um zu Perhydrokarbonat zu gelangen. Es lassen sich auf diese Weise auch höherwertige Produkte erreichen als nach den andern Methoden. Zudem ist es in jedem Zeitpunkte der Fabrikation möglich, die Salze durch Hinzufügen von Schutzstoffen haltbarer zu machen. Das Arbeiten ist so einfach, daß es vorteilhaft sein kann Wasserstoffperoxyd, um es besser lager- oder transportfähig zu machen, in Perhydrokarbonat umzuwandeln, und daraus nach Bedürfnis an Ort und Stelle durch Auflösen in Säure wieder Wasserstoffperoxyd herzustellen.

karbonat schwerer löslich ist als das Karbonat und deshalb zuerst ausfällt. Der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Salze ist jedoch nicht so groß, daß eine Trennung in der umgekehrten Reihenfolge ohne allzu große Verluste möglich wäre. Für die meisten Zwecke genügt ein Gehalt an aktivem Sauerstoff von 4%, wie er nach diesem Verfahren erreicht werden kann, und die Beimengung von Karbonat kann nicht schaden.

Ein Nachteil dieser Herstellungsweise ist es, daß das Natriumperoxyd als Hydrat vorliegen muß. Dasselbe muß entweder aus Natronlauge und Wasserstoffperoxyd¹⁾ dargestellt werden, die beide als teure Ausgangsmaterialien angesprochen werden müssen, oder aber aus Natriumperoxyd, wobei aber Verluste schwer zu vermeiden sind. Ich versuchte deshalb nur wenig hydratisiertes Peroxyd, z. B. $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu verwenden, wie man es durch Mischen von Na_2O_2 mit kristallwasserhaltigen Substanzen gewinnen kann. Es gelang mir daraus Perhydrokarbonat zu erhalten, doch zeigten sich bei der Darstellung unerwartete Schwierigkeiten. Das $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nimmt bei der Reaktion noch Wasser auf, das aus dem Bikarbonat frei wird, wobei eine starke Wärmeentwicklung auftritt. Die Reaktion zwischen dem wenig hydratisierten Peroxyd und dem Bikarbonat geht bei tiefer Temperatur sehr langsam vor sich und läßt sich nur schwer einleiten. Hat sie aber begonnen, so erwärmt sich leicht das Gemisch so stark, daß aller aktive Sauerstoff entweicht. Man muß deshalb das Natriumperoxydmonohydrat bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur in kleinen Portionen mit einem Überschuß von Bikarbonat mischen. Auf diese Weise gelingt es im Laboratoriumsmaßstabe in guter Ausbeute Perhydrokarbonat zu gewinnen. Bei größeren Mengen dürfte die Reaktion sehr schwer zu leiten sein. Ein Vorteil dieser Modifikation ist es aber, daß jede Trocknung wegfällt.

Das Arbeiten nach den Angaben des zweiten Patentes bietet die Annehmlichkeit, daß die Umsetzung zwischen dem Peroxydhydrat und dem Bikarbonat rasch und ohne bedeutende Wärmetönung vor sich geht. Durch bloßes Mischen läßt sich aber in den meisten Fällen die Reaktion nicht zu Ende führen. Das Produkt enthält immer noch etwas Na_2O_2 neben NaHCO_3 . Der

¹⁾ D. R. P. Nr. 219790.

immerhin geringe Peroxydgehalt steht zwar einer Verwendung zu Waschzwecken nicht im Wege, aber er übt auf die Haltbarkeit einen schlechten Einfluß aus, indem derselbe im Laufe der Zeit auf Bikarbonat und Karbonat einwirkt und dadurch Nachkristallisationserscheinungen hervorruft. Es kann deshalb vorteilhaft sein, die Umsetzung durch kurzes Erwärmen auf 30—35° zu Ende zu führen. Die Masse wird dabei etwas breiig, erstarrt jedoch beim Abkühlen sogleich wieder. Die Ausbeuten betragen nach diesem Verfahren nur 75%, und auch bei ganz sorgfältigem Arbeiten steigen sie kaum über 80%.

Darstellung von Perhydrokarbonat aus Erdalkaliperoxyd und Bikarbonat.

Das D. R. P. Nr. 213457 von E. Merk und das schweizerische Patent Nr. 79801 der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt empfehlen zur Herstellung von Perhydrokarbonat die Reaktion zwischen Erdalkaliperoxyd und Natriumbikarbonat. Beide betonen, daß die Umsetzung rasch und vollständig erfolge. Nach meinen Beobachtungen ist dies nicht der Fall. Bariumperoxyd ist im Wasser so gut wie unlöslich und wirkt deshalb auf das Bikarbonat nicht ein, auch wenn es auf das feinste gepulvert ist. Es setzt sich mit Wasser zu Bariumperoxydhydrat um, das dann mit Bikarbonaten reagieren kann, doch geht die Hydratbildung viel langsamer vor sich als die Zersetzung des aktiven Sauerstoffs in der alkalischen Lösung, so daß sich auf diese Weise Perhydrokarbonat nicht erhalten läßt. Auch bei Verwendung der Peroxydhydrate geht die Reaktion nur sehr langsam und keineswegs vollständig vor sich. Die Ausbeuten erreichen nicht 50%. Das Verfahren hat demnach keine Aussicht auf Erfolg. Denn wenn schon das Bariumperoxyd einer der billigsten Ausgangsstoffe für aktiven Sauerstoff ist, so kann dies vom Hydrat nicht behauptet werden, das oft sogar aus Baryhydrat und Wasserstoffperoxyd hergestellt wird. Noch viel mehr gilt dies vom Kalziumperoxydhydrat, das im schweizerischen Patent Nr. 79801 empfohlen wird, und das sich nur aus Kalkmilch und Wasserstoffperoxyd erhalten läßt. Es wird immer vorteilhafter sein, zuerst aus

Bariumperoxyd und Säure Wasserstoffperoxyd herzustellen, um daraus durch Eintragen von Soda Perhydrokarbonat zu gewinnen, als nach diesem Verfahren zu arbeiten.

Darstellung von Perhydrokarbonat aus Natriumperoxyd und Kohlensäure.

Wie später gezeigt werden soll, zwingt die Marktlage zur Darstellung von Persalzen vom Natriumperoxyd auszugehen. Früher erwähnte ich, daß man daraus durch Auflösen in Säure eine Wasserstoffperoxydlösung herstellen und diese durch Eintragen von Soda auf Perhydrokarbonat verarbeiten kann. Salzsäure eignet sich dazu vorzüglich, doch sollte sie des Preises wegen möglichst umgangen werden. Die Verwendung von Schwefelsäure stößt auf Schwierigkeiten, weil Natriumsulfat zu schwer löslich ist. Das billigste, überall zur Verfügung stehende Anion ist die Kohlensäure. Man braucht z. B. nur Kalkofengase abzukühlen und zu filtrieren, um sie zur Darstellung von Perkarbonat verwenden zu können. Dieses ist jedoch sehr zersetzlich und somit technisch kaum brauchbar. Ich versuchte deshalb aus Natriumperoxyd und Kohlensäure auch Perhydrokarbonat zu gewinnen.

Die Überschrift sollte richtiger als Ausgangsmaterial Perkarbonat nennen, denn Na_2O_2 und CO_2 reagieren, wie früher gezeigt wurde, bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Na_2CO_4 . Dieses zersetzt sich aber in Lösung zu Na_2CO_3 und H_2O_2 . Man nahm bisher stillschweigend an, daß diese Art von Perkarbonaten sehr rasch hydrolysiert werde, während von den elektrolytisch hergestellten bekannt war¹⁾, daß nach einer Stunde noch 35% unzersetzt seien. Einige Vorversuche zeigten mir, daß sich Natriumdioxydkarbonat ähnlich verhalte. Noch nach zwei bis drei Stunden sind bei gewöhnlicher Temperatur merkliche Mengen unverwandten Perkarbonates vorhanden. Während dieser Zeit tritt aber in der stark alkalischen Lösung eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung auf, die auch bei Verwendung von Schutzstoffen

¹⁾ Riesenfeld und Mau, B. 44, III, 3591.

sich nicht genügend hintanhaltend läßt. Da sowohl die Gegenwart von Perkarbonat, das nicht mit dem Perhydrokarbonat ausfällt, als auch die Sauerstoffverluste die Ausbeute stark beeinträchtigen, muß das Optimum für die Dauer des Versuches gesucht werden. Es ergibt sich etwa folgende Arbeitsweise:

Man streut Natriumperoxyd unter guter Kühlung und lebhaftem Rühren in soviel Wasser ein, als nötig ist, um das entstehende Perhydrokarbonat zu lösen. Sobald alles eingetragen ist, drosselt man die Kühlung und leitet in raschem Strome Kohlendioxyd ein, achtet aber darauf, daß die Temperatur nicht über 20° steige. Die Lösung wird langsam klar. Sobald Thiazolpapier beim Eintauchen nicht mehr braun gefärbt wird, also alles Alkali gebunden ist, wird der Gasstrom unterbrochen und die Lösung sich selbst überlassen. Der Schutzstoff wird gleich am Anfang oder nach dem Einleiten der Kohlensäure zugefügt. Nach etwa einer Stunde ruhigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur wird das Rührwerk wieder in Gang gesetzt und etwa ein Drittel des Gewichtes des Wassers an fein gepulvertem Kochsalz auf einmal zugeschüttet. Es wird noch etwa 20 Minuten weiter gerührt und gut gekühlt, so daß die Temperatur auf 0° fällt. Dann wird abgenutscht und getrocknet. Man erhält so etwa 60% des aktiven Sauerstoffs als Perhydrokarbonat. Rund 20% sind während des Stehens und beim Eintragen des Na_2O_2 in Wasser in Gasform entwichen. In der Mutterlauge befinden sich noch etwa 20% größtenteils als Perkarbonat. Dieses wird beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur weiter hydrolysiert, und man kann nach einer Stunde durch Zufügen von Kochsalz und Kühlen weitere 10% Sauerstoff als stark mit Natriumchlorid verunreinigtes Perhydrokarbonat gewinnen.

Wie man aus diesen Angaben ersieht, sind die Ausbeuten zu gering, um das Verfahren konkurrenzfähig zu machen. Eine technische Ausführung wird nur dann aussichtsreich sein, wenn es gelingt wirksamere Schutzstoffe ausfindig zu machen.

Haltbarkeit der Peroxydkarbonate.

Wenn sich die Peroxydkarbonate bis jetzt kaum Eingang in die Technik und den Handel zu verschaffen vermochten, so ist der Grund nicht in Schwierigkeiten der Herstellung, sondern in ihrer geringen Haltbarkeit zu suchen. Sie verlieren bald rascher, bald langsamer den aktiven Sauerstoff, und der Zerfall schreitet unaufhaltsam vorwärts, bis nur mehr reine Soda vorliegt.

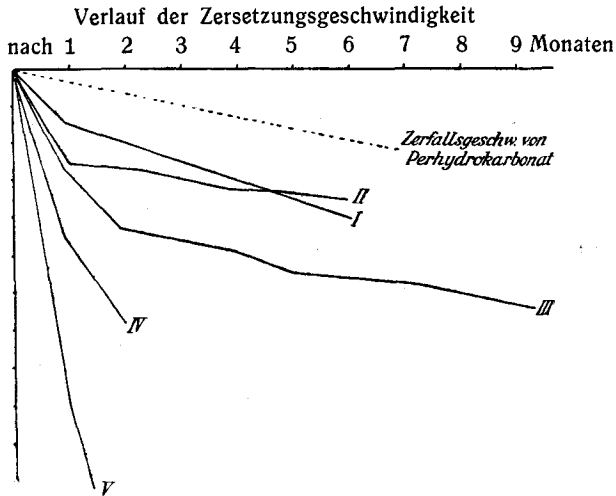
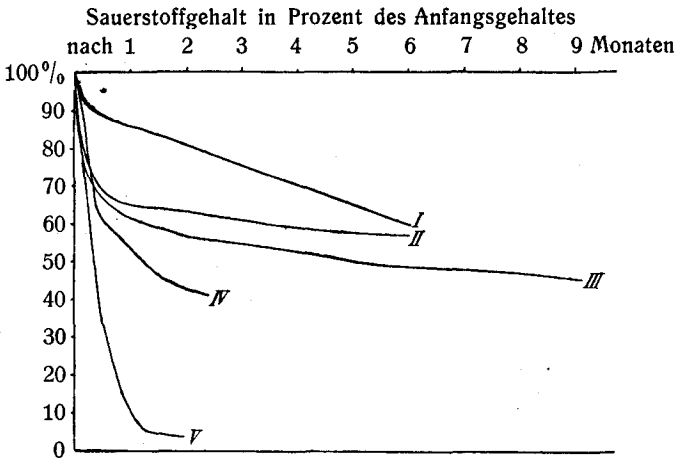
Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Persalze und der Perhydrate ist naturgemäß verschieden. Die Perkarbonate der Zusammensetzung Na—OO—CO—O—Na zeigen je nach ihrer Herstellungsweise und ihrem Wassergehalt eine Halbwertszeit von 1 bis 5 Monaten, während reine Perhydrokarbonate im Durchschnitt eine solche von einem Jahr erreichen. Eine Einführung in den Handel ist nicht möglich, wenn es nicht gelingt die Haltbarkeit der Produkte bedeutend zu erhöhen.

Die Zersetzung der Perkarbonate

ist kein einheitlicher Vorgang, wie man aus dem Verlaufe der Gehaltskurven ersieht. Diese fallen während der ersten 1 bis $1\frac{1}{2}$ Monate rasch ab, um dann plötzlich eine wenig geneigte Richtung anzunehmen. Noch deutlicher wird die Inkonstanz, wenn man die Zerfallsgeschwindigkeit, grob z. B. die Prozente Verlust im Monat aufzeichnet (Siehe Tafel I). Bei normaler Zersetzung sollte die Verbindung dieser Punkte eine Gerade ergeben. Sie zeigt jedoch meist nach einem Monat einen auffälligen Knick. Die Zerfallsgeschwindigkeit nähert sich dann derjenigen der Perhydrokarbonate. Eine Kontrolle zeigt, daß solche Präparate dann Reaktionen der Perhydrate geben. Sie scheiden aus Silbernitratlösung sogleich Silber aus, geben mit Kaliumjodid keine oder

nur sehr schwache Jodausscheidung, und durch Destillation bei vermindertem Druck gelingt es Wasserstoffperoxyd in die Vorlage zu treiben. Bei ganz frischen Präparaten ist dies nur selten der

Tafel I. Zersetzung einiger Perkarbonate.

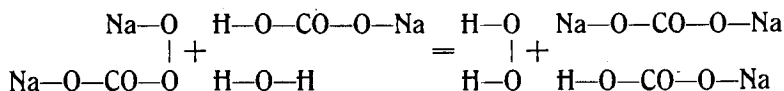


Fall, und dann handelt es sich nur um Spuren. Ebenso zeigen sie mit AgNO_3 erst nach frühestens 4 Minuten Silberausscheidung. Das Wasserstoffperoxyd ist also nicht schon von Anfang an in den

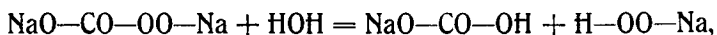
Salzen vorhanden, wie z. B. in den von *Wolfenstein* aus Na—OO—H hergestellten Präparaten¹⁾. Wir müssen also annehmen, daß Perkarbonate langsam in Perhydrokarbonate übergehen.

Diese Umwandlung tritt nicht bei allen Perkarbonaten gleich auf. Einzelne besonders instabile zersetzen sich in 1—2 Monaten gänzlich, ohne daß sich merklich Perhydrokarbonat bilden würde (Kurve V, Tafel I). Andere wieder, die sehr einheitlich zusammengesetzt sind, wie z. B. die nach der Methode von R. *Wolfenstein* dargestellten Dioxydbikarbonate, wandeln sich kaum oder nur sehr langsam um (Kurve I). Bei Präparaten aber, die aus wenig hydratisiertem Natriumperoxyd hergestellt wurden, ist nach 2 Monaten 30 bis 50, seltener 60% des ursprünglich enthaltenen aktiven Sauerstoffs in Form von Wasserstoffperoxyd enthalten (Kurven II und III).

Günstig für die Umwandlung scheint ein hoher Gehalt an sekundärer Kohlensäure zu sein. Dies läßt vermuten, daß die Erscheinung verwandt ist mit der Bildung von Perhydrokarbonat aus Natriumperoxyd und Bikarbonat. Man kann sich den Verlauf etwa durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Den Vorgang experimentell aufzuklären gelang nicht. Mit den bis jetzt bekannten analytischen Methoden dürfte es schwierig sein Zwischenstufen festzustellen. Ich vermutete zunächst, daß sich aus Perkarbonat und Wasser zuerst Natriylhydrat bilde:



das weiter mit Bikarbonat reagiere zu NaO—CO—ONa + H—OO—H. Ich mußte jedoch diese Ansicht aufgeben, als es mir bei wiederholten Versuchen nicht gelang durch Mischen von Natriylhydrat, das ich nach Tafel²⁾ hergestellt hatte, und Natriumbikarbonat Perhydrokarbonat zu gewinnen. Wenn alle Feuchtigkeit abwesend ist, so tritt im Verlaufe eines Monats keine Reaktion zwischen den Körpern ein. Fügt man aber etwas Kristallwasser in Form

¹⁾ Vergl. E. H. Riesenfeld und W. Mau, B. 44, III, 3595.

²⁾ B. 27, 2297.

von Soda zum Gemisch hinzu, so kann man nach wenigen Tagen keinen aktiven Sauerstoff mehr nachweisen. Es bleibt immerhin noch die Möglichkeit offen, daß der Vorgang in Form einer gekoppelten Reaktion vor sich gehe, da ja bei der Zersetzung von Perkarbonat Energie frei wird.

Constam und von Hansen haben bei ihren elektrolytisch dargestellten Perkarbonaten beobachtet, daß beim Zerfall immer pro Atom Sauerstoff auch ein Molekül Kohlendioxyd verloren gehe¹⁾. Dies ist bei einem Salz der Konstitution KO—CO—O—O—CO—OK leicht erklärlich; denn mit dem Verlust eines aktiven Sauerstoffatoms wird die Verbindung zwischen den Kohlensäuremolekülen unterbrochen.

R. Wolfenstein berichtet, daß er bei den von ihm aus Na—OO—H hergestellten Natriumtrioxydbikarbonaten NaHCO_4 oft einen Verlust an sekundärer Kohlensäure fand, der zur Sauerstoffabnahme in molekularem Verhältnis stand²⁾. Weil aber diesen Präparaten nach E. H. Riesenfeld die Formel $\text{Na—OO—CO—O—CO—O—Na} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ zugeschrieben werden muß³⁾, ist die Erscheinung weniger leicht zu erklären. Da die Übereinstimmung nicht bei allen Präparaten eintrat und nie ganz genau war, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sie auf Zufall beruhte.

Bei Dioxydbikarbonaten, die nach verschiedenen Methoden hergestellt waren, konnte ich trotz oft starken Sauerstoffverlusten nie eine Abnahme der Kohlensäure beobachten. Folgende zwei Beispiele mögen das zeigen:

Ein nach Wolfenstein dargestelltes Natriumdioxydbikarbonat zeigte folgende Zusammensetzung:

	am 18. Mai:	am 12. Juli:
Na_2O	40,2 %	40,52 %
CO_2	45,85 %	45,90 %
O	7,78 %	6,40 %
H_2O	6,17 %	7,18 %

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 138.

²⁾ B. 41, I, 295.

³⁾ B. 44, III, 3596.

Ein aus $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hergestelltes Natriumdioxydkarbonat mit wenig sekundärer Kohlensäure ergab folgende Werte:

	am 2. Mai:	am 12. Juli:
Na_2O	45,52% = 1 Mol	47,6% = 1 Mol
CO_2	36,59% = 1,13 Mol	38,4% = 1,13 Mol
O	6,38%	2,71%
H_2O	11,51%	11,29%

Diese Beispiele zeigen deutlich, daß Perkarbonate, die die Gruppe $\text{Na}-\text{OO}-\text{C}\equiv$ enthalten, beim Zerfall keine Kohlensäure verlieren.

Wichtiger, als den Verlauf der Zersetzung kennen zu lernen, ist es für die Technik, die Faktoren festzustellen, welche sie begünstigen. Es sind dies vor allem Beimengungen, besonders Wasser, dann Temperatur und Licht.

Beimengungen, die zu innern Umsetzungen Veranlassung geben, wirken natürlich ganz allgemein schädlich. Als solche wären zu nennen Ätzkalkali, Natriumperoxyd und saure Salze, wie Natriumbikarbonat. Dadurch läßt es sich auch erklären, daß Präparate, die aus stark hydratisiertem Peroxyd hergestellt wurden, eine größere Beständigkeit zeigen als solche, bei deren Darstellung nur wenig Wasser zur Verwendung kam. In diesem Falle ist, wie ich schon früher ausführte, das Natriumperoxyd nicht überall gleich stark hydratisiert, und die Kohlensäure wird deshalb von einzelnen Teilen schneller aufgenommen. Es entsteht ein Gemisch von Dioxydkarbonat mit Dioxydbikarbonat und Peroxyd, welche Stoffe im Laufe der Zeit leicht miteinander reagieren können. Ein solches Präparat wies z. B. nach 50 Tagen nur noch 36%¹⁾ des Anfangsgehaltes auf, während ein aus $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dargestelltes von ähnlicher Zusammensetzung noch 82% zeigte. Das erstere hatte sich in in dieser Zeit vollständig in Perhydrokarbonat verwandelt, während sich in letzterem nur Spuren von H_2O_2 nachweisen ließen.

¹⁾ Da der Gehalt an aktivem Sauerstoff bei verschiedenen Präparaten in ziemlich weiten Grenzen schwankt und einen Vergleich erschwert, gebe ich im folgenden bei allen Haltbarkeits- und Stabilisierungsversuchen den Gehalt nach einer bestimmten Zeit immer in Prozent des Anfangsgehaltes an.

Ein hoher *Wassergehalt* wirkt aus dem gleichen Grunde schädlich. Auch er erleichtert Umsetzungen aller Art und besonders die Einwirkung der Luftkohlendure. In welchem Maße Kristallwasser schädlich wirken kann, zeigt folgendes Beispiel:

Ein Präparat mit 1,3 Molekülen H_2O enthielt nach einem Monat noch 11% des ursprünglichen aktiven Sauerstoffs. Ein Teil dieses Präparates wurde 4 Tage über P_2O_5 bis zu einem Wassergehalt von 0,87 Molekülen getrocknet. Es wies nach derselben Zeit noch 54% auf (Kurven V und IV von Tabelle I).

Natürlich übt die Feuchtigkeit der Luft den gleichen Einfluß aus. Die Beständigkeit eines Salzes muß also um so größer sein, je geringer seine Oberfläche ist. Diese läßt sich dadurch verkleinern, daß man es zu Pastillen preßt. So fand ich z. B. bei einem Präparat in Pulverform nach 5 Monaten nur noch 49% des Anfangsgehaltes, während das gleiche Salz in Pastillen noch 69% aufwies.

Von starkem Einfluß auf den Zerfall der Perkarbonate ist die *Temperatur*. Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion verdoppelt wird, wenn die Temperatur um 10° steigt. Diese Regel trifft bei den Perkarbonaten ziemlich genau zu. So verlor z. B. ein Präparat in 4 Monaten bei einer mittleren Temperatur von 14° 66% des aktiven Sauerstoffs, während es bei 3° nur 34% einbüßte.

Eine weit geringere Bedeutung kommt, wie von vorneherein bei einem Pulver zu erwarten war, dem *Licht* zu. Sein Einfluß verschwindet gegenüber demjenigen anderer Faktoren. Es zeigte z. B. ein dem diffusen Tageslicht im Winter ausgesetztes Präparat eine nur um 0,5% größere Abnahme im Monat als das gleiche vor Licht geschützte Salz.

Die Zersetzung der Perhydrokarbonate

muß ein einfacherer Vorgang sein als diejenige der Perkarbonate. Die Gehaltskurven zeigen bei gleicher Temperatur eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit. Die Zersetzungsgeschwindigkeit bleibt unter gleichen Bedingungen konstant, und ihre graphische Darstellung ergibt also eine Gerade (vergl. Tafel II, Kurven I und II).

Beim Zerfall wird molekularer Sauerstoff frei, der zum Teil im Salz eingeschlossen oder daran adsorbiert bleibt. Die Menge dieses chemisch wertlosen Sauerstoffs kann recht beträchtlich sein. Ein in sehr feiner Form durch Alkohol ausgefälltes Salz enthielt davon nach 3 Monaten 1,69%. Der Gesamtverlust an aktivem Sauerstoff betrug in dieser Zeit 1,97%; 86% davon waren also in inaktiver Form noch vorhanden. In Gasform hätten sie etwa das 40fache Volumen des Salzes eingenommen.

Die gleichen Faktoren, die auf die Haltbarkeit der Perkarbonate schädlich wirken, beeinflussen auch den Zerfall der Perhydrokarbonate, wenn auch nicht im gleichen Maße.

Beimengungen können auch hier schädlich wirken, besonders wenn sie zu innern Umsetzungen Veranlassung geben. In Betracht kommen hier vor allem Soda, Bikarbonat, Natriumperoxyd und Kochsalz.

Im D.R.P. Nr. 303556 von Henkel & Cie wurde die Behauptung aufgestellt, daß durch einen Gehalt an Soda die Sauerstoffverluste vergrößert werden, weil er zu Verwitterungs- und Nachkristallisationserscheinungen Veranlassung gebe. Wie ich schon früher bemerkte war das wenig glaubhaft, weil praktisch jedes Präparat nach kurzer Zeit Soda enthält und der Gehalt daran ständig wächst. Die Zersetzungsgeschwindigkeit müßte also auch größer werden, was nicht der Fall ist, wie die Kurven I und II von Tafel II zeigen. Bei stark getrockneten Präparaten, die Soda enthalten, kann allerdings anfänglich scheinbar eine stärkere Sauerstoffabnahme beobachtet werden, weil Soda eine größere Tendenz zeigt Luftfeuchtigkeit als Kristallwasser zu binden als Perhydrokarbonat. Sobald jedoch genügend Wasser aufgenommen ist, wird die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder normal (Kurve IV).

Perhydrokarbonat, das aus Natriumperoxydhydrat und Bikarbonat hergestellt wurde, enthält oft einen Überschuß eines dieser Stoffe. Die Zersetzungsgeschwindigkeit solcher Präparate schwankt in weiten Grenzen. Die monatlichen Sauerstoffverluste können von normal 3% bis auf 25, ja 50% steigen. Besonders schädlich ist ein Gehalt an Peroxyhydrat, während bikarbonathaltige Präparate weniger unbeständig sind. Die Erscheinung kann nur durch die Annahme von langsam verlaufenden Reaktionen

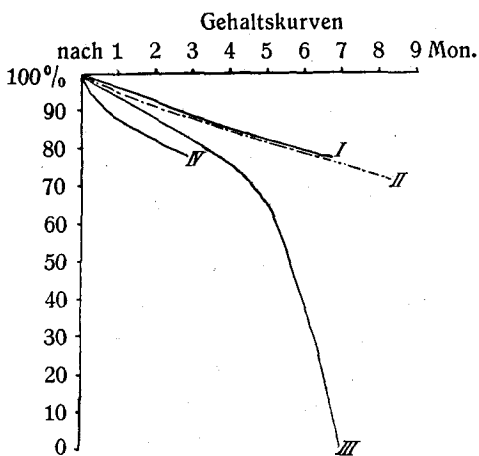
zwischen den einzelnen Bestandteilen erklärt werden. Geringe Mengen anderer Verunreinigungen scheinen diese zu erleichtern. Es lassen sich deshalb aus Peroxyhydrat, das nach dem D. R. P. Nr. 219790 aus Natronlauge und Wasserstoffperoxyd hergestellt wurde, haltbarere Produkte erzielen als aus Natriumperoxyd, weil dieses immer Fremdmetalle enthält.

Entgegen der Behauptung im schweizerischen Patent Nr. 90259, wonach Kochsalz in keiner Weise schädlich wirken soll, machte ich die Beobachtung, daß es leicht zu einer beschleunigten Zersetzung Veranlassung geben kann. Eigentümlicherweise verhalten sich die Präparate in den ersten 4—6 Monaten normal. Dann steigt die

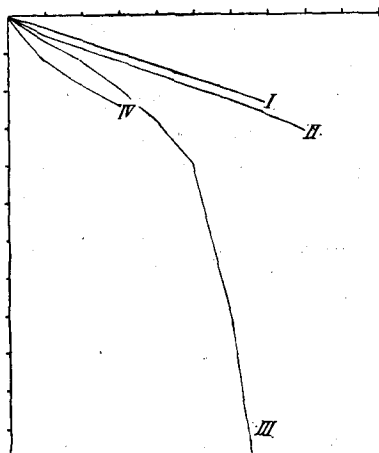
Zerfallsgeschwindigkeit langsam an, um zuletzt bis zu 90% im Monat zu erreichen (Kurve III, Tafel II). Worauf diese rasche Zersetzung zurückzuführen ist, muß ich noch unentschieden lassen. Vielleicht reagieren Perhydrokarbonat und Kochsalz unter

Bildung der als sehr instabil bekannten Perhydrochloride. Ein Beweis für diese Vermutung dürfte jedoch kaum zu erbringen sein.

Tafel II. Zersetzung einiger Perhydrokarbonate.



Verlauf der Zersetzungsgeschwindigkeit



Dieser rasche Zerfall tritt keineswegs regelmäßig auf. Viele Präparate mit beträchtlichem Kochsalzgehalt verhalten sich absolut normal. Oft genügt aber eine geringe Temperaturerhöhung, um den Prozeß einzuleiten. Es ist also bei Verwendung von Natriumchlorid als Aussalzer Vorsicht am Platze, wenn nicht die größere Ausbeute durch geringere Haltbarkeit erkauft werden soll.

Gegen *Wasser* sind die Perhydrokarbonate viel weniger empfindlich als die Perkarbonate. Solange es als Kristallwasser gebunden werden kann, schadet es nicht. Ein nur lufttrockenes Präparat mit 1 Mol. H_2O (Kurve II, Tafel II) zeigt die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit wie ein Salz, das scharf getrocknet wurde und anfänglich praktisch gar kein Wasser mehr enthielt (Kurve I). Die Perhydrokarbonate sind deshalb auch gegen Luftfeuchtigkeit wenig empfindlich. Durch Pressen zu Pastillen läßt sich somit keine größere Haltbarkeit erzielen, wie ich dies bei Perkarbonaten beobachten konnte.

Bei Perboraten war die Beobachtung gemacht worden, daß nur grobkristalline Präparate gute Haltbarkeit aufwiesen. Um festzustellen, ob diese Erscheinung auch bei Perhydrokarbonaten eintrete, stellte ich Präparate her, die deutlich makrokristallinisch waren (Präparat II, Tafel II). Sie zeigten jedoch keine größere Beständigkeit als die auf gewöhnlichem Wege dargestellten Produkte (Kurve I).

Die *Temperatur* übt einen starken Einfluß auf die Zersetzung der Perhydrokarbonate aus. Eigentümlicherweise ist er größer als der Regel entspricht. Der Sauerstoffverlust erreicht den dreifachen Wert, wenn die Temperatur um 10° steigt, wie folgende Tabelle zeigt:

Durchschnittliche Temperatur:	Monatliche Gehaltsabnahme:
3°	0,7%
13°	2%
20°	4%
26°	9,2%

Man ersieht auch aus der Zusammenstellung, daß bloße Einlagerung bei tiefer Temperatur genügt, um Perhydrokarbonate vor rascher Zersetzung zu schützen. Bei 0° beträgt der Verlust an aktivem Sauerstoff in einem Jahr nur 7%.

Das *Licht* beschleunigt die Zersetzung nur in sehr geringem Maße. Ein dem diffusen Tageslicht ausgesetztes Präparat verlor in 3 Monaten 4,7% des aktiven Sauerstoffs, während ein vor Licht geschütztes in derselben Zeit bei der gleichen Temperatur eine Abnahme von 4,3% zeigte. Es wären also 0,13% monatlicher Verlust der Zersetzung durch Lichtstrahlen zuzuschreiben.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, zerfallen die Perkarbonate und Perhydrokarbonate zu rasch, um eine allgemeine Anwendung zu erlauben. Die Faktoren, die die Zersetzung beschleunigen, sind zwar bekannt, aber durch Fernhalten von Verunreinigungen, durch Erzeugung größerer Kristalle, durch Pressen zu Pastillen und ähnliche Manipulationen läßt sich die Haltbarkeit nur wenig verbessern. Ein Einlagern bei tiefer Temperatur ist zu umständlich und nicht immer möglich. Man suchte deshalb den Präparaten durch Zusätze eine größere Beständigkeit zu verleihen.

Stabilisierung der Peroxydkarbonate.

Der Gedanke, die Entwicklung von Sauerstoff durch Zusätze zu unterdrücken, ist nicht neu. Bei Wasserstoffperoxydlösungen sind Versuche in dieser Richtung schon lange angestellt worden, und es ist sogar gelungen, sie so haltbar zu machen; daß sie in geschlossenen Flaschen in die Tropen versandt werden können. Nach diesen schönen Erfolgen lag es nahe, auch die Beständigkeit fester Salze durch ähnliche Mittel zu erhöhen.

Eine Theorie der Stabilisierung ist noch nie versucht worden. Die angewandten Mittel sind zu mannigfaltig, oft auch rein zufällig aus einer Gruppe von Stoffen herausgegriffen und nach der Art ihrer Wirkung hin zu wenig untersucht, um irgendwelche Schlüsse zu erlauben. Es bleibt deshalb jetzt noch nichts anderes übrig, als wahllos alle irgendwie in Betracht fallenden Stoffe auf ihren stabilisierenden Einfluß hin zu untersuchen. Mir war es der beschränkten Zeit wegen nur möglich, Vorversuche mit solchen Substanzen anzustellen, die schon irgendwie zur Vergrößerung der Haltbarkeit von Persalzen oder Wasserstoffperoxyd empfohlen waren.

Die schweizerischen Patente Nr.89554, sowie Nr.67584, 68917, 79801 und 80094 empfehlen als solche „negative Katalysatoren“ für Perkarbonate Magnesiumsalze, Alkalisilikat, Magnesiumsilikat, Zinnsäure und organische Kolloide, z. B. Gummi arabicum. Im besondern soll Magnesiumchlorid die Haltbarkeit der Lösungen und Gummi arabicum diejenige der festen Salze verbessern.

Zur Erhöhung der Beständigkeit von Verbindungen des Wasserstoffperoxyds mit organischen Substanzen, z. B. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, wurden geschützt¹⁾: Zitronensäure, Gerbsäure, Borsäure, Natriumbisulfat und Salizylsäure.

Ferner wurden zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxydlösungen patentiert: Tannin, Ratanhiagerbsäure und Gallussäure²⁾; Barbitursäure³⁾, Harnsäure⁴⁾; Aminooxycarbonsäuren, z. B. α -Benzoyloxy- β -dimethylaminobuttersäure, Benzoylcegonin, α -Benzoyl- β -piperidopropionsäure⁵⁾; Amidonaphtholsulfosaures Natrium⁶⁾, aromatische Sulfosäuren⁷⁾; p-Acetylamidophenol⁸⁾; Salizylsäure, Benzoessäure, Chininsulfat⁹⁾; Stearin-, Palmitin- und Ölsäure¹⁰⁾; Phosphornatriumsalizylat¹¹⁾; Kleister, Tragant, Agar-Agar¹²⁾, Gelatine¹³⁾; Aluminiumhydroxyd¹⁴⁾, Zinn- und Titanverbindungen¹⁵⁾; Monopoleiseife¹⁶⁾; Pyrophosphorsäure¹⁷⁾ und andere Säuren und saure Salze.

Viele dieser Stoffe, besonders diejenigen, deren Wirkung auf ihrer sauren Reaktion beruhte, waren für Peroxydkarbonate ungeeignet und wurden zum Teil nicht untersucht. Von den andern kamen typische Vertreter zur Anwendung.

Es ist klar, daß die Wirkung aller Stoffe um so größer sein müsse, je inniger diese mit dem Salze vermengt sind. Es ist deshalb nicht gleichgültig, auf welche Weise und in welchem Zeitpunkte sie dem Präparat einverleibt werden. Am nahe-

¹⁾ S. P. 57 049.

²⁾ S. P. 42 512.

³⁾ D. R. P. 216 263.

⁴⁾ D. R. P. 203 019.

⁵⁾ S. P. 63 361.

⁶⁾ Färb.-Ztg. 1912, 186.

⁷⁾ Amerik. P. 1 058 070.

⁸⁾ D. R. P. 242 324.

⁹⁾ Journ. ind. engl. Chem. 1922, Bd. 14, S. 181—185.

¹⁰⁾ D. R. P. 253 169.

¹¹⁾ D. R. P. 321 616.

¹²⁾ D. R. P. 196 700 und 196 701.

¹³⁾ D. R. P. 185 597.

¹⁴⁾ D. R. P. 263 243.

¹⁵⁾ D. R. P. 271 155.

¹⁶⁾ D. R. P. 263 650.

¹⁷⁾ S. P. 50 072.

liegendsten ist es natürlich, sie auf fertige Produkte aufzutragen, indem diese mit der Lösung des negativen Katalysators bestäubt oder durchgeknetet werden. Man kann auch den Schutzstoff in einem indifferenten Lösungsmittel lösen, das Persalz eintragen und dann eindunsten, wobei sich auf dem Präparat eine Schicht des Stabilisators abschlägt.

Zu den Versuchen verwendete ich Perkarbonate, die aus wenig hydratisiertem Natriumperoxyd nach der auf Seite 18 und 19 beschriebenen Methode hergestellt waren, weil eine Darstellung nach andern Verfahren von vorneherein als technisch aussichtslos erschien. Sie enthielten alle beträchtliche Mengen sekundärer Kohlensäure und gingen nach einiger Zeit in Perhydrokarbonat über. Da die Beständigkeit der Präparate etwas verschieden war, wurde immer eine Probe des unstabilisierten Salzes unter gleichen Bedingungen aufbewahrt und zu derselben Zeit analysiert. Als Perhydrokarbonat verwendete ich ein Salz, das ich nach S. Tanatar aus Wasserstoffperoxyd und Soda durch Ausfällen mit Alkohol gewonnen hatte. Auch hier wurde zur Kontrolle eine Probe des unstabilisierten Salzes aufgehoben. Die Versuche liefen 4 bis 6 Monate.

Große Unregelmäßigkeit zeigte die Wirkung aller Stoffe, die in wässriger Lösung angewandt wurden, besonders bei Perkarbonaten. Die Feuchtigkeit rief oft eine beschleunigte Zersetzung hervor, während in andern Fällen die Schutzwirkung der Substanz mehr zur Geltung kam.

Die stabilisierende Wirkung nachträglich aufgetragener Stoffe erwies sich in allen Fällen als ungenügend.

Am besten bewährte sich eine Umhüllung der Salze mit Stearinsäure, die ich dadurch erzeugt hatte, daß ich diese in Äther löste, das Salz in die Lösung eintrug und unter ständigem Rühren eindunstete. Perhydrokarbonate wiesen dann nur mehr eine monatliche Abnahme von 0,8% auf, Perkarbonate eine solche von 3% (23)¹⁾. Besonders letzteres bedeutet eine ziemlich

¹⁾ Die bei Perkarbonaten in Klammer beigefügte Zahl gibt den monatlichen Verlust des unstabilisierten Salzes an. Bei Perhydrokarbonaten kann dieser im Mittel zu 3,5% angenommen werden. Alle Angaben in Prozent des Anfangsgehaltes.

starke Stabilisierung. Sie läßt sich dadurch erklären, daß Stearinsäure in besonderem Maße die Feuchtigkeit fernhält, welche, wie wir gesehen haben, den Zerfall der Perkarbonate stark beschleunigt. Aber gerade diese Eigenschaft steht einer praktischen Anwendung im Wege, weil die Präparate sich nicht benetzen, auf dem Wasser schwimmen und sich auch durch langes Schütteln nur unvollkommen auflösen lassen. Am besten wäscht man zuerst mit Äther, was jedoch nur im Laboratoriumsmaßstabe angängig ist.

Benzoylcegonin in alkoholischer Lösung zeigte eine weitgehende Schutzwirkung bei Perhydrokarbonaten (0,6 %), während sie bei Perkarbonaten nur gering war. Die Verluste sanken hier nur auf 20 % (25) im Monat.

Einen etwas geringeren Schutz üben Gummi arabicum und Wasserglas aus. Die Wirkungsweise der beiden Stoffe ist offenbar ähnlich und verwandt mit derjenigen von Stearinsäure. Das Salz wird mit einer Schutzhülle, sei es von Gummi arabicum, sei es von Kieselsäure umgeben, die die Einflüsse der Atmosphärien vermindert. Die monatlichen Verluste betragen bei Perhydrokarbonat etwa 1,7% bzw. 2%, bei Perkarbonaten 9%, resp. 11% (14).

Unter den Gerbsäuren zeigte Tannin die sicherste Wirkung, indem es die monatlichen Verluste bei Perhydrokarbonaten auf 2,5, bei Perkarbonaten auf 11 % (23) verringerte. Gallussäure übte schon einen bedeutend geringeren Einfluß aus [Perkarbonate 14 % (23)]. Unter den Oxysäuren fällt noch Salizylsäure in Betracht. Oft zeigte sie eine geringe Schutzwirkung [Perkarbonate 16 % (25)], hie und da aber beförderte sie die Zersetzung. Auch in Form von Phosphornatriumsalizylat ist ihre Wirkung sehr unsicher. Das beste Präparat, ein Perhydrokarbonat, verlor im Monat noch 1,4 %.

Methylharnsäure übte nur einen geringen Schutz aus. Perkarbonat zeigte noch eine monatliche Abnahme von 13,5 % (17).

Magnesiumsalze nachträglich aufgetragen zeigten keine Schutzwirkung.

Der Zerfall wurde begünstigt durch einen Zusatz von Monopolsäure, weil diese die Präparate feucht hielt. Spezifisch zersetzend wirkte Harnstoff. Damit bestäubte Perhydrokarbonate verloren

im ersten Monat 69% ihres aktiven Sauerstoffs. Perkarbonate waren in dieser Zeit vollständig in Soda übergegangen.

Eine bessere Schutzwirkung zeigten einige Stoffe, die den Präparaten während ihrer Herstellung zugemischt wurden, weil dann eine viel weitgehendere Verteilung und Vermengung möglich ist. Bei der Darstellung der Perkarbonate ist eine Einverleibung solcher negativer Katalysatoren schwieriger, da ja nach Möglichkeit alle Feuchtigkeit ferngehalten werden muß. Immerhin ist es z. B. möglich, das Natriumperoxyd mit solchen Lösungen oder mit kristallwasserhaltigen Schutzstoffen zu hydratisieren. Ich versuchte derart die Stabilisierung mit Magnesiumsalz und Wasserglas auf Perkarbonate anzuwenden, indem ich Natriumperoxyd abwechselnd mit ihren Lösungen bestäubte und aus dem so erhaltenen $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf gewöhnliche Weise Perkarbonat darstellte. Ich erhielt ein Präparat, dessen Haltbarkeit etwas besser war, als dem Durchschnitt entsprach. Die monatlichen Verluste betragen noch 7%. Bei einem andern Versuche hydratisierte ich das Natriumperoxyd durch Zusammenreiben mit Natriumpyrophosphat, das als Schutzstoff für Lösungen empfohlen war¹⁾. Die Hydratisierung ging bei etwas erhöhter Temperatur glatt vor sich. Die daraus hergestellten Perkarbonate zeigten jedoch noch eine monatliche Sauerstoffabnahme von 7,3 bis 10%. Auch wenn sie bei 3° aufbewahrt wurden verloren sie noch 3,5%. Die Stabilisierung war also ungenügend.

Viel leichter lassen sich Schutzstoffe im Verlaufe der Fabrikation den Perhydrokarbonaten zumischen, besonders wenn sie aus Wasserstoffperoxyd und Soda hergestellt werden. Man braucht sie nur der wässrigen Lösung beizufügen und dafür zu sorgen, daß sie mit dem Perhydrate ausgefällt werden.

Unter den hier in Betracht fallenden Stoffen habe ich vor allem die Wirkung der Magnesiumsalze und der Kombination Magnesiumsalz-Wasserglas untersucht. Diese Stoffe werden in den meisten Patenten der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt zur Stabilisierung von Perhydrokarbonatlösungen empfohlen²⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1914, I, 291.

²⁾ Schweizer Patente Nr. 89 554, 79 801, 80 094.

Ich stellte fest, daß man aus solchen durch Ausfällen mit Alkohol oder Natriumchlorid Salze von hoher Beständigkeit erhält. Die Stabilisatoren werden dabei gleichzeitig mit dem Perhydrat ausgeschieden und schlagen sich darauf nieder. Die Vermischung ist deshalb eine sehr innige, wie sie auf anderem Wege nicht erreicht werden kann. Will man das Perhydrokarbonat auskristallisieren lassen, so muß man die zwei bis dreifache Menge des Stabilisators anwenden, um den gleichen Grad der Beständigkeit zu erzielen, weil dieser nur mit den geringen Teilen eingeschlossener Mutterlauge in das Präparat gelangt, da das Silikat in diesem Falle keine Tendenz zeigt auszufallen und sich auf dem Salze niederzuschlagen.

Worauf die stabilisierende Wirkung von Magnesiumsalz beruht, ist völlig unklar. Eine Erklärung wird noch durch die Tatsache erschwert, daß schon sehr geringe Mengen, deren analytischer Nachweis schwer fällt, Perhydrokarbonatlösungen eine bedeutende Haltbarkeit erteilen können. Verminderung der Alkalinität oder Bildung von Perhydraten des Magnesiums können deshalb nicht in Betracht gezogen werden. Die Lösungen müssen Magnesiumkarbonat in kolloidaler Form enthalten, und es ist deshalb möglich, daß die Erklärung auf kolloidchemischem Gebiete zu suchen ist.

Natriumsilikat wirkt auf Perhydrokarbonatlösungen wenig stabilisierend, wie später gezeigt werden soll. Seine Anwesenheit ist jedoch notwendig, um dem fertigen Salz eine höhere Beständigkeit zu erteilen. Diese wächst mit der angewandten Menge. Ein Präparat, zu dessen Herstellung 1,4 ccm einer Wasserglaslösung pro Liter verwendet wurde, verlor im Monat noch 0,9% des aktiven Sauerstoffs, während ein anderes, zu dem 2,3 ccm pro Liter zugesetzt waren, nur um 0,76% abnahm. Die Erhöhung der Beständigkeit läßt sich dadurch erklären, daß das Wasserglas auf dem Salze einen Überzug bildet, der es vor äußern Einflüssen schützt. Er wird sichtbar, wenn man das Salz in Wasser löst. Das Silikat bleibt dann in feinverteilter Zustände noch eine Zeitlang suspendiert.

Während Magnesiumsulfat und Wasserglas nachträglich auf Perhydrokarbonat aufgetragen dessen Haltbarkeit nicht oder nur

wenig verlängern, vergrößern sie die Beständigkeit bedeutend, wenn sie während der Herstellung zugefügt werden (vergl. Tafel III, Kurve 5). Es ist möglich auf diese Weise Produkte zu erhalten, die allen Ansprüchen genügen. Die Arbeitsweise will ich durch zwei Beispiele veranschaulichen.

I. Ich löste 53 g Na_2CO_3 in 250 ccm H_2O und fügte 1 ccm Wasserglaslösung hinzu. 100 g Perhydrol versetzte ich mit 0,1 g MgSO_4 und mischte die Lösungen. Durch Ausfällen mit 350 ccm Alkohol erhielt ich nach dem Abnutschen und Trocknen 68 g Perhydrokarbonat mit 14,56% aktivem Sauerstoff.

II. Ich benutzte den gleichen Ansatz wie bei Beispiel I, fällte aber statt mit Alkohol mit 120 g feinerstoßenem Kochsalz aus. Durch Abfiltrieren und Trocknen erhielt ich 101 g Perhydrokarbonat mit 10,4% aktivem Sauerstoff.

Das Präparat I enthielt nach einem Jahr noch 91%, Präparat II noch 94% des ursprünglichen aktiven Sauerstoffs. Sie zeigten also eine Halbwertszeit von 7 bis 8 Jahren. Die monatlichen Verluste waren von normal 3,5% auf 0,5 bis 0,75% gesunken. Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 3° betrug sie nur 0,1%.

Bei derart stabilisierten Salzen konnte ich trotz einem oft hohen Gehalte an Natriumchlorid (30%) nie eine beschleunigte Zersetzung beobachten, wie sie oft bei gewöhnlichen Präparaten auftrat. Das Natriumsilikat umgibt die Salze mit einer Schutzschicht und macht sie dadurch gegen äußere Einflüsse in hohem Maße unempfindlich. Auch bei einem Präparat, das offen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, stiegen deshalb die monatlichen Verluste nur auf 1%. Ebenso wiesen die Produkte auch in Mischung mit Seifenpulver, das auf andere Persalze oft stark zersetzend wirkt, eine auffallende Beständigkeit auf (vergl. Tafel IV). Waschpulver, die aus Stearinseife hergestellt wurden, zeigten im Monat

in geschlossener Flasche aufbewahrt	1,7% Verlust,
in einer Papiertüte	2,6% Verlust,
in offenem Gefäß	2,0% Verlust.

Solche Waschpulver enthalten also nach zwei Jahren noch mehr als die Hälfte des ursprünglichen aktiven Sauerstoffs. Sie über-

treffen an Haltbarkeit die jetzt im Handel befindlichen gewöhnlichen Produkte, die Perborat als Träger des aktiven Sauerstoffs enthalten.

Wir sehen also, daß es möglich ist, die Beständigkeit von Perhydrokarbonat durch geringe Mengen von Magnesiumsalz und Alkalisilikat derart zu vergrößern, daß dasselbe technisch verwendbar wird.

Zerfall der Perhydrokarbonate in wässriger Lösung.

Nachdem ich festgestellt hatte, daß es möglich ist, durch Stabilisierung Perhydrokarbonate herzustellen, deren Beständigkeit eine technische Verwendung erlaubt, war es von Interesse zu beobachten, wie sich ihre wässrigen Lösungen verhalten würden, insbesondere, ob sie sich schneller zersetzen als diejenigen anderer Persalze. Da die Perkarbonate, wie ich früher erwähnte, langsam in Perhydrokarbonate übergehen, behalten die folgenden Untersuchungen auch für jene ihre Geltung, wenn man die Zeit der Umwandlung, während der die Sauerstoffentwicklung oft etwas beschleunigt ist, vernachlässigt.

In Wasser zerfällt Perhydrokarbonat in Wasserstoffperoxyd und Karbonat. Es entsteht also eine alkalische Wasserstoffperoxydlösung, die, wie allgemein bekannt ist, sich sehr leicht zersetzt. Löst man 10 g Perhydrokarbonat in einem Liter Wasser und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird man nach einem Tage nur noch 11% des aktiven Sauerstoffs finden, nach zwei Tagen noch 1%, und nach drei bis vier Tagen ist jede Spur desselben verschwunden.

Wie schon R. Schenk, F. Vorländer und W. Dux festgestellt haben¹⁾, wirken Borat und Pyrophosphat auf solche Lösungen stabilisierend. Eine Perboratlösung enthält deshalb nach einem Tag unter gleichen Bedingungen noch 81, nach zwei Tagen 73% des aktiven Sauerstoffs und erreicht ihren Halbwert erst in etwa vier Tagen. Eine Perhydroxyphosphatlösung enthält nach eintägigem Stehen sogar noch 96% des ursprünglichen Wasserstoffperoxyds. Die genannten Autoren haben jedoch festgestellt, daß

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1914, I, 291.

dieser Schutz nur innerhalb gewisser Alkalitätsgrenzen wirksam ist. Lösungen, die Soda enthalten, wie das bei Waschpulvern beinahe immer der Fall ist, zersetzen sich deshalb bedeutend rascher¹⁾.

Viel weitgehender ist der Schutz, den geringe Mengen von Magnesiumsalzen, besonders Magnesiumsilikat auf solche Lösungen ausüben. Eine 1%ige Lösung von Perhydrokarbonat (= 1,2 g aktiver Sauerstoff in 1000 ccm H₂O), der noch 0,25 g Magnesiumsulfat und 20 ccm Wasserglas pro Liter zugefügt wurden, verlor im Tag nur 0,94% ihres aktiven Sauerstoffs und erreichte ihren Halbwert erst in 60 Tagen. Sie läßt sich also mit einer gewöhnlichen 3%igen Wasserstoffperoxydlösung vergleichen, die in etwa 50 Tagen zur Hälfte zersetzt ist.

Es war von Interesse zu untersuchen, inwieweit schon die geringen auf den stabilisierten Perhydrokarbonaten niedergeschlagenen Mengen Magnesiumsalz und Wasserglas die Haltbarkeit der Lösungen erhöhen würden. Versuche ergaben, daß die Halbwertszeit nur verdoppelt wird und noch bedeutend geringer ist als z. B. diejenige von Perboratlösungen. Sollen die Lösungen eine höhere Beständigkeit zeigen, so müssen noch neue Mengen der Schutzstoffe zugefügt werden.

Magnesiumsalze üben noch bei Siedehitze ihre stabilisierende Wirkung aus²⁾. Reine Perhydrokarbonatlösungen verlieren bei 100° in 10 Minuten 95% des aktiven Sauerstoffs. Nach 20 Minuten sind kaum mehr Spuren nachweisbar. Geringe Mengen von Magnesiumsulfat verleihen der Lösung schon eine bemerkenswerte Beständigkeit. Folgende Zusammenstellung möge das zeigen.

Lösungen, die 1% Perhydrokarbonat, entsprechend 1,3 g aktivem Sauerstoff pro Liter, enthielten, wurden mit dem Stabilisator versetzt und in einem Jenaer Erlenmayer in ein siedendes Wasserbad gehängt. Die Zersetzung wurde durch Ziehen von Proben und Austitrieren oder durch Messen des entwickelten gasförmigen Sauerstoffs verfolgt.

¹⁾ P. Ammann, Diss. E. T. H. 1920 und Schweiz. Chem.-Ztg. 1920, Heft 29, S. 313.

²⁾ Schweizer Patent 67584.

Zersetzung von Perhydrokarbonatlösungen bei Siedetemperatur.

	Prozent des Anfangsgehaltes nach Minuten:				
	10	20	60	120	240
Lösung ohne Zusatz	5	0	—	—	—
Lösung mit 50 ccm Wasserglas im Liter	15	2	0	—	—
Lösung mit 0,75 g MgSO ₄ im Liter	62	50	22	—	—
Lösung mit 0,25 g MgSO ₄ und 50 ccm Wasserglas im Liter	—	77	22	0	(Spuren von Fe)
Lösung mit 0,25 g MgSO ₄ und 1 ccm Wasserglas im Liter	70	38	12	—	Spur

Lösungen von Wasserstoffperoxyd mit Borat oder Dinatriumorthophosphat erreichen diese Kochbeständigkeit nicht. Einzig Perhydroxyphosphat verhält sich ähnlich. Nach P. Ammann¹⁾ enthält eine 1%ige Lösung dieses Salzes beim Kochen nach

	20	60	120	240
	68%	38%	12,8%	Spuren

des aktiven Sauerstoffs, verhält sich also gleich wie die oben an fünfter Stelle angeführte Lösung von Perhydrokarbonat, jedoch nur, wenn Soda abwesend ist.

Da die stabilisierenden Eigenschaften des Magnesiumkarbonats vielleicht auf seiner kolloiden Struktur beruhen, untersuchte ich auch andere anorganische und organische Kolloide, z. B. Aluminiumhydroxyd und Tragantschleim. Ich konnte feststellen, daß sie zwar die Haltbarkeit der Lösungen vergrößern, jedoch nur in so geringem Maße, daß sie für praktische Zwecke nicht in Betracht fallen.

Folgende Tabelle soll eine Übersicht über die Resultate der besprochenen Untersuchungen geben, und einen Vergleich zwischen den Lösungen der verschiedenen Persalze ermöglichen.

	Prozent des Anfangsgehaltes nach 1 Tag: 2 Tagen:	
	1 Tag	2 Tagen
1% Perhydrokarbonatlösung	11	1
1% Perhydrokarbonatlösung mit 1,5 g Al(OH) ₃ im Liter	13	5
1% Perhydrokarbonatlösung mit 1% Tragantschleim	14	7

¹⁾ Schweiz. Chem.-Ztg. 1920, Heft 29, S. 308; Diss. Ammann, E. T. H. 1920.

	Prozent des Anfangsgehaltes nach 1 Tag: 2 Tagen:	
1% Lösung von stabilisiertem Perhydrokarbonat	28	6
1% Perborat	81	73
1% Perhydroxyphosphat	96	—
1% Perhydrokarbonat mit 0,05 g MgSO ₄ und 40 ccm Wasserglas im Liter	99	98,1

Aus den Untersuchungen ergibt sich also, daß sich reine Perhydrokarbonatlösungen zwar sehr rasch zersetzen, daß es jedoch möglich ist, durch Verwendung von Stabilisatoren ihnen eine den verdünnten Wasserstoffperoxyd- oder Perhydroxyphosphatlösungen entsprechende Haltbarkeit zu erteilen. Von besonderer Wichtigkeit für Bleichzwecke ist die Möglichkeit, alkalische Wasserstoffperoxydlösungen von hoher Siedebeständigkeit herzustellen. Diese sind den entsprechenden Perborat und Perhydroorthophosphatlösungen überlegen und erreichen die Haltbarkeit der Perhydroxyphosphatlösungen, zeigen ihnen gegenüber aber den Vorteil, die Stabilität bei einem Zusatz von Soda nicht zu verlieren.

Vergleich der Peroxydkarbonate mit Perboraten und Perhydrophosphaten.

Nachdem ich die Herstellung der Peroxydkarbonate und ihre Eigenschaften studiert hatte, stellte sich die Frage, ob Aussicht vorhanden sei, sie in den Handel einzuführen. Die Antwort mußte sich ergeben aus einem Vergleich ihrer Eigenschaften mit denjenigen der Produkte, an deren Stelle sie treten sollten, und schließlich aus dem Preisverhältnis gleichwertiger Präparate. Als Konkurrenten in der alkalischen Sauerstoffbleiche kommen in Frage das Natriumperoxyd, Natriumperborat und -perphosphat.

Das Natriumperoxyd enthält von allen am meisten aktiven Sauerstoff und zeigt eine vorzügliche Haltbarkeit. Es hat aber verschiedene unangenehme Eigenschaften. Es muß in verschlossenen Gefäßen, am besten in zugeschmolzenen Blechbüchsen aufbewahrt werden, weil es von den Atmosphärien und von organischen Substanzen leicht angegriffen wird. Die Dosierung wird dadurch bei kleinen Flotten erschwert. Beim Eintragen in Wasser erhitzt es sich stark, wobei ein beträchtlicher Teil des aktiven Sauerstoffs entweichen kann. Wenn festes Peroxyd auf feuchtes Bleichgut fällt, kann es sich so stark erhitzen, daß es dieses entzündet. Es treten leicht Schädigungen der Wäsche ein, weil seine Lösung stark ätzalkalisch ist. Zur Bleiche von animalischen Fasern muß sie deshalb immer mit Säure oder sauren Salzen abgestumpft werden, was die Handhabung erschwert und Sauerstoffverluste veranlaßt.

In technischen Betrieben findet es gleichwohl zum Bleichen von Wolle und Halbwole, Seide und Halbseide, ferner Borsten, Elfenbein, Stroh usw. vielfache Verwendung, weil der aktive Sauerstoff in dieser Form am billigsten ist, und hier von einem

geschulten Personal alle Vorsichtsmaßregeln getroffen werden können. Doch würde man auch da gern ein anderes Bleichmittel gebrauchen, wenn der Preisunterschied nicht zu groß wäre.

Für den Kleinhandel ist Natriumperoxyd völlig ungeeignet. Bei nicht fachgemäßer Behandlung sind Schädigungen der Wäsche nicht zu vermeiden. Dazu kommt noch, daß Mischungen mit Soda und Seifenpulver, sogenannte Waschpulver, wie sie von den Käufern bevorzugt werden, nicht haltbar sind. Erfindungen, die darauf hingen, das Peroxyd bis zum Augenblick des Gebrauches von den andern Bestandteilen zu trennen, sei es, indem es in einer besondern Büchse verwahrt war, sei es, daß es in Paraffin, Stearin oder ähnliche Substanzen eingehüllt wurde, scheinen sich nicht bewährt zu haben und sind wieder vom Markte verschwunden.

Die Persalze zeigen die unangenehmen Eigenschaften des Natriumperoxyds nicht. Insbesondere lösen sie sich ohne Erwärmung in Wasser, und ihre Alkalinität wirkt nicht schädigend auf Wolle und Seide. Trotz ihrem hohen Preise haben sie deshalb das Peroxyd fast vollkommen aus dem Kleinhandel verdrängt.

Die jetzt gebräuchlichen bleichenden Waschpulver enthalten alle Perborat oder Perhydrophosphat. Ihr Wert ist bei gleichem Gehalt an aktivem Sauerstoff abhängig von der Haltbarkeit des Persalzes. Es muß verlangt werden, daß ihre bleichende Eigenschaft auch bei längerer Lagerung nicht verloren gehe.

Perborat und die Perhydrophosphate zeigen auch nach einem Jahre keine nennenswerte Gehaltsabnahme. C. v. Girsowald berichtet¹⁾, daß gewöhnliches Perborat in geschlossener Blechbüchse nach zwei Monaten nur 0,15% aktiven Sauerstoff, das ist etwa $1\frac{1}{2}\%$ des Anfangsgehaltes verloren hatte. Ein ganz reines Präparat büßte in einem Jahr sogar nur 0,1% aktiven Sauerstoff ein. 99% waren also unzersetzt geblieben (Kurve 1, Tafel III).

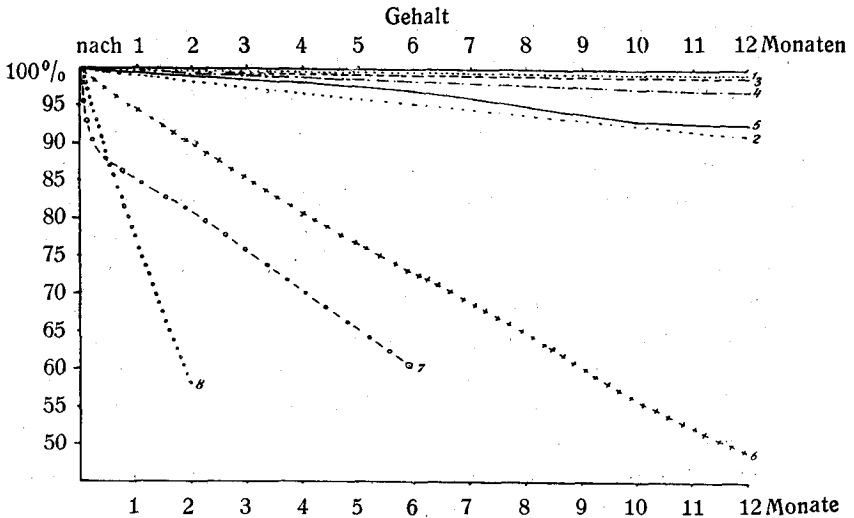
In der gleichen Größenordnung bewegen sich die Sauerstoffverluste der Perhydrophosphate. Nach P. Ammann²⁾ enthielt ein aus Pyrophosphat und Wasserstoffperoxyd hergestelltes Präparat nach einem Jahr noch 98,9%, ein aus Dinatriumorthophosphat dargestelltes Produkt noch 97,1% (Kurven 3 und 4, Tafel III).

¹⁾ Chem. Industrie 1910, S. 100.

²⁾ Schweiz. Chem.-Ztg. 1920, Heft 29, S. 305.

Die Zersetzung der Perkarbonate geht sehr viel rascher vor sich. Die gewöhnlichen Präparate von Dioxydkarbonat enthalten nach kaum zwei Monaten nur noch die Hälfte des anfänglichen aktiven Sauerstoffs (Kurve 8). Auch sorgfältig dargestellte Natrium-

Tafel III. Zersetzung von Perkarbonaten und Perhydrokarbonaten im Vergleich zu Perboraten und Perhydrophosphaten.



Legende:

- 1 Reines Perborat nach C. von Girsewald.
- 2 Gewöhnliches Perborat.
- 3 Perhydroxyphosphat.
- .-.-.- 4 Perhydroorthophosphat.
- 5 Stabilisiertes Perhydrokarbonat.
- +++++++ 6 Gewöhnliches Perhydrokarbonat.
- - - - - 7 Perkarbonat nach Wolfenstein (Dioxydikarbonat).
- 8 Perkarbonat (Dioxydkarbonat).

dioxydikarbonate weisen dann kaum mehr als 80% auf (Kurve 7). Reine Perhydrokarbonate verhalten sich etwas besser. Nach zwei Monaten enthalten sie noch 90% ihres Sauerstoffs und erreichen eine Halbwertszeit von einem Jahr (Kurve 6). Erst die Haltbarkeit von Perhydrokarbonat, das mit Magnesiumsalz und Wasserglas stabilisiert ist, läßt einen Vergleich mit derjenigen anderer

Persalze zu. Ein solches Präparat enthält nach einem Jahr im Durchschnitt noch 92% des Anfangssauerstoffs (Kurve 5, Tafel III), verliert in zwei Monaten also 1,3% desselben. Seine Zerfallsgeschwindigkeit ist somit etwas geringer als diejenige des von C. v. Girsewald untersuchten gewöhnlichen Perborates (Kurve 2).

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff sinkt aber bei allen Persalzen viel rascher, wenn sie mit andern Stoffen, besonders aber, wenn sie mit Seifenpulver vermengt sind. Die Abnahme ist nur zum geringern Teile darauf zurückzuführen, daß die Gemische Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und dadurch an Gewicht zunehmen. Die Fremdsalze scheinen auch die Zersetzung zu beschleunigen. Einige treten wohl direkt in Wechselwirkung mit dem Persalz; andere, z. B. Seifenpulver, wirken durch ihren Feuchtigkeitsgehalt schädlich. Will man feststellen, ob ein Persalz zur Verwendung in Waschpulvern geeignet ist, so muß sein Verhalten gegen die in Frage kommenden Substanzen studiert werden. Die Perborate wurden schon in den Jahren 1909 bis 1911 von H. K. Zwicky in diesem Laboratorium einer derartigen Prüfung unterworfen¹⁾. Zehn Jahre später führte P. Ammann ähnliche Untersuchungen über Perhydrophosphate aus²⁾. Ihren Arbeiten habe ich die im folgenden verwendeten Daten entnommen. Zu den Vergleichsversuchen benutzte ich ein Perhydrokarbonat, das ich durch Auflösen von 106 g Soda calc., 0,2 g MgSO₄ und 1 ccm Wasserglas in 500 ccm Wasser und Mischen mit 200 g Perhydrol dargestellt hatte. Das Salz wurde mit 700 ccm Alkohol ausgefällt. Es zeigte für sich in einer Flasche mit Glasstopfen aufbewahrt eine monatliche Abnahme von 0,9%, an der Luft 1,2%, war also etwas weniger stabil als der oben angeführte Durchschnitt, was darauf zurückzuführen ist, daß hier nur die Hälfte der gewöhnlich angewandten Menge Wasserglas zugesetzt wurde. Die Resultate sind also für stabilisierte Perhydrokarbonate eher zu ungünstig.

H. K. Zwicky hatte die Beobachtung gemacht, daß sich Perborate in Mischung mit gewöhnlicher Seife viel rascher zersetzen, als solche, die mit einer aus reinen Ausgangsmaterialien hergestellten Seife, die kein freies Alkali enthielt, vermengt waren.

¹⁾ H. K. Zwicky, Dissertation E. T. H. 1911.

²⁾ Schweiz. Chem.-Ztg. 1920, Heft 29, S. 305; Diss. E. T. H. 1920.

Er und nach ihm P. Ammann stellten Versuchsreihen mit gewöhnlicher und mit reiner Seife auf. Um gleiche Bedingungen zu schaffen, verwendete auch ich zum ersten Versuch eine aus reinem Natronhydrat und berechneter Menge redestillierter Ölsäure erhaltene, getrocknete und pulverisierte Oleinseife. Da jedoch die Unterschiede bei Perhydrokarbonaten nur gering sind, benutzte ich zu den folgenden Gemischen gewöhnliche Kernseife von Steinfels. Die Angaben verstehen sich wieder wie früher als Prozent^r des Anfangsgehaltes.

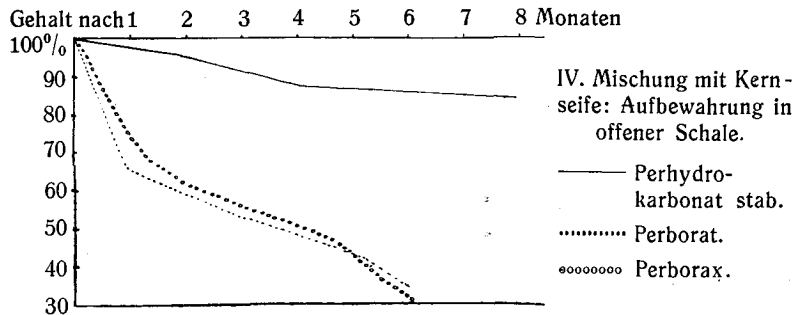
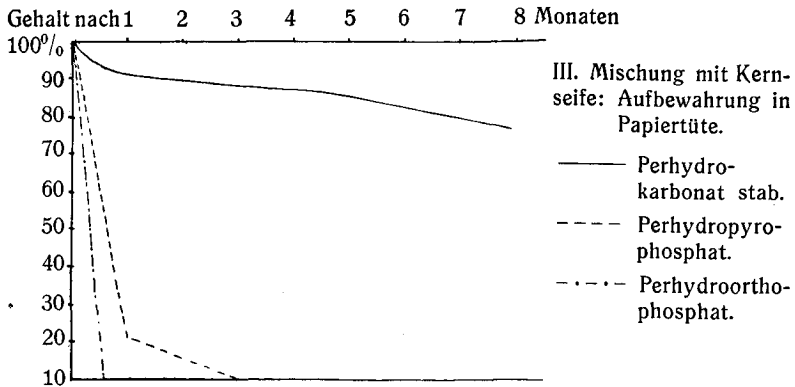
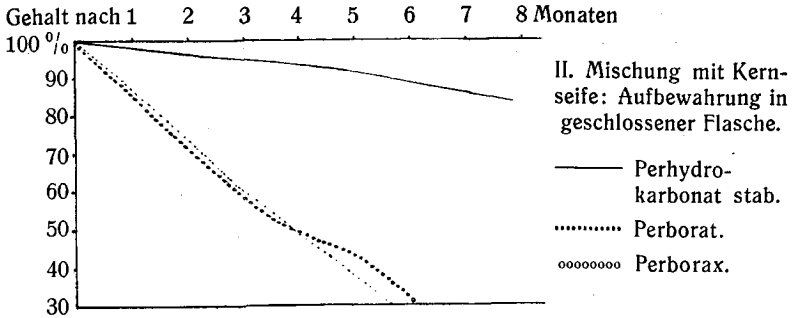
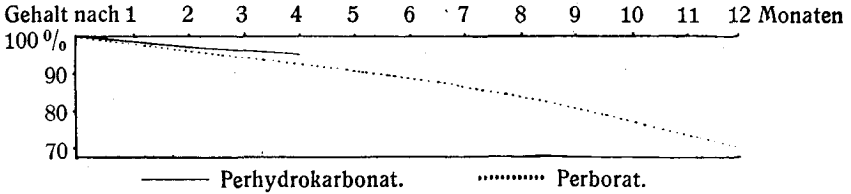
	Gehalt nach					
	1	2	3	4	5	8
	Monaten					
I. Mischung mit Oleinseife.						
Aufbewahrung in geschlossener Flasche.						
Perborat	—	—	—	93	—	86
Perhydrokarbonat	—	96	—	95	—	—
II. Mischung mit Kernseife.						
Aufbewahrung in geschlossener Flasche.						
Perborat	88	—	60,5	—	38	14
Perborax	—	72	—	49	43	24
Perhydrokarbonat	—	96,5	—	93	—	83
III. Mischung mit Kernseife.						
Aufbewahrung in Papiertüte.						
Perhydroxyphosphat .	21,5	—	10	—	—	—
Perhydroorthosphosphat	—	5	—	—	—	—
Perhydrokarbonat	91	89	—	87,6	—	77,4
IV. Mischung mit Kernseife.						
Aufbewahrung: offen.						
Perborat	66	—	53	—	43,7	20
Perborax	—	62	—	52,5	42,7	24
Perhydrokarbonat	—	95,7	—	87	—	84

Graphische Darstellung siehe Tafel IV.

Die Zusammenstellung zeigt, daß stabilisiertes Perhydrokarbonat in allen Fällen sowohl den Perhydrophosphaten als auch den Perboraten überlegen ist.

Tafel IV. Gehaltskurven von Persalz-Seifenmischungen.

I. Mischung mit Oleinseife: Aufbewahrung in geschlossener Flasche.



Perborat-Oleinseifenmischung, die die beste Haltbarkeit zeigte, zersetzte sich noch $1\frac{1}{2}$ mal schneller als das entsprechende Perhydrokarbonatpräparat. In Berührung mit gewöhnlicher Kernseife zerfällt Perborat etwa 5 mal, Perhydroxyphosphat etwa 10 mal schneller als Perhydrokarbonat. Man kann diese auffallende Tatsache wohl kaum anders erklären, als durch die Annahme, daß die geringe Menge Silikat beim Ausfällen sich auf den Teilchen von Perhydrokarbonat niederschlägt und sie vor dem Einfluß der Beimengungen schützt.

Die Versuche zeigen deutlich, daß sorgfältig stabilisierte Perhydrokarbonate als Sauerstoffträger in bleichenden Waschpulvern sehr wohl mit Perboraten und Perhydrophosphaten in Konkurrenz treten können. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, wie sich ihre Gestehungskosten zu denjenigen der andern Persalze verhalten.

Es ist immer ein gewagtes Unterfangen, so veränderliche Faktoren, wie es die Marktpreise der Chemikalien in diesem Augenblicke sind, in einer Arbeit zu berücksichtigen. In unserm Lande fallen sie langsam aber stetig, in Deutschland steigen sie sprunghaft von Monat zu Monat. Ich glaube jedoch keinen allzu großen Fehler zu begehen, wenn ich hier die Annahme mache, daß das Steigen und Fallen für alle Produkte etwa gleich schnell geschehe. In einigen Monaten werden zwar nicht mehr die hier ausgerechneten Preise als solche gelten, wohl aber noch ihr Verhältnis zueinander. Im Verlaufe der Jahre wird sich wohl auch dieses ändern, und die Zahlen werden dann nur noch eine Erinnerung an die teuern Nachkriegszeiten bilden.

Die Ausrechnungen in Schweizerfranken basieren auf den im Juli 1922 bezahlten Zwischenhandelspreisen. Das Verhältnis des Wertes der Ausgangssubstanzen zueinander zeigte damals in den verschiedenen Ländern beträchtliche Unterschiede, weshalb ich auch die in Deutschland, als dem wichtigsten Chemikalienmarkte geltenden Marktpreise anführe, wie sie am 22. August im Großhandel für Inlandsbedarf notiert wurden. Es fällt auf, daß, obwohl der Valutawert von 100 Mark damals im Durchschnitt gleich 0,40 Franken zu setzen war, die Marktpreise nur 30 bis 50 mal höher sind.

Die Kostenberechnungen geschahen auf Grund von Ausbeuteversuchen, die dieser Arbeit sowie den früher erwähnten über Perborate¹⁾ und Perphosphate²⁾ entnommen sind. Bei den Angaben von Wasserstoffperoxyd wurde die entsprechende Menge 30%igen Produktes eingesetzt. Wo Natriumperoxyd zur Verwendung kam, wurde die Ausbeute auf ein Ausgangspräparat mit 18,6% Sauerstoff umgerechnet, so daß also die Zahlen nicht überall mit jenen der Quellen übereinstimmen. Da Natriumperoxyd gegenwärtig das billigste Ausgangsmaterial für aktiven Sauerstoff darstellt, berücksichtigte ich für jedes Beispiel, in dem Wasserstoffperoxyd verwendet wurde, den Fall, daß man an dessen Stelle Natriumperoxyd und Salzsäure brauche, mit der Annahme, daß die Ausbeute des Lösungsprozesses 95% betrage. Die Auslagen für Kraft und Kühlung sind nicht eingesetzt, weil sie zu stark von den örtlichen Verhältnissen abhängen. Sie differieren bei den einzelnen Verfahren nicht stark. Nur die Eindampfkosten bei der Darstellung der Perhydrophosphate dürften ins Gewicht fallen.

Bei allen Persalzen berücksichtigte ich neben der typischen auch die billigste Herstellungsweise.

Herstellung von Perborat

nach dem D. R. P. Nr. 204279 (C. v. Girsewald):

76,5 kg Borax	68,8 Fr.	7040 M.
21,6 kg NaOH 90%	19 Fr.	1295 M.
95 kg H ₂ O ₂ 30%	617 Fr.	23750 M.
60 Liter NaCl-Lösung	6 Fr.	34 M.
<hr/>		
102 kg Perborat 10,7%	710,8 Fr.	32119 M.,
1 kg aktiver Sauerstoff	65 Fr.	2940 M.

Bei Verwendung von Na₂O₂ und HCl stellen sich die Kosten für

1 kg aktiven Sauerstoff auf . . .	61 Fr.	2460 M.;
-----------------------------------	--------	----------

nach L. Blumer:

30 kg B(OH) ₃	81 Fr.	11100 M.
19,5 kg Na ₂ O ₂	87,8 Fr.	4390 M.
<hr/>		
39,5 kg Perborat mit 3,51 kg a. O.	168,8 Fr.	15490 M.,
1 kg aktiver Sauerstoff	48 Fr.	4410 M.

¹⁾ Perborate und ihre technische Verwendung, Diss. E. T. H. 1911, H. K. Zwicky.

²⁾ Perphosphate, Schweizer. Chem.-Ztg. 1920, 22.—29. Heft und Diss. E. T. H. 1920, P. Ammann.

Herstellung von Perhydrophosphat

nach dem D. R. P. Nr. 293786 (Ciba):

200 kg Na-Pyrophosphat	600 Fr.	32000 M.
157 kg H_2O_2 30%	1020 Fr.	39250 M.
161 kg Perhydropyrophosphat	1620 Fr.	71250 M.,
1 kg aktiver Sauerstoff	86 Fr.	3780 M.,
bei Verwendung von Na_2O_2 und HCl	83 Fr.	3315 M.;
analog dem genannten Patent mit Dinatriumorthophosphat:		
50 kg Na_2HPO_4	65 Fr.	
42 kg H_2O_2 30%	272 Fr.	
54 kg Perhydroorthophosphat	337 Fr.,	
1 kg aktiver Sauerstoff	83,7 Fr.,	
bei Verwendung von Na_2O_2 und HCl	78,7 Fr.	

Herstellung von Perhydrokarbonat

nach dem Schweizer Patent Nr. 90259:

30 kg NaCl	9 Fr.	151 M.
50 kg H_2O_2 30%	325 Fr.	12500 M.
36 kg Na_2CO_3	12 Fr.	900 M.
45 kg Perhydrokarbonat 13,1%	346 Fr.	13551 M.,
1 kg aktiver Sauerstoff	58,4 Fr.	2300 M.,
bei Verwendung von Na_2O_2 und HCl	47 Fr.	1552 M.;
aus Natriumperoxyd und Kohlensäure:		
40 kg Na_2O_2	180 Fr.	9000 M.
23 kg CO_2	2,5 Fr.	160 M.
45 kg NaCl	13,5 Fr.	76 M.
55 kg Perhydrokarbonat	196 Fr.	9236 M.,
1 kg aktiver Sauerstoff	58,8 Fr.	2730 M.;

nach dem Schweizer Patent Nr. 89218:

78 kg Na_2O_2	351 Fr.	17500 M.
168 kg $NaHCO_3$	70,5 Fr.	4225 M.
278 kg Perhydrokarbonat	421,5 Fr.	21725 M.,
1 kg aktiver Sauerstoff	31 Fr.	1600 M.

Herstellung von Perkarbonat

auf trockenem Wege:

39 kg Na_2O_2	175 Fr.	8775 M.
16 kg $Na_2CO_3 \cdot 7\frac{1}{2} H_2O$	3,6 Fr.	176 M.
27 kg CO_2	2,3 Fr.	150 M.
91 kg Perkarbonat	180,9 Fr.	9101 M.,
1 kg aktiver Sauerstoff	28,6 Fr.	1440 M.

Der Preis des aktiven Sauerstoffs in den Peroxyden und Persalzen ist demnach stark verschieden. Die folgende Zusammenstellung soll einen Überblick erleichtern.

1 kg aktiver Sauerstoff kostet in

Na_2O_2	24,2 Fr.	1200 M.
BaO_2	25 Fr.	1460 M.
H_2O_2 30%	46 Fr.	1593 M.
H_2O_2 3%	56,7 Fr.	—
H_2O_2 aus Na_2O_2 und HCl	42 Fr.	1384 M.
Perkarbonat	28,6 Fr.	1440 M.
Perhydrokarbonat nach Schweizer Patent 89218	31 Fr.	1600 M.
Perhydrokarbonat aus H_2O_2 und Na_2CO_3	47 Fr.	1522 M.
Perborat aus H_2O_2	61 Fr.	2460 M.
Perborat aus Na_2O_2	48 Fr.	4410 M.
Perhydropropyrophosphat	83 Fr.	3780 M.
Perhydroorthophosphat	78 Fr.	—

Der billigste Träger von aktivem Sauerstoff ist somit Natriumperoxyd. Dieses ist jedoch zu vielen Zwecken ungeeignet, wie früher ausgeführt wurde. Zur Darstellung von Persalzen muß aber dieses Produkt verwendet werden. Alle Fabrikationsmethoden, die von Wasserstoffperoxyd ausgehen, sind nicht konkurrenzfähig, weil der Rohstoff zu teuer ist. Auch die zur Auflösung von Natriumperoxyd notwendige Salzsäure schraubt die Gestehungskosten in die Höhe. Schwefelsäure läßt sich nicht überall verwenden. Die billigste, überall zur Verfügung stehende Säure ist das Kohlendioxyd der Kalkofengase. Diese können nur abgekühlt und filtriert zur Darstellung von Perkarbonat dienen. Es ist daher begreiflich, daß dasselbe im Preise dem Natriumperoxyd näher steht als den andern Persalzen. Wegen seiner geringen Haltbarkeit muß es jedoch tunlichst an Ort und Stelle verbraucht werden. Ich denke hier vor allem an die Möglichkeit, daß Fabriken, die bisher ihre Bleichlaugen herstellten, indem sie Natriumperoxyd in Säure lösten, dieses in Zukunft auf trockenem Wege in Perkarbonat überführen könnten. Die Ausbeute ist gleich, und die teure Säure wäre umgangen.

Das Gesagte trifft auch bei den aus Natriumperoxyd und Bikarbonat hergestellten Perhydrokarbonaten zu. Anstatt die Kohlensäure direkt auf Natriumperoxyd einwirken zu lassen, wird sie zuerst an Karbonat angelagert. Der Preis des Salzes ist deshalb nicht viel höher. Aber gerade diese Perhydrokarbonate

zeigen auch eine Neigung zu rascher Zersetzung, die wahrscheinlich eine Folge von Umkristallisationserscheinungen ist. Sie lassen sich nicht so wirksam stabilisieren. Auch sie können deshalb wohl zur Verwendung im eigenen Betriebe hergestellt werden. Eine Einführung in den Handel sollte aber besser unterbleiben.

Am besten stabilisieren lassen sich die Perhydrokarbonate während ihrer Darstellung aus Wasserstoffperoxyd und Soda. Nach der jetzigen Preislage wird man allerdings jenes durch Auflösen von Natriumperoxyd in Salzsäure erzeugen. Das dabei entstehende Natriumchlorid erhöht nach dem schweizerischen Patent Nr. 90295 die Ausbeute, indem es aussalzend wirkt. Die Verwendung der teuern Salzsäure erhöht allerdings die Gestehungskosten beträchtlich.

Um diese Säure zu umgehen, habe ich die Herstellung von Perhydrokarbonat aus Natriumperoxyd und Kohlendioxyd ausgearbeitet. Der Preis ist bei diesem Verfahren jedoch der ungenügenden Ausbeute wegen zu hoch.

Die Gestehungskosten auch guter, stabilisierter Perhydrokarbonate sind aber nach den vorstehenden Berechnungen, wie zu erwarten war, noch bedeutend niedriger als diejenigen anderer Persalze. Beachtet man noch, daß sie denselben in ihren Eigenschaften beinahe ebenbürtig sind, sie an Haltbarkeit in ihren Mischungen mit Seifenpulver sogar noch übertreffen, so wird man zugeben müssen, daß sie geeignet sind jene im Handel zu vertreten. Anfänglich wird ihr schlechter Ruf allerdings ihrer Einführung hinderlich sein. Es muß deshalb darauf geachtet werden, daß nur ganz sorgfältig stabilisierte Produkte auf den Markt kommen, damit das schon bestehende Vorurteil nicht noch durch vereinzelte schlechte Erfahrungen unterstützt wird. Das Streben nach Verbilligung muß dabei in den Hintergrund treten. Bei der Fabrikation muß größtmögliche Sorgfalt und Sauberkeit angewendet werden. Die Wirkung der verwendeten Schutzstoffe ist genau zu studieren. Man wird auch darauf achten müssen, daß stabilisierte Perhydrokarbonate sorgfältig als solche gekennzeichnet und von unstabilisierten und Perkarbonaten unterschieden werden. Verwechslungen würden dem Fabrikanten wie dem Verbraucher schaden.

Nachweis und Untersuchung von Perkarbonaten und Perhydrokarbonaten.

Qualitative Analyse.

Gute Methoden zum Nachweis der Peroxyde und Persalze nebeneinander fehlen immer noch. Reine Präparate bieten dem Analytiker keine Schwierigkeiten, weil sie schon aus ihrer Zusammensetzung leicht erkannt werden können, und weil auch eine Reihe von Reagentien verschieden auf sie einwirken. Aber diese Reaktionen sind bald mehr, bald weniger von der Alkalinität abhängig und versagen deshalb, sobald Gemische von Persalzen mit Bikarbonat, Soda oder gar Ätzalkali vorliegen, wie man sie oft in Waschpulvern antrifft. In solchen Fällen wird man nach wie vor die verschiedenen Anionen feststellen und den aktiven Sauerstoff mit größerer oder geringerer Wahrscheinlichkeit einem derselben zuschreiben müssen.

Zur Unterscheidung der Peroxyde und Persalze kann in vielen Fällen jede Reaktion dienen, die freies Alkali anzeigt. Ist das Peroxyd aber mit sauren Salzen gemischt, so versagen alle Verfahren, welche in wässriger Lösung arbeiten. Um möglichst jede Hydrolyse zu vermeiden, muß man organische Lösungsmittel verwenden. Am besten bewährte sich eine etwa 4%ige alkoholische Lösung von *p*-Amidophenol. Beim Schütteln mit Alkaliperoxyd wird sie tiefblau bis schwarz gefärbt. Bariumperoxyd gibt die gleiche Reaktion, aber langsamer; Magnesiumperoxyd reagiert nicht. Persalze erzeugen keine Veränderung. Erst nach Stunden tritt infolge Autoxydation Braunfärbung auf. Wenn nur wenig Peroxyd im Salzgemisch vorhanden ist, wird die Lösung nicht gefärbt, aber nach 10 bis 15 Minuten ruhigen Stehens treten im weißen Niederschlag dunkle Flecken auf. Man kann so noch 1% Natriumperoxyd in Mischung mit

Bikarbonat mit Sicherheit feststellen. Die Reaktion ist vorzüglich geeignet, die Umwandlung von Natriumperoxyd in Perkarbonat bei der Herstellung desselben auf trockenem Wege zu verfolgen, oder den Grad der Umsetzung mit Bikarbonat bei der Darstellung von Perhydrokarbonat nach dem Verfahren des schweizerischen Patentes Nr. 89218 zu kontrollieren.

Größere Mengen von Natriumperoxyd kann man leicht an der Hydratationswärme erkennen. Man übergießt im Reagensglase 1 g Salzmischung mit 1 ccm Wasser und beobachtet die Temperatur. Steigt diese über 32° , so ist Peroxyd vorhanden. Mit einiger Übung gelingt es, die Menge desselben zu schätzen.

Zur Unterscheidung der Persalze untereinander wurden schon viele Reaktionen vorgeschlagen. Eine Reihe von Reagenzien führen z. B. W. Lenz und E. Richter¹⁾ an. Schmidlin und Marsini²⁾ schlugen zur Unterscheidung der Überphosphorsäure und Phosphormonopersäure Anilinwasser vor, das, wie ich feststellte, auch zur Erkennung anderer Persalze dienen kann. Aber alle diese Reaktionen, die in wässriger Lösung arbeiten, sind nicht eindeutig, weil leicht Umsetzungen eintreten können, und die Alkalinität sich störend bemerkbar macht. Wenn man Lösungen der Persalze verwendet, wie W. Lenz und E. Richter es tun, kann man natürlich keine brauchbaren Resultate erwarten. Denn aus allen entsteht durch Hydrolyse Wasserstoffperoxyd. Bei Persulfaten geht dieser Prozeß nur sehr langsam vor sich, von Perboraten und Perkarbonaten aber sind schon nach kurzer Zeit beträchtliche Mengen zersetzt. Die Lösungen geben dann natürlich alle Reaktionen des Wasserstoffperoxyds etwas modifiziert durch den Einfluß der anwesenden Salze. Um deutliche Unterschiede zu erhalten, muß man deshalb die festen, fein gepulverten Präparate in die wässrigen Reagenzien eintragen, wie dies schon E. H. Riesenfeld getan hat.

Besser wäre es, organische Lösungsmittel anzuwenden, aber die Reaktionen mit dem festen Salze treten dann nur schwer und sehr langsam ein, so daß es schwierig ist, genügend

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1911, Bd. 50, S. 537.

²⁾ B. 1910, Bd. 43, S. 1162; Chem.-Ztg. 1921, S. 437.

Übersicht über einige Reaktionen der Peroxyde und Persalze.

Reagens	Na_2O_2	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$	Na_2CO_4	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	NaBO_3	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
p-Amidophenol, alkoholisch .	schwarz	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
KJ 30%	farblos	braun	braun	farblos	gelb oder farblos	langsam braun	farblos	langsam braun
$\frac{11}{20}$ AgNO ₃	braun	gelblich	gelblich	schwarz	schwarz, ev. weiß	gelb	weiß	violett
Anilinwasser . .	farblos	—	braun	farblos	hellbraun	gelbbraun	—	braun
Cochenille, alko- holisch	entfärbt	—	entfärbt	rot	wenig ent- färbt	rot	rot	rot, alkalisch entfärbt
Co(NO ₃) ₂ 0,25%	braun	—	grün	graubraun	hellbraun	blau	rosa	rosa
Co(NO ₃) ₂ und Soda	grün	—	grün	braun	graubraun	graugrün	braun	violett

empfindliche Stoffe zu finden. Ich füge hier nur noch eine alkoholische Lösung von Cochenille an, die in einzelnen Fällen gute Dienste leistet.

Die beigefügte Tabelle soll eine Übersicht über die Reaktionen der Persalze geben. Zur Aufstellung derselben wurden nur reine Präparate verwendet. Mischungen können ein abweichendes Verhalten zeigen, wie im folgenden noch ausgeführt werden soll.

Kaliumjodidlösung (30% ig) wurde zuerst von E. H. Riesenfeld und B. Reinhold¹⁾ zur Unterscheidung von Perkarbonat und Perhydrokarbonat vorgeschlagen. Sie bemerkten, daß jene Jod ausscheiden, diese aber nur starke Sauerstoffentwicklung, jedoch keine Braunfärbung zeigen. Riesenfeld selbst beobachtete später²⁾, daß zwar die elektrolytisch hergestellten Perkarbonate quantitativ Jod entwickeln, diejenigen jedoch, die aus Kaliumperoxyd und Kohlensäure dargestellt sind, nur bis zu $\frac{1}{3}$ der theoretischen Menge. Es sei noch beigefügt, daß die Reaktion undeutlich wird, wenn sehr viel Soda zugegen ist, und ganz ausbleibt bei Anwesenheit von Ätzalkali oder Natriumperoxyd. Umgekehrt färben auch Perhydrokarbonate, die mit Bikarbonat gemischt sind, die Lösung zwar langsam, aber deutlich braun. Die Reaktion muß also so ausgeführt werden, daß zu einem Überschuß von neutraler KJ-Lösung etwas feste Substanz gegeben wird. Tritt momentan starke Braunfärbung auf, so ist Perkarbonat vorhanden. Langsame Jodausscheidung kann von Perhydrokarbonat oder auch von Perborat, Persulfat, Perhydrophosphat herrühren. Man muß bei Benutzung der Reaktion immer die Alkalinität der Lösung beachten, denn dauernde Jodausscheidung ist nur möglich, wenn diese bikarbonatalkalisch ist. In diesem Falle tritt sie zwar langsam, aber immer ein, wenn H_2O_2 oder Salze, die in wässriger Lösung solches ausscheiden, zugegen sind.

Silbernitratlösung ($\frac{1}{20}$ normal) eignet sich zum Nachweis von Perhydrokarbonaten neben Perkarbonaten. Während KJ-Lösung durch Braunfärbung das echte Persalz anzeigt, beweist

¹⁾ B. 42, IV, 4377.

²⁾ B. 44, III, 3602.

momentane Ausscheidung von Silber die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd. Perkarbonat oxydiert, Wasserstoffperoxyd reduziert. Man fügt auch hier gleich wie bei jener Reaktion zur Lösung eine Probe der festen Substanz. War reines Perkarbonat vorhanden, so fällt schwach gelbliches Silberperkarbonat, das sich erst nach 10 bis 20 Minuten durch Hydrolyse zersetzt und dann langsam graue Farbe annimmt. Da die Perkarbonate sich langsam in Perhydrokarbonate umwandeln, tritt bei älteren Präparaten diese Färbung immer rascher ein.

Perhydrokarbonat gibt unter starker Sauerstoffentwicklung augenblicklich eine Ausscheidung von schwarzem Silber. Die Reaktion ist bei reinen Salzen sehr charakteristisch. Sie wird undeutlich, wenn neben wenig Perhydrokarbonat viel Karbonat, Bikarbonat und Perkarbonat vorhanden ist und kann ganz ausbleiben bei Gegenwart von Anionen, die schwerlösliche Silber-salze fällen wie z. B. Natriumchlorid. Aus dem gleichen Grunde geben auch Perhydrophosphate keine Silberausscheidung, sondern gelbes Phosphat oder weißes Pyrophosphat. Perborate verhalten sich verschieden. Einzelne besonders reine Präparate reagieren gar nicht, während solche, die noch Spuren von Na_2O_2 enthalten zuerst braunes Silberoxyd fällen, das unter Sauerstoffentwicklung fast augenblicklich zu Silber reduziert wird. Persulfate scheiden langsam blaues kolloidales Silber aus.

Frisch bereitetes *Anilinwasser* wurde zuerst von Schmidlin und Marsini zur Unterscheidung der Perphosphorsäure von der Phosphormonopersäure empfohlen. Jene färben schwarz, diese bleiben ohne Wirkung. Die Reaktion ist mit einiger Vorsicht auch für andere Persalze brauchbar. Wie man aus der Tabelle ersieht, zeigen Persulfat und Perkarbonate eine Braunfärbung, während die anderen Salze keine Veränderung hervorrufen. Das Reagens ist aber sehr wenig empfindlich und färbt sich zudem oft etwas durch Autoxydation, so daß immer eine Kontrolle durch blinde Versuche nebenher gehen muß.

Der Reaktion mit *Cochénille* ist der gleiche Vorwurf zu machen. Sie hat jedoch den Vorteil, daß in der alkoholischen Lösung Umsetzungen zwischen den Persalzen so gut wie ausgeschlossen sind.

Man fügt zu einer stark verdünnten, hellroten Lösung des Farbstoffes in absolutem Alkohol soviel der zu untersuchenden Substanz, daß der Niederschlag etwa ein Drittel des Volumens beträgt, und hält nun unter häufigem Umschütteln bei 70° oder in schwachem Sieden. Da der Niederschlag sich immer etwas rosa anfärbt, muß man ihn von Zeit zu Zeit sich setzen lassen und die überstehende Flüssigkeit beobachten. Perkarbonat entfärbt rasch, Perborat etwas langsamer, Persulfat nur bei Anwesenheit alkalisch reagierender Substanzen. Bei Perhydro-salzen ist nur ein schwaches Hellerwerden zu beobachten. Entfärbung tritt aber immer ein, wenn eine Spur freien Alkalis zugegen ist. Man muß zur Sicherheit deshalb jedesmal eine Prüfung mit p-Amidophenol vorausschicken.

Kobaltnitratlösung schlugen W. Lenz und E. Richter vor. Da sie jedoch mit Lösungen von Persalz arbeiteten, die, wie ich oben erwähnte, immer wasserstoffperoxydhaltig sein müssen, erhielten sie in allen Fällen braune Niederschläge. Bei einer Nachprüfung fand ich bei Verwendung von festem Salz deutliche Unterschiede. Die Reaktion ist aber sehr stark abhängig von der Alkalinität. Ich habe deshalb auch Mischungen der Persalze mit Soda auf ihre Wirkung untersucht und die Resultate in der Tabelle angeführt.

Die Reaktion führte ich derart aus, das ich eine 0,25%ige $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit Benzol überschichtete, eine Messerspitze der zu untersuchenden Substanz hinzufügte und schüttelte. Die Farbe des Niederschlages beobachtete ich nach etwa einer Minute. Perkarbonat erzeugte grünliche, Perhydrokarbonat und Perborat braune bis graue Fällungen. Reine Perhydrophosphate färbten blau resp. rosa. In Mischung mit Soda aber ergaben sie wenig charakteristische graue bis braune Niederschläge. Die durch Persulfat erzeugte Rosafarbe ging durch Sodazusatz in Violett über.

Wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, ist es mittels der beschriebenen Reaktionen in vielen Fällen möglich, Persalze in Mischungen zu erkennen. Beimengungen, z. B. Ätzalkali, können aber oft einen so starken Einfluß ausüben, daß man gezwungen ist, auf gewöhnlichem Wege die vorhandenen Anionen zu be-

stimmen. Die spezifischen Reaktionen können dann dazu dienen, den aktiven Sauerstoff einer der gefundenen Säuren zuzuweisen.

Zur Unterscheidung der Perkarbonate und Perhydrokarbonate dienen vor allem Kaliumjodid, Silbernitrat und Cochenillelösung. Da sie jedoch in vielen Fällen versagen, ist man oft gezwungen auf den grundlegenden Versuch der *Trennung von Karbonat und Wasserstoffperoxyd* zurückzugreifen. Es wurde dazu schon Ausschütteln mit Alkohol oder Äther empfohlen. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß man dann immer, ob man nun Perkarbonat oder Perhydrokarbonat verwendet, Wasserstoffperoxyd nachweisen kann. Es finden sich eben in jedem Perkarbonat noch Reste von Natriumperoxyd, die in den Alkohol übergehen und nachher mit Titanchlorid reagieren.

Es bleibt also nur die Destillation bei vermindertem Druck. Sie erfordert aber viel Vorsicht, wenn man eindeutige Resultate erhalten will. Das Kristallhydroperoxyd ist so stark gebunden, daß man bei 12 mm Quecksilbersäule auf 120° erhitzen muß. Perkarbonate zersetzen sich aber schon bei 100—110° sehr lebhaft, was man meistens am Anwachsen des Druckes im Manometer beobachten kann. Dabei zerstäuben sie, und mit dem nun lebhaft gewordenen Sauerstoffstrom gehen Partikel von Persalz mit in die Vorlage über, die sich im Kristallwasser lösen und nachher Wasserstoffperoxyd vortäuschen. Das ist besonders häufig gerade bei ganz frisch bereiteten, hochwertigen Perkarbonaten der Fall. Das Übergehen von Staub suchte ich durch Filtrieren des Gasstromes durch Glaswolle zu verhindern, was aber nur in wenigen Fällen zum Ziele führte. Bessere Resultate erreichte ich, wenn ich das Persalz mit Sand mischte, um die Reaktion weniger heftig zu gestalten, darüber 1 cm Sand schichtete und schließlich durch Glaswolle filtrierte. In das Ableitungsrohr des Destillationskölbchens blies ich nach etwa 3 cm eine Kugel, die das Rohr senkrecht nach oben verließ, um dann nach einer Biegung zur Vorlage zu führen. In der Kugel wurde der Gasstrom verlangsamt und mußte zugleich seine Richtung ändern. Allfällig mitgerissene Staubpartikel schlugen sich meist an dieser Stelle nieder. Auch mit dieser Apparatur konnte ein Übergehen von Perkarbonat nicht immer

vermieden werden. Wenn aber in der Kugel mit der Lupe keine weißen Teilchen sichtbar waren, wurde angenommen, daß auch keine in die Vorlage gelangt seien. Trat in diesem Falle mit Titansäure Gelbfärbung auf, so wurde auf Wasserstoffperoxyd geschlossen. Ein negatives Resultat bewies aber nicht die Anwesenheit von Perkarbonat. Denn schon bei einer ganz einfachen Apparatur ohne Filtration der Gase ist die Ausbeute an unzersetztem Wasserstoffperoxyd bei der Destillation von Perhydrokarbonat sehr gering, etwa 2‰. Bei den vielen Schikanen ist es natürlich möglich, daß sich alles H_2O_2 bei der hohen Temperatur an der großen Oberfläche zersetzt. Nur stetig negative Resultate bei vielfachen Wiederholungen des Versuches lassen einen Wahrscheinlichkeitsschluß auf Perkarbonat zu.

Quantitative Analyse.

Bei der quantitativen Analyse der Peroxydkarbonate beschränkte ich mich auf die Bestimmung des Alkaligehaltes, der Kohlensäure und des aktiven Sauerstoffs.

Der *Alkaligehalt* wird am schnellsten durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indikator ermittelt. Bei Perhydrokarbonaten, die aus Soda hergestellt wurden, rechnete ich die gefundene Menge in Karbonat um und sah von einer besondern Bestimmung des CO_2 -Gehaltes ab.

Die *Kohlensäurebestimmung* ist notwendig bei allen Perkarbonaten und vielen Perhydrokarbonaten. Ich führte sie nach der von Rittener modifizierten Methode Lunges aus, mit dem Unterschiede, daß ich zur Vertreibung der letzten Reste CO_2 aus der Lösung nicht die langweilige Wasserstoffgasentwicklung mittels des Aluminiumdrahtes anwendete, sondern den in der Lösung enthaltenen aktiven Sauerstoff benutzte. Durch Hinzufügen von 5 ccm Ferrichloridlösung und Erwärmen rief ich eine regelmäßige Entwicklung von Sauerstoffgas hervor. Die Bläschen entstanden nicht nur an einer Stelle wie bei der frühern Methode, sondern überall in der Lösung, so daß der Prozeß bedeutend abgekürzt werden konnte.

Zur Bestimmung des *aktiven Sauerstoffs* benutzte ich die Titration mit $\frac{1}{10}$ n Permanganat, mit $\frac{1}{10}$ n Titantrichlorid und die gasvolumetrische Methode von Bosshard und Zwicky.

Die Permanganatmethode ist die genaueste und bequemste. Man trägt eine abgewogene Probe in einen Überschuß von Schwefelsäure ein und läßt Permanganat bis zur bleibenden Rosafärbung einlaufen. Dabei können geringe Fehler durch Entweichen von Flüssigkeitströpfchen mit den anfangs entwickelten CO_2 - und den während der Titration auftretenden O_2 -Bläschen entstehen, was man an dem oft bemerkbaren Peroxydgeruch feststellen kann. Der Verlust beträgt aber bei konzentrierten Lösungen kaum 1%, des Gesamtergebnisses, was bei einem Gehalt von 12% nur einen Fehler in der ersten Dezimale bedeutet. Legt man Wert auf große Genauigkeit, so verdünnt man auf 400 bis 500 ccm und kann dann den Fehler praktisch gleich 0 setzen.

Leider liefert die Permanganatmethode bei Gegenwart organischer Substanzen zu hohe Werte. Gänzlich unbrauchbar wird sie bei Anwesenheit von Seife, Salizylsäure, Gerbsäure und ähnlichen Körpern. In diesem Falle empfehlen E. Knecht und E. Hibbert die Anwendung von Titantrichlorid¹⁾. Man trägt die Probe gleich wie bei der Permanganatmethode in überschüssige Säure ein und versetzt mit einer auf Wasserstoffperoxyd eingestellten Titantrichloridlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Auflösung des Perkarbonates in Wasser und direkte Titration, wie sie von Moser und Seeling²⁾ ausgeführt wurde, ist weniger zu empfehlen, da beim Zusammenbringen von Perkarbonat mit Wasser die Möglichkeit von Sauerstoffverlusten immer vorliegt.

Der Titer der Lösung muß alle drei Wochen neu gestellt werden. Ich benutzte dazu eine angesäuerte Wasserstoffperoxydlösung, deren Gehalt durch Permanganat ermittelt wurde.

Bei der Ausführung der gasvolumetrischen Methode von Bosshard und Zwicky³⁾ erhält man bei Perhydrokarbonaten

¹⁾ B. 36, 1550 und B. 38, 3324.

²⁾ C. 1913, I, 654; Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 73—86.

³⁾ Diss. E. T. H. 1911 und Zeitschr. f. angew. Chemie 1910, 1153.

und in etwas geringerem Maße auch bei Perkarbonaten zu hohe Werte wie folgende Beispiele zeigen:

Perkarbonat:

Sauerstoffgehalt mit Permanganat ermittelt	4,87%
Sauerstoffgehalt gasvolumetrisch bestimmt	5,12%
	Differenz 0,25%

Das Resultat ist also um 5% zu hoch.

Perhydrokarbonat:

Sauerstoffgehalt mit Permanganat ermittelt	11,89%
Sauerstoffgehalt gasvolumetrisch bestimmt	13,85%
	Differenz 1,96%

Das Resultat ist 16,5% zu hoch.

Diese Erscheinung ist auf die bei diesen Salzen beobachtete Eigenschaft zurückzuführen, molekularen Sauerstoff festzuhalten. Der durch langsame Zersetzung freiwerdende Sauerstoff bleibt im Salze okkludiert, bei den in sehr feiner Form ausgefallenen Perhydrokarbonaten wohl auch adsorbiert. Trägt man ein solches Salz in Wasser ein, so entweicht er unter Aufbrausen. Dieser chemisch wertlose, inaktive Sauerstoff darf natürlich nicht mitbestimmt werden. Seine Entfernung gelingt jedoch leicht durch Auflösen der Probe in Säure und Evakuieren der Lösung.

Man wägt die Substanz in das Zersetzungskölbchen ein, versetzt mit 20 ccm 2n H_2SO_4 und evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe in einer Minute bis zum beginnenden Sieden. Der inaktive Sauerstoff entweicht dabei mit der noch gelösten Kohlensäure. Man verbindet nun mit der Meßröhre, läßt den Druck sich ausgleichen und zersetzt mit der Aufschlammung von Mangandioxyd. Von der gefundenen Anzahl Kubikzentimeter ist dann das Volumen des Kölbchens minus 20 ccm zu subtrahieren. Auf diese Weise erhält man Resultate, die mit denjenigen der Permanganatmethode übereinstimmen, was man an folgenden Beispielen erkennen kann:

Perkarbonat:

Sauerstoffgehalt mit Permanganat ermittelt	6,63%
Sauerstoffgehalt nach der modifizierten gasvolumetrischen Methode	6,61%

Perhydrokarbonat:

Sauerstoffgehalt mit Permanganat ermittelt 13,42%

Sauerstoffgehalt nach der modifizierten

gasvolumetrischen Methode I. Bestimmung 13,40%

II. Bestimmung 13,43%

Ein Vergleich der drei Methoden ergibt etwa folgendes:
Die Permanganattitration ist die genaueste und bequemste Bestimmungswiese und wird überall angewendet werden, wo keine organischen Substanzen das Resultat beeinflussen können. In diesem Falle muß eine der beiden andern Methoden gewählt werden. Die modifizierte gasvolumetrische Bestimmung ist etwas genauer als die Titration mit Titantrichlorid. Sie führt rascher zum Ziel, wo nur einzelne Bestimmungen auszuführen sind. Sind zahlreiche Analysen zu machen, so wird man der Bestimmung mit Titantrichlorid den Vorzug geben.

Zusammenfassung der wichtigsten Versuchsergebnisse.

1. Die Darstellung von Perkarbonat aus Natriumperoxyd konnte vereinfacht werden, indem dieses nur bis zu einem Wassergehalt von $1-1\frac{1}{2}$ Molekülen hydratisiert wurde. Rasche Zersetzung wird dadurch vermieden, und das Trocknen kann unter Umständen wegfallen.

2. Es wurde gezeigt, daß Phosgen mit Natriumperoxyd bei tiefer Temperatur unter Bildung von Perkarbonat und Kochsalz reagiert.

3. Es wurde gefunden, daß man aus Natriumperoxyd und Kohlensäure Perhydrokarbonat erhalten kann, indem man das zuerst entstehende Perkarbonat in Wasser hydrolysieren läßt.

4. Der Zerfall der Perkarbonate wurde studiert und gefunden, daß diese dabei in Perhydrokarbonate übergehen.

5. Aus einem Vergleich von Perborat und Perhydrophosphaten mit stabilisiertem Perhydrokarbonat ergab sich, daß dieses in Mischung mit Seifenpulver beständiger ist und sich deshalb zur Herstellung von Waschpulvern besser eignet. Da seine Gesteungskosten etwas geringer sind als diejenigen der Perborate, ist eine technische Darstellung aussichtsreich.

6. Zu den bisher bekannten Reaktionen zur qualitativen Untersuchung der Peroxyde und Persalze wurden einige neue hinzugefügt.

7. Es wurde gezeigt, daß die gasvolumetrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Perkarbonaten und Perhydrokarbonaten richtige Werte gibt, wenn man den adsorbierten molekularen Sauerstoff zuerst entfernt.

Curriculum vitae.

Ich, André Blankart, wurde am 1. April 1895 in Luzern als Sohn des Charles Blankart geboren. Ich besuchte dort die Primarschule und trat im Frühjahr 1908 an das Gymnasium über. Im Sommer 1915 verließ ich dieses nach Erwerbung des Maturitätszeugnisses. Während des Sommersemesters 1916 besuchte ich als regulärer Studierender die Vorlesungen an der philosophischen Fakultät II der Universität Zürich, um dann im Herbst an die chemische Abteilung der Eidg. Techn. Hochschule überzutreten. Im November 1920 erwarb ich hier das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither arbeitete ich teils als Assistent, teils als Doktorand im technisch-chemischen Laboratorium dieser Hochschule, während welcher Zeit ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Bosshard die vorliegende Arbeit ausführte.