

Wasserstoffpalladiums. Hiernach unterscheiden sich die Reductionen durch Wasserstoffhyperoxyd in nichts von anderen Reductionsprozessen.

Hr. Richarz hat eine Erklärung der Reductionswirkungen des Wasserstoffhyperoxyds nicht gegeben, offenbar deshalb, weil dies mit der Structur $H - O - OH$ nicht möglich ist. Er umgeht diesen wesentlichsten Gegenstand und begnügt sich, darauf hinzuweisen, dass nach Berthelot bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf eines der Ozonide (Uebermangansäure) unbestimmte Zwischenproducte entstehen. Auch soll Berthelot bewiesen haben ¹⁾ dass »jene Prozesse in erster Linie Oxydationen, nicht Reductionen sind« — eine Bemerkung, die nicht recht verständlich ist, da jede Oxydation eines Körpers durch einen anderen mit einer Reduction des letzteren verknüpft sein muss. Vielleicht aber wollte Hr. Richarz sagen, Berthelot habe die bekannte, bereits längst widerlegte ²⁾ Hypothese Brodie's bewiesen, nach welcher beim Zusammentreffen von Wasserstoffhyperoxyd mit einem Ozonid beide Körper je 1 Atom Sauerstoff zur Bildung eines Sauerstoffmoleküls abgeben, also zwei oxydirende Körper sich gegenseitig oxydirend reduciren sollen. Es ist jedoch meines Wissens ein solcher Beweis von Berthelot nicht geliefert worden. Die Stelle, wo der Beweis zu finden sein soll, ist von Hrn. Richarz nicht angegeben ³⁾.

Breslau, im Mai 1889.

298. Moritz Traube: Ueber das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Stickstoff und über die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds.

(Eingegangen am 29 Mai.)

Nach Angabe des Hrn. Richarz ⁴⁾ soll Ueberschwefelsäure, in 70procentiger Schwefelsäure gelöst, Stickstoff zu salpetriger Säure oxydiren, da eine solche Lösung nach salpetriger Säure riecht und darüber befindliche Papierstreifen, deren einer mit Lösung von Meta-

¹⁾ Richarz, diese Berichte XXI, 1681.

²⁾ Traube, diese Berichte XIX, 1114.

³⁾ Auf die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds und der Sauerstoffmolekülverbindungen überhaupt, insbesondere des Ozons, das als Wasserstoffhyperoxyd zu betrachten ist, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff substituiert ist, beabsichtige ich später noch einmal zurückzukommen.

⁴⁾ Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., XXXI, 923.

phenylendiamin, der andere von Naphtylamin und Sulfanilsäure getränkt ist, die bekannten Färbungen geben.

Meine Versuche führten zu folgenden Resultaten:

40procentige Schwefelsäure (12 ccm), enthaltend 48 mg disponiblen Sauerstoff in Form von SO_4 und in einer Flasche von 600 ccm Rauminhalt befindlich, wurde durch Zusatz von Schwefelsäure auf 70 Procent gebracht. Ueber der Flüssigkeit hing ausser den oben erwähnten beiden Papierstreifen auch noch ein dritter, der mit Jodzinkstärkelösung getränkt war. Das Jodzinkstärkepapier war schon nach ca. 3 Stunden deutlich gebläut. Erst viele Stunden später zeigte das Metaphenylendiaminpapier eine schwach graugelbliche, der Naphtylamin-Sulfanilsäurestreifen eine schwach röthliche Färbung.

Diese Reactionen entsprachen nicht ganz genau denen der salpetrigen Säure, denn in einem Versuch mit 70procentiger Schwefelsäure (6 ccm), der eine geringe Menge salpetrige Säure (1.3 mg) in Form von Kaliumnitrit zugefügt war, zeigten die überstehenden, mit den nachstehenden Lösungen getränkten Papierstreifen folgendes Verhalten:

1. Metaphenylendiamin wurde nicht graugelb, sondern intensiv rein gelb.

2. Naphtylamin-Sulfanilsäure intensiv roth.

3. Jodzinkstärke blieb völlig farblos, auch nach 24 Stunden.

4. Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodzinkstärke wurde bald intensiv blau. Der aus SO_4 bei Gegenwart von Luft sich entwickelnde Dampf war also nicht salpetrige Säure, weil er aus neutralem Jodzink Jod frei macht, während salpetrige Säure nur auf angesäuertes Jodzink einwirkt. Auch die Färbungen der anderen Papiere waren wie erwähnt, abweichend. Die nunmehr auftauchende Vermuthung, dass die von Richarz auf salpetrige Säure gedeuteten Reactionen durch Dämpfe von Wasserstoffhyperoxyd herrührten, das sich ja aus SO_4 unter dem Einfluss 70procentiger Schwefelsäure reichlich entwickelt, bestätigte sich vollkommen. In der Atmosphäre eine Flasche von 200 ccm Rauminhalt nämlich, die 10 ccm 70procentige Schwefelsäure mit 10 mg Wasserstoffhyperoxyd enthielt, zeigten mit nachstehenden Lösungen getränkte Papierstreifen dieselben Reactionen, wie über einer Lösung von SO_4 in 70procentiger Schwefelsäure.

1. Metaphenylendiamin wurde schwach graugelb.

2. Naphtylamin + Sulfanilsäure röthlich.

3. Naphtylamin allein, röthlich.

4. Titansäure, gelb.

5. Jodzinkstärke, blau.

6. Jodzinkstärke mit etwas Ferrosulfat, blau.

Am raschesten trat allemal die Färbung des Papierstreifens No. 6 (Jodzinkstärke mit etwas Ferrosulfat)¹⁾ ein, dann folgte die Färbung von No. 5, hierauf von No. 4; No. 1, 2 und 3 färbten sich erst nach vielen Stunden.

- Es kann demnach wohl keinem Zweifel unterliegen,
 dass Stickstoff durch SO_4 nicht oxydirt wird,
 dass Wasserstoffhyperoxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur in Spuren flüchtig ist und
 dass die Atmosphäre über einer Mischung von SO_4 und 70procentiger Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd in Dampfform enthält.

Ueber die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds wurden noch einige Versuche gemacht und zwar ebenfalls in geschlossenen Flaschen von 200 ccm Rauminhalt, in welchen sich jedesmal 10 ccm der wasserstoffhyperoxydhaltigen Lösung befanden. Als Reagenspapiere wurden benutzt: 1) Jodzinkstärke-Ferrosulfat, 2) Jodzinkstärke, 3) Titansäure. Waren in 10 ccm Wasser 200 mg Wasserstoffhyperoxyd, so wurde in der Atmosphäre darüber Papier 1 fast augenblicklich, 2 nach $\frac{1}{4}$ Minute, 3 nach 6 Minuten gefärbt. Waren die Papiere trocken, so traten die Reactionen beträchtlich später ein.

¹⁾ Bekanntlich ist die von Schönbein zuerst beobachtete Blaufärbung von Jodzinkstärke auf nachherigen Zusatz von Ferrosulfat (bei neutraler Beschaffenheit der Flüssigkeit) wohl die empfindlichste aller Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd. Ich möchte in Bezug hierauf noch einige Beobachtungen hinzufügen. Wenn die Lösung von Wasserstoffhyperoxyd nicht sehr verdünnt ist, bläut sich Jodzinkstärke auch ohne Zusatz von Ferrosulfat. Dann allerdings erst nach längerer Zeit. Dies ist z. B. der Fall bei einer Lösung, die nur $\frac{1}{10000}$ Wasserstoffhyperoxyd enthält. Enthält die Lösung aber nur $\frac{1}{1000000}$, so tritt Bläuung durch Jodzinkstärke auch nach 24 Stunden nicht ein, sofort aber, sobald noch Ferrosulfat hinzugefügt wird. Es ist hierbei, entgegen mehrfachen Angaben, gleichgiltig, ob das Ferrosulfat bereits durch Stehen an der Luft oxydhaltig geworden ist. Man kann auch, statt Jodzinkstärke- und Ferrosulfatlösung nach einander, etwas von einer vorher bereiteten Mischung beider Reagentien der Wasserstoffhyperoxydlösung zusetzen oder umgekehrt die wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit in diese Mischung eingiessen. Letztere enthält am besten auf je 2 ccm der Jodzinkstärkelösung (deren Bereitung siehe Kubel-Tiemann, 2. Aufl. 1884, S. 140) je 5 Tropfen 1procentiges Ferrosulfat. Ein mit dieser Mischung getränkter Papierstreifen wird, in eine sehr verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd gebracht, sofort gebläut, eignet sich auch, wie oben erwähnt, vortrefflich zum Nachweis von Dämpfen des Wasserstoffhyperoxyds, auch selbst dann, wenn er in getrocknetem Zustande längere Zeit aufbewahrt worden war.

Waren nur 10 mg Wasserstoffhyperoxyd gelöst, so wurden die feuchten Papiere 1, 2, 3 erst nach $\frac{1}{2}$, bezw. 8 und 30 Minuten gefärbt.

Sehr befördert wurde die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds durch Zusatz von Schwefelsäure. Eine Lösung von nur 10 mg Wasserstoffhyperoxyds in 70procentiger Schwefelsäure färbte die darüber befindlichen drei feuchten Papiere schon nach $\frac{1}{2}$, bezw. 8 und 12 Minuten.

War nur 1 mg Wasserstoffhyperoxyd in 10 ccm der 70procentigen Säure gelöst, so erfolgte noch, allerdings erst nach 6 Stunden, Reaction auf Papier 2 (Jodzinkstärke). Dasselbe wurde gelb durch ausgeschiedenes Jod und wurde erst nach Befeuchtung mit Wasser blau; das Papier war über der starken Säure ausgetrocknet und trockenes Jod wirkt bekanntlich auf Stärke nicht ein. Die anderen Papiere gaben keine Reaction¹⁾.

Breslau, im Mai 1889.

299. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Benzaldoxime. III²⁾.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Vor Kurzem habe ich den Nachweis erbracht, dass die Isomerie von α - und β -Benzaldoxim, abweichend von den von Victor Meyer und K. Auwers für die Isomerie der Benzildioxime gemachten Annahmen, auf einer Verschiedenheit der Oximidogruppen beruht. Während nun inzwischen Victor Meyer und K. Auwers in glänzenden Experimentaluntersuchungen³⁾ ihre Ansicht von der Structuridentität der Benzildioxime in jeder Hinsicht bestätigt gefunden haben, ist es mir andererseits möglich, für die Structurverschiedenheit der Benzaldioxime den entscheidenden Beweis beizubringen.

¹⁾ Es wird gewöhnlich aus der Bläuung des Jodzinkstärkepapiers an der Luft auf die Anwesenheit von Ozon geschlossen. Wie jedoch aus den angeführten Beobachtungen hervorgeht, kann eine solche Bläuung auch von Dämpfen von Wasserstoffhyperoxyd herrühren, die ebenfalls Jodzinkstärke bläuen, nicht nur in Anwesenheit von Ferrosulfat, sondern auch in dessen Abwesenheit, in letzterem Falle allerdings erheblich langsamer.

²⁾ Diese Berichte XX, 2766; XXII, 429 und 514.

³⁾ Diese Berichte XXII, 537 und 705.