

ratur bereits vorhandenen Angaben über die Reduction einiger substituirtter Zimmtsäuren und über die Reduction der Phenylpropionsäure zu Zimmtsäure¹⁾ bis nach eingehender Revision dieser Beobachtungen mit Vorsicht aufgenommen werden.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

11. Moritz Traube: Ueber die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Berthelot²⁾ und Hugh Marshal³⁾ haben nunmehr nachgewiesen, dass es in der That eine Ueberschwefelsäure, $H_2S_2O_8$, giebt. Beide Forscher hielten sich hierdurch auch für berechtigt, die von mir nachgewiesene Existenz der Verbindung SO_4 ⁴⁾ ohne Nachprüfung meiner Versuche in Abrede zu stellen. Ich hielt deshalb eine Wiederholung meiner Versuche für erforderlich, die, da ich gegenwärtig im Laboratorium zu arbeiten verhindert bin, Herr W. Traube zu übernehmen die Freundlichkeit hatte. Die früheren Ergebnisse wurden völlig bestätigt.

Die Lösung des in Rede stehenden Körpers in Phosphorsäure wurde, wie früher, dadurch erhalten, dass man die elektrolysirte 70procentige Schwefelsäure mit überschüssigem Baryumphosphat behandelte. Sein activer Sauerstoff, d. h. derjenige, welcher Ferrosulfat oxydirt, wurde mit einer Lösung dieses Salzes titirt. Der Niederschlag von Baryumsulfat, den man durch Kochen der phosphorsauren Lösung mit Salzsäure⁵⁾ und Chlorbaryum erhielt, wurde zur Entfernung des mit niedergerissenen Baryumphosphats in einigen Fällen mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, in anderen in der Kälte mit verdünnter Sodalösung und dann erst mit Salzsäure behandelt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1181.

²⁾ Berthelot, Compt. rend. 112, 1481.

³⁾ Hugh Marshal, Chem. Soc. 1891, 771.

⁴⁾ M. Traube, diese Berichte XXIV, 1764 (1891).

⁵⁾ Das Kochen mit Salzsäure wurde, wie ich schon in der vorigen Abhandlung angab, so lange fortgesetzt, bis die Chlorentwicklung aufhörte und eine Tüpfelprobe Jodzinkstärke nicht mehr bläute, (was ich, da es Marshal entgangen zu sein scheint, hier nochmals hervorhebe.)

Wasserstoffsuperoxyd war, wenn die elektrolysirte Säure frisch zur Analyse verwendet wurde, nicht vorhanden, oder wurde, wenn es sich nach mehrtägigem Stehen in geringer Menge gebildet hatte, wie schon früher, durch die erforderliche Menge Permanganat vor der Bestimmung des activen Sauerstoffs zerstört.

Die Analysen von drei verschiedenen phosphorsauren Lösungen des Körpers ergaben folgende Resultate:

| Activer Sauerstoff gefunden | | Baryumsulfat gefunden | SO ₃ gefunden | O : SO ₃ |
|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------|
| 1.) | 14.5 mgr } 15.2 » } 15.3 » } | 226 mg | 77.5 mg | 1 : 5.1 |
| Mittelwerth 15.0 mg | | | | |
| 2.) | 18.5 mgr } 17.5 » } 17.9 » } | | | |
| Mittelwerth 18.1 mg | | | | |
| 3.) | 15.7 15.7 | 235.3 » 233 » | 80.64 » 80 » | 1 : 5.1 1 : 5.1 |

Sechs Gewichtstheile der Schwefelverbindung gaben also unter Abgabe von einem Gewichtstheile Sauerstoff 5 Gewichtstheile SO₃.

Es existirt demnach zweifellos ausser der Ueberschwefelsäure H₂S₂O₈ noch eine sauerstoffreichere Schwefelverbindung SO₄ mit oder ohne die Bestandtheile des Wassers.

Letztere wird aus der elektrolysirten Schwefelsäure durch Baryumphosphat, erstere (die Ueberschwefelsäure) durch Sättigung mit starken Basen, Alkalien oder Baryt, (Berthelot) dargestellt. Es ist überraschend und konnte wohl kaum vorausgesehen werden, dass aus ein- und derselben Lösung bei anscheinend kaum differirender Behandlung zwei verschiedene Körper erhalten werden.

Es ist kaum zweifelhaft, dass in der elektrolysirten Schwefelsäure nicht Ueberschwefelsäure, sondern der Körper SO₄ präexistirt. Denn man kann nicht annehmen, dass eine so indifferente Substanz, wie Baryumphosphat eine Spaltung der Ueberschwefelsäure in SO₄ und H₂SO₄ sollte bewirken können. Dagegen ist es leicht begreiflich, dass sich bei Sättigung der elektrolysirten Schwefelsäure mit starken Basen unter deren Einfluss SO₄ mit H₂SO₄ zu Ueberschwefelsäure vereinigt.

In meiner früheren Arbeit war ich durch Versuche mit der durch Alkali neutralisirten elektrolysirten Schwefelsäure zu der Schlussfolgerung gelangt, dass SO₄ indifferent ist. Ich war dabei von der

selbstverständlich erscheinenden Voraussetzung ausgegangen, dass auch die neutralisirte Lösung SO_4 enthält. Wie aber bereits erwähnt, bildet sich bei der Sättigung elektrolysirter Schwefelsäure mit Alkali ein überschwefelsaures Salz.

Die Frage, ob SO_4 indifferent ist, muss demnach durch neue Versuche entschieden werden¹⁾.

Auf Grund von Versuchen²⁾ habe ich SO_4 — was nunmehr auch für die Ueberschwefelsäure gilt — den Verbindungen vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds, den Holoxyden³⁾ angereicht, weil es erstens sehr leicht Wasserstoffhyperoxyd bildet, zweitens, wie dieses selbst, mit den Hyperoxyden des Bleies, Mangans und Silbers bei Gegenwart von Säuren Sauerstoff entwickelt, drittens auch in Berührung mit Platin, ebenfalls bei Gegenwart von Säuren, sich unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt.

Berthelot und Marshal schreiben dagegen der Ueberschwefelsäure dieselbe Constitution zu, wie der Uebermangansäure und Ueberchlorsäure, obgleich diese letzteren jene für die Holoxyde charakteristischen Reactionen nicht zeigen, Uebermangansäure sogar Wasserstoffhyperoxyd energisch zerstört, und Marshal selbst gefunden hat, dass überschwefelsaures Kalium nicht isomorph ist mit überchlorsaurem Kalium.⁴⁾

Berlin, im Januar 1892.

12. F. Mylius und F. Foerster. Ueber die Beurtheilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Das Referat über unsere Arbeit: Ueber die Beurtheilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser (diese Berichte XXIV, 893 Ref.) bedarf folgender Ergänzung:

¹⁾ Vorläufige Versuche mit der phosphorsauren Lösung des Körpers scheinen seine indifferente Natur zu bestätigen.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1518.

³⁾ Wie die Ueberschwefelsäure beweist, muss ein Holoxyd nicht nothwendig indifferent, sondern kann auch sauer sein: das Charakteristische für die Holoxyde ist lediglich der Gehalt an zwei in eigenthümlicher, von mir mehrfach erörterter Weise gebundenen Sauerstoffatomen.

⁴⁾ In einer persönlich gehaltenen, rein theoretischen, »vorläufigen Mittheilung« meint Carnegie (Chem. News. 64, 150), der in Rede stehende