

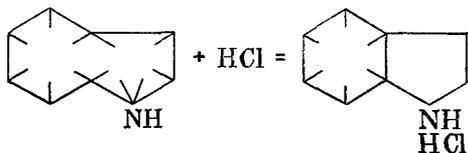
Dass auch die centrischen Formeln vieles unerklärt lassen, liegt auf der Hand. Woher z. B. die merkwürdige Thatsache, dass Indol¹⁾ basischer ist als Pyrrol — oder, dass Pyrrolazofarbstoffe basische Eigenschaften haben?

282. Moritz Traube: Ueber Sulfurylhyperoxyd. (Sulfurylholoxyd).

(Eingegangen am 23. Mai.)

Durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd und Sauerstoff stellte Berthelot²⁾ eine von ihm Ueberschwefelsäure genannte krystallisirte Verbindung S_2O_7 dar. Eine Verbindung von ähnlichem chemischen Verhalten bildet sich nach Berthelot³⁾ bei der Elektrolyse einer nicht zu verdünnten, am Besten 40procentigen Schwefelsäure an der Anode und wurde für identisch mit der erstgenannten Verbindung gehalten. Bereits früher⁴⁾ hatte ich mitgetheilt, dass nach meinen Untersuchungen die letztere Verbindung nicht die Zusammensetzung S_2O_7 hat, sondern ein neuer Körper von der Zusammensetzung SO_4 ist, und dass dieser Körper kein Säureanhydrid, sondern als Sulfurylhyperoxyd (Sulfurylholoxyd) anzusehen ist; ich komme erst jetzt dazu, die analytischen Belege dafür zu geben.

¹⁾ Dass sich Säuren bei Ausschluss von viel Wasser an Indole addiren, liesse sich durch den Uebergang des centrischen Systems in ein gemischtes erklären:



Die Tendenz zur Bildung des hexacentrischen Systems ist aber so stark, dass dasselbe bereits durch die Einwirkung des Wassers (Abscheidung von Indol) restituirt wird. Halogenalkyle, welche sich ja schwieriger wie Mineralsäure addiren, vermögen das hexacentrische System nicht zu erschüttern.

²⁾ Berthelot, Compt. rend. 86, S. 20 u. 277.

³⁾ Berthelot, Compt. rend. 86, S. 71.

⁴⁾ Traube, diese Berichte XXII, 1518.

Den Körper zu isoliren, ist mir bis jetzt nicht gelungen; doch war es möglich, ihn von der 40procentigen Schwefelsäure¹⁾, in der er gelöst ist, zu trennen. Es gelingt dies nicht durch einfache Abstumpfung der Säure mit Baryumcarbonat, da der Körper, wenn die Schwefelsäure abgestumpft ist, sich vollständig zersetzt, theils unter Sauerstoffentwicklung, theils unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Er ist in reinem Wasser nicht existenzfähig.

Dagegen gelingt die Entfernung der Schwefelsäure, ohne dass der Körper zersetzt wird, wenn man die Lösung mit dem 2—4fachen Volumen Wasser verdünnt und frisch dargestelltes phosphorsaures Baryum hinzufügt²⁾. Es bildet sich Baryumsulfat und das Filtrat enthält jene Verbindung in Phosphorsäure gelöst neben gelöstem phosphorsaurem Baryt.

Die Verbindung giebt bekanntlich leicht Sauerstoff ab, indem sie zu Schwefelsäure reducirt wird, und es lässt sich die Zusammensetzung der in Phosphorsäure gelösten Verbindung dadurch ermitteln, dass man in abgemessenen Raumtheilen der Lösung einerseits die Menge des leicht abspaltbaren (activen) Sauerstoffes, andererseits die Menge der durch Reduction entstehenden Schwefelsäure, bezw. des SO₃, feststellt. Die Menge des activen Sauerstoffes wurde bestimmt durch Oxydation von Ferrosulfat und nachherige Titrirung mit Permanganat, die Menge des SO₃ dagegen dadurch, dass man die Lösung mit Salzsäure und Chlorbaryum kochte, wobei sich unter Entwicklung von Chlor schwefelsaures Baryum³⁾ ausschied.

Nachfolgende Tabelle enthält die Resultate:

Activer Sauerstoff gefunden	Schwefelsaures Baryum gefunden	SO ₃	O : SO ₃
9.62 mg	144 mg	49.5 mg	1 : 5.1
35.96 »	520 »	178.5 »	1 : 5.0

¹⁾ Die zu den Versuchen verwendete elektrolysirte 40procentige Schwefelsäure euthielt in 1 ccm bis zu 6 mgr activen Sauerstoff in Form sogenannter »Ueberschwefelsäure«. Wasserstoffhyperoxyd war in der Lösung nie vorhanden.

²⁾ Der phosphorsaure Baryt wurde dargestellt durch Sättigung von Phosphorsäure mit Baryumcarbonat. Durch Fällung von Natriumphosphat mit Baryumchlorid oder -Nitrat dargestellt, hält er hartnäckig etwas von den gelösten Baryumsalzen zurück und veranlasst im ersteren Falle eine theilweise Zersetzung der Ueberschwefelsäure unter Chlorentwicklung oder stört im letzteren Falle durch seinen Salpetersäuregehalt die Bestimmung des activen Sauerstoffes mittelst Ferrosulfat.

³⁾ Der Niederschlag von Baryumsulfat enthielt selbst nach sorgfältigem Auswaschen mit salzsaurem Wasser noch Baryumphosphat. Er wurde deshalb mit Natriumcarbonat geschmolzen und in der Schmelze nochmals die Schwefelsäure sowohl, als auch das Baryum bestimmt.

Aus diesem Verhältniss seiner Zerfallsproducte (1 : 5) ergibt sich, dass der Körper auf 16 Theile activen Sauerstoffs 80 Theile SO_3 enthält, also SO_4 oder S_2O_8 oder eine sich hiervon ableitende Säure ist.

Es war noch festzustellen, ob die Verbindung eine Säure oder, wie Mendelejeff¹⁾ vermuthete, indifferent ist.

Zu diesem Zweck wurde elektrolysirte SO_4 haltige Schwefelsäure mit 1 bis 2 Volumen Wasser verdünnt und bei -10^0 mit verdünntem Alkali gesättigt. Hierbei wurde SO_4 wenig oder gar nicht zersetzt²⁾, — ein Beweis dafür, dass es nicht nur in Schwefelsäure und Phosphorsäure, sondern auch bei Gegenwart von Alkalisulfaten existenzfähig ist. Kocht man nun die neutralisirte Lösung — am Besten bei Anwesenheit von 1 Meter (dünnem) Platindraht — ungefähr eine halbe Stunde lang, bis ein Tröpfchen mit Jodzinkstärke keine Bläuung mehr giebt, der active Sauerstoff mithin völlig ausgetrieben ist, so wird die Lösung intensiv sauer.

Hieraus folgt, dass der fragliche Körper keine Säure sein kann, da er sonst bei der Sättigung das Salz K_2SO_5 hätte bilden und dieses beim Kochen unter Abgabe von Sauerstoff in neutrales Kaliumsulfat hätte übergehen müssen. Quantitative Bestimmungen bestätigten diese Schlussfolgerung. Es wurde das Verhältniss des in der neutralisirten Lösung vor dem Kochen vorhandenen disponiblen Sauerstoffs zu der durch das Kochen entstandenen freien Schwefelsäure festgestellt. Die Menge der letzteren wurde durch Titration mit Kali- oder Natronlauge (als Indicator diente Rosolsäure, die durch SO_4 kaum angegriffen wird), der active Sauerstoff aber nach zwei Methoden ermittelt; erstens, wie oben, mit Eisenlösung und Permanganat, zweitens wurde die aus Jodkalium in Freiheit gesetzte Jodmenge durch Natriumthiosulfat bestimmt.

Activer Sauerstoff (ferrometrisch)	Activer Sauerstoff (jodometrisch)	SO_3 (acidimetrisch)	O (jodometrisch bestimmt) : SO_3
8.40 mg	7.28 mg	36.4 mg	1 : 5.00
6.06 »	5.04 »	23.0 »	1 : 4.56
16.20 »	12.00 »	56.2 »	1 : 4.70
27.15 »	21.28 »	110.0 »	1 : 5.10
32.00 »	24.00 »	117.0 »	1 : 4.89

Mittel 1 : 4.85

¹⁾ Mendelejeff, diese Berichte XV, 242.

²⁾ Auch bei der Abstumpfung der Schwefelsäure mit Magnesia blieb SO_4 unzersetzt, nicht völlig unzersetzt bei Abstumpfung mit Zinkoxyd.

Man sieht, dass die Menge des acidimetrisch bestimmten SO_3 sich zu derjenigen des jodometrisch ermittelten activen Sauerstoffs nahezu wie 5 : 1 verhielt, während bei der Bestimmung mit Eisenlösung stets ein beträchtlich grösserer Gehalt an disponiblen Sauerstoff gefunden wurde, das Verhältniss von SO_3 zu activem Sauerstoff hiernach also kleiner sich ergab wie 5 : 1.

Dies lag an folgenden Ursachen:

Um die grosse Menge Schwefelsäure, in der der Körper SO_4 gelöst ist, zu neutralisiren, war eine grosse Menge Kalihydrat nöthig; und da das letztere fast immer kohlen säurehaltig ist, so erhält man schliesslich bei der Neutralisation in der Kälte neben schwefelsaurem Kalium noch neutral reagirendes Kaliumbicarbonat in nicht unerheblicher Menge.

Wurde nun die so neutralisirte Flüssigkeit erhitzt, so wurde ein Theil der aus SO_4 entstehenden Schwefelsäure durch das Bicarbonat gebunden und die Menge der freien Säure demgemäss verringert.

Andererseits wurde bei der jodometrischen Bestimmung des activen Sauerstoffs (in der neutralisirten Flüssigkeit) durch das Alkali-bicarbonat eine äquivalente Menge Jod gebunden und demgemäss weniger activer Sauerstoff gefunden.

Diese beiden durch das Bicarbonat verursachten Fehler compensiren sich mithin, so dass das Verhältniss von activem Sauerstoff zu SO_3 durch die beiden Bestimmungen richtig festgestellt werden konnte ¹⁾.

Die allemal mit angesäuerter Lösung ausgeführte fehlerfreie Bestimmung des activen Sauerstoffs mittelst Ferrosulfat konnte zur Vergleichung mit den für SO_3 gefundenen Werthen direct nicht benutzt werden. Eine solche Vergleichung war aber dann möglich, wenn der durch das Bicarbonat verursachte Fehler in der SO_3 -Bestimmung in folgender Weise eliminirt wurde: Aus der Differenz nämlich zwischen der Bestimmung des activen Sauerstoffs mittelst Ferrosulfat einerseits und Jodkalium andererseits ergibt sich, wieviel Sauerstoff auf letzterem Wege zu wenig gefunden wurde in Folge der Anwesenheit des Bicarbonats. Durch dieses Bicarbonat wurde aber auch eine äquivalente, d. h. fünffache Menge SO_3 der acidimetrischen Bestimmung

¹⁾ Die jodometrische Bestimmung des activen Sauerstoffs gab nur dann die in der Tabelle angegebenen, zu niedrigen Werthe, wenn die mit Alkali neutralisirte Lösung direct zur Analyse verwandt wurde. Setzte man aber der neutralisirten Lösung behufs Zerstörung des Bicarbonats einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzu, so gab auch die jodometrische Analyse richtige Werthe, die mit den durch Ferrosulfat gefundenen genau übereinstimmten. Aber nur jene niedrigen Werthe waren mit den Schwefelsäureanhydridbestimmungen, wie erwähnt, vergleichbar.

entzogen. Addirt man also diese Menge (z. B. in Analyse 1 der nachfolgenden Tabelle 5×1.12 mg) der gefundenen Menge SO_3 hinzu, so ist dessen wirklicher Werth ermittelt und es ergibt sich nunmehr auch hier das Verhältniss des activen Sauerstoffs (durch Eisenlösung bestimmt) zu SO_3 fast genau wie 1 : 5, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, die dieselben analytischen Daten enthält, wie die vorangehende Tabelle, nur in anderer Weise verwerthet.

	Activer Sauerstoff durch Ferro-sulfat bestimmt	Activer Sauerstoff jodo-metrisch bestimmt	Activer Sauerstoff der jodometr. Bestimmung durch Bicarbonat entzogen	SO_3 der acidi-metr. Bestimmung durch Bi-carbonat entzogen	SO_3 acidi-metrisch gefunden	SO_3 Gesamt-menge	O (ferro-metrisch) : SO_3
1.	8.4 mg	7.28 mg	1.12 mg	5.6 mg	36.4 mg	42.0 mg	1 : 5.0
2.	6.06 »	5.04 »	1.02 »	5.1 »	23.0 »	28.1 »	1 : 4.6
3.	16.20 »	12.00 »	4.20 »	21.0 »	56.2 »	77.2 »	1 : 4.8
4.	27.16 »	21.28 »	5.88 »	29.4 »	110.0 »	139.4 »	1 : 5.1
5.	32.00 »	24.00 »	8.00 »	40.0 »	117.0 »	157.0 »	1 : 4.9

Es wurde noch der Versuch gemacht, die störende Bildung von Bicarbonat bei der Abstumpfung der electrolysirten SO_4 haltigen Schwefelsäure möglichst zu vermeiden. Man sättigte 6 oder 10 ccm solcher Säure (die in 1 ccm 6 mg activen Sauerstoff in Form von SO_4 enthielt), ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, durch sehr allmählichen Zusatz 33.3 procentiger Natronlauge bei -15^0 1). Es entstand ein Krystallbrei, dem man zuletzt nach der Neutralisation einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zusetzte. Der saure Krystallbrei wurde in dem einen Falle mit kohlenäurefreiem Wasser auf 100 ccm verdünnt, im zweiten Falle zunächst im Exsiccator getrocknet 2) und dann erst auf 100 ccm verdünnt.

In den so erhaltenen kohlenäurefreien Lösungen wurde bestimmt: 1) Der Gehalt an aktivem Sauerstoff mittelst Eisenoxydlösung, 2) Die Acidität vor, 3) Die Acidität nach dem Kochen.

1) Bei der Sättigung mit so concentrirter Natronlauge wurden ca. 12 bis 20 pCt. des ursprünglich vorhandenen SO_4 zerstört.

2) In der getrockneten Masse ist SO_4 ziemlich beständig. Nach 48 Tagen sind noch 72 pCt. der ursprünglichen Menge vorhanden. Diesen Körper aus der Krystallmasse mittelst Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Paraldehyd oder Aether zu extrahiren gelang nicht; ihn durch Sublimation von den Sulfaten zu trennen, wurde noch nicht versucht.

Die Differenz der beiden, mit kohlenstofffreiem Kali ausgeführten Aciditäts-Bestimmungen ergab die Menge der durch Kochen entstandenen Säure bezw. des SO_3 in nachstehender Tabelle.

Activer Sauerstoff mit Eisensulfat bestimmt	SO_3	O : SO_3
22.54 mg	96.3 mg	1 : 4.3
23.90 »	108.6 »	1 : 4.5

Also auch hier, wo die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch Ferrosulfat mit der SO_3 -Bestimmung direct verglichen werden konnte, ergibt sich das Verhältniss beider Zerfallproducte nahezu wie 1 : 5. Es liegt also zweifellos ein indifferenten Körper von der Zusammensetzung SO_4 vor ¹⁾, der kein Alkali aufzunehmen vermag und beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von 1 Atom Sauerstoff 1 Molekül Schwefelsäure bildet:



Zur Verdoppelung der Formel ist kein Grund vorhanden.

In einer früheren Abhandlung ²⁾ glaube ich nachgewiesen zu haben, dass SO_4 zu den Körpern vom Typus des Wasserstoff-superoxyds gehört:

Es ist demgemäss als Sulfurylhyperoxyd (Sulfurylholoxyd) $\text{SO}_2(\text{O}_2)$, also als Schwefelsäureanhydrid aufzufassen, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Sauerstoff ($-\text{O}-\text{O}-$) oder (nach meiner Auffassung) durch ein zweiwerthiges Sauerstoffmolecül $\overset{\text{II.}}{\boxed{\text{O}=\text{O}}}$ ersetzt ist ³⁾. Es reiht sich an die von Brodie entdeckten Hyperoxyde organischer Säureradiale an.

¹⁾ Man könnte noch annehmen wollen, dass in der mit Alkali neutralisirten Lösung das Salz einer von S_2O_8 sich ableitenden Säure $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_9$ enthalten sei. Allerdings würde ein solches Salz beim Kochen unter Sauerstoffabgabe ebenfalls freie Schwefelsäure bilden müssen: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}$. Nach dieser Gleichung hätte aber das Verhältniss des aus der freien Säure berechneten Schwefelsäureanhydrids zum activen Sauerstoff sich = 2.5 : 1 ergeben müssen, während es allemal = 5 : 1 gefunden wurde.

²⁾ Traube, diese Berichte XXII, 1523.

³⁾ Traube, diese Berichte XIX, 1112 und 1115. Auf die von mir vertretene Ansicht, dass H_2O_2 und die ihm gleich constituirten Körper nicht Hyperoxyde, sondern Sauerstoffmolekülverbindungen sind, komme ich in einer späteren Abhandlung zurück.

Auch lässt es sich als Wasserstoffhyperoxyd (= Holoxyd) auffassen, in welchem 2 Wasserstoffatome durch SO_2 vertreten sind.

Die Eingangs erwähnte Verbindung Berthelot's S_2O_7 dürfte als eine moleculare Verbindung von SO_3 mit SO_4 anzusehen sein. Nach Berthelot zersetzt sie sich mit Wasser vollständig unter Entwicklung von Sauerstoff, in nicht zu verdünnter Schwefelsäure dagegen löst sie sich ohne Abgabe von Sauerstoff. Vermuthlich zerfällt sie in letzterem Falle unter Aufnahme von Wasser in Schwefelsäure und Sulfurylhyperoxyd ($\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_4$), sodass eine solche Lösung in der That identisch wäre mit der durch Electrolyse dargestellten Lösung von SO_4 in nicht zu verdünnter Schwefelsäure.

Meinem früheren Assistenten Herrn St. Krafczynski spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei den vorstehenden, bereits vor $2\frac{1}{2}$ Jahren beendeten Versuchen meinen besten Dank aus.

Breslau, im Mai 1891.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juni 1891, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.