

Alkohol vom Schmp. 110°. In Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwerer löslich.

$C_{16}H_{14}ON_2Cl_2$ . Ber. C 59.81, H 4.36, N 8.72, Cl 22.12.  
Gef. » 60.01, » 4.58, » 9.00, » 22.39.

**187. Adolf Baeyer und Victor Villiger:  
Ueber die Sulfomonopersäure (Caro'sche Säure).**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München].

(Eingegangen am 23. März 1901.)

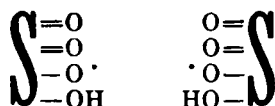
**Experimentelles.**

Zur Darstellung der Caro'schen Säure können 3 Methoden benutzt werden:

1. Behandlung eines Persulfates mit concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup>.
2. Elektrolyse einer ziemlich concentrirten Schwefelsäure<sup>2)</sup>.
3. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Hydroperoxyd<sup>3)</sup>.

Bei der dritten Methode bleibt immer viel Hydroperoxyd unzer-  
setzt, wir haben uns daher nicht weiter mit derselben beschäftigt.

Den Ausgangspunkt für die beiden ersten Methoden bildet die Peroxydschwefelsäure (Ueberschwefelsäure). Dieselbe entsteht bei der Elektrolyse eines Sulfats oder einer mässig concentrirten Schwefelsäure als primäres Product an der Anode und zwar, wie man jetzt allgemein annimmt, durch Zusammentritt zweier Schwefelsäureionen:



Der früher auffallende Umstand, dass sich bei Gegenwart von Schwefelsäure an der Anode ein Derivat des Hydroperoxydes bildet, während das freie Hydroperoxyd daselbst nie entsteht, erklärt sich leicht durch das Verhalten des Hydroperoxyds und der Peroxydschwefelsäure gegenüber Oxydationsmitteln. Das Hydroperoxyd wird von dem an der Anode entwickelten Sauerstoff oxydirt, während die Peroxydschwefelsäure gegen Oxydationsmittel auffallend beständig ist.

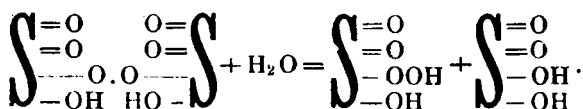
Das primäre Product der Elektrolyse — die Peroxydschwefelsäure — wird durch Berührung mit concentrirter oder mässig concen-

<sup>1)</sup> Caro, Zeitschr. für angew. Chemie 1898, 845.

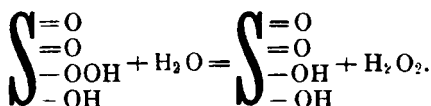
<sup>2)</sup> D. R.-P. der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik 110249 [1898].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 124 [1900].

trierter Schwefelsäure hydrolysirt, indem es in Caro'sche Säure und Schwefelsäure zerfällt:



Die Caro'sche Säure zerfällt endlich in Berührung mit freier Schwefelsäure durch weitere Hydrolyse in Schwefelsäure und Hydroperoxyd:



Da wir diese Vorgänge quantitativ verfolgen wollten, haben wir zunächst Methoden ausgearbeitet, um die drei in Betracht kommenden Substanzen Peroxydschwefelsäure, Sulfomonopersäure und Hydroperoxyd neben einander zu bestimmen. Hydroperoxyd lässt sich neben Ueberschwefelsäure und Caro'scher Säure nach der gewöhnlichen Methode mit Kaliumpermanganat bestimmen. Die Anwesenheit der Caro'schen Säure verhindert die Anwendung dieser Methode bei hinreichender Verdünnung nicht, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben. Die Titrirung der Caro'schen Säure neben Ueberschwefelsäure wird dadurch ermöglicht, dass Erstere aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung das Jod ausserordentlich viel schneller ausscheidet als Letztere. Die Ueberschwefelsäure oxydirt Jodwasserstoff sogar noch langsamer als Hydroperoxyd. Titirt man daher eine hinreichend verdünnte und mit Jodkalium versetzte Lösung der beiden Säuren mit Thiosulfat, so wird ein Punkt erreicht, wo die Lösung entfärbt ist, aber nach kurzer Zeit tritt wieder Bläuung ein, welche nun von der Wirkung der Ueberschwefelsäure herrührt und erst nach 12–24 Stunden beendet ist. Mathematisch genau ist das Verfahren natürlich nicht, es liefert aber, wie wir uns durch Controllversuche überzeugt haben, hinreichend genaue Resultate. Bei den Nachtitrationen wurde übrigens immer ein blinder Versuch angestellt und das dabeierhaltene Jod abgezogen.

Auf einen Gehalt an Hydroperoxyd wurde mit Titanschwefelsäure geprüft, welche von den beiden Säuren nicht gelb gefärbt wird. Wenn die Reaction negativ ausfiel, unterblieb die quantitative Bestimmung des Hydroperoxyds mit Permanganat. Zu bemerken ist, dass bei sehr verdünnten Lösungen die Wirkung des Permanganats auf Hydroperoxyd anfangs keine momentane ist.

Wir geben nun im Folgenden zunächst die Resultate der Analyse der Caro'schen Säure und lassen darauf Untersuchungen über das Verhalten der Ueberschwefelsäure und der Caro'schen Säure gegen

Wasser und gegen Schwefelsäure folgen. Den Schluss bildet eine quantitative Untersuchung über das Verhalten der elektrolysirten Schwefelsäure.

### Die Zusammensetzung der Caro'schen Säure.

Es ist uns nicht gelungen, die Caro'sche Säure in freiem Zustande oder in Form eines Salzes zu isoliren, und wir mussten uns daher auf die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Schwefelsäure und activem Sauerstoff beschränken. Der zunächstliegende Gedanke ist der, durch Zusatz von Barythydrat die Schwefelsäure zu beseitigen. Wir machten dabei aber dieselbe Erfahrung wie Traube<sup>1)</sup> bei der Untersuchung seines Sulfurylhoxys, welches, wie unten auseinandergesetzt werden wird, nichts anderes als Caro'sche Säure war, dass nämlich diese Säure von Barythydrat momentan zerstört wird. Wir bedienten uns daher des Kunstgriffes, mittels dessen es Traube gelang, das Sulfurylhoxyd zu analysiren, und entfernten die Schwefelsäure durch Zusatz von Baryumphosphat.

10 g Kaliumpersulfat wurden mit 20 g concentrirter Schwefelsäure verrieben und eine Stunde stehen gelassen. Obgleich sich bei der weiteren Untersuchung ergab, dass ein Theil der Ueberschwefelsäure noch nicht umgewandelt war, liessen wir die Einwirkung doch nicht länger dauern, weil das Persulfat bei längerer Berührung mit der concentrirten Schwefelsäure eine von Sauerstoff- und Ozon-Entwicklung begleitete Zersetzung erfährt. Die Mischung wurde dann auf Eis gegossen und mit einer Lösung von Monobaryumphosphat versetzt, die durch Zusatz von Phosphorsäure zu der berechneten Menge von heissem, concentrirtem Barytwasser bereitet war. Die etwas Baryt enthaltende Flüssigkeit wurde darauf durch ein Thonfilter von dem Baryumsulfat abgesaugt und solange im Vacuum mit einem Luftstrom behandelt, bis der Geruch nach Ozon und Chlorkalk vollständig verschwunden war. Die so erhaltene, etwa 1½ L betragende Lösung von Caro'scher Säure ist ausserordentlich beständig, da sie nach Monate langem Stehen nur Spuren von Baryumsulfat absetzte. Sie nimmt aber schon nach wenigen Tagen den Chlorkalkgeruch wieder an. Hydroperoxyd war in der zur Analyse verwendeten Flüssigkeit nicht nachweisbar. Bei der Titration mit angesäuerter Jodkaliumlösung stellte sich heraus, dass etwa 16 pCt. von unveränderter Ueberschwefelsäure noch vorhanden waren, ein Resultat, welches auch durch die Schwefelsäurebestimmung bestätigt wurde. Die Letztere wurde so ausgeführt, dass die mit angesäuerter Jodkaliumlösung versetzte Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen und dann mit Chlorbaryum gefällt wurde. Der durch Baryumphosphat verunreinigte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1518 [1889]; 24, 1764 [1891]; 25, 95 [1892].

Niederschlag wurde, wie schon Traube es gethan hat, durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, und die Schwefelsäure dann in gewöhnlicher Weise bestimmt.

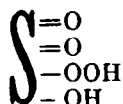
Titration. 100 ccm der Lösung brauchten bei sofortiger Titration 27.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung, nach 24-stündigem Stehen unter Abzug des Resultates eines blinden Versuches weitere 5.35 ccm. Zwei Versuche gaben ein ganz übereinstimmendes Resultat.

Schwefelsäurebestimmung. 200 ccm der Lösung gaben 0.8972 g  $\text{BaSO}_4$ , bei einem zweiten Versuch 0.8940 g.

Macht man die Voraussetzung, dass bei der sofortigen Titration nur die Caro'sche Säure in Wirksamkeit tritt und das Verhältniss des activen Sauerstoffs zur Schwefelsäure daher 1:1 ist, während bei der Nachtitration dieses Verhältniss der Zusammensetzung der Ueberschwefelsäure entsprechend 1:2 ist, so berechnet sich dieses Verhältniss nach den Ergebnissen der Titration wie folgt:

$$\text{O}:\text{SO}_3. \text{ Ber. } 1:1.161. \text{ Gef. } 1:1.158, 1:1.154.$$

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist die Uebereinstimmung eine so vollkommene, dass die Zusammensetzung der Caro'schen Säure daraus mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Die Formel



fordert nämlich ein Verhältniss von  $\text{O}:\text{SO}_3 = 1:1$ .

Traube hat ähnliche Resultate mit einer elektrolysirten Schwefelsäure erhalten, die in vollständiger Uebereinstimmung mit einer ganzen Reihe von Bestimmungen stehen, die wir ausserdem ausgeführt haben. Es geht daraus ferner hervor, dass das Product der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die von Traube zu diesen Versuchen benutzte elektrolysirte Schwefelsäure.

Verhalten einer Lösung der reinen Peroxydschwefelsäure.

Zu diesen Versuchen diente die Lösung der Peroxydschwefelsäure, welche durch Ausfällen des Baryums aus einer Lösung des nach Hugh Marshall<sup>1)</sup> bereiteten Baryumpersulfats dargestellt war.

20 g Baryumpersulfat wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure so genau wie möglich von Baryum befreit, die Flüssigkeit nach dem Filtriren auf  $\frac{1}{2}$  L verdünnt und in der vorher angegebenen Weise unter Anwendung von je 10 ccm titirt. Die in den beiden letzten Columnen der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen bedeuten Procente des gesammten gefundenen Gehaltes an activem Sauerstoff. Hydroperoxyd war während der Dauer der Ver-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 59, 771 [1891].

suchsreihe nicht nachweisbar. Freie Schwefelsäure war vom zweiten Tag an bemerkbar.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als $\text{SO}_5\text{H}_2$	O als $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$
0	0.20 ccm	18.80 ccm	1.05 pCt	98.95 pCt.
1	0.25 »	18.85 »	1.31 »	98.69 »
2	0.50 »	18.50 »	2.63 »	97.37 »
3	0.55 »	18.50 »	2.89 »	97.11 »
4	0.65 »	18.40 »	3.41 »	96.59 »
5	0.75 »	18.25 »	3.95 »	96.05 »
8	1.15 »	17.60 »	6.13 »	93.87 »

Man sieht hieraus, dass eine reine Lösung der Säure zwar sehr beständig ist, aber allmählich in Caro'sche Säure und Schwefelsäure zerfällt.

Reines kristallisiertes Baryumpersulfat ist, wie schon Marshall angegeben hat, nicht beständig und verwandelt sich nach unseren Beobachtungen unter Sauerstoffentwicklung in einigen Wochen in einen Brei, der Baryumsulfat und reichliche Mengen von Caro'scher Säure enthält. Diese Säure verschwindet schliesslich auch, und es hinterbleibt neben Baryumsulfat nur noch Schwefelsäure und Hydroperoxyd.

Verhalten der Lösungen der Caro'schen Säure und der Peroxydschwefelsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Die Caro'sche Säure ist bei Gegenwart von 8-procentiger Schwefelsäure ebenso beständig wie bei Gegenwart von Phosphorsäure; zu dem folgenden Versuch wurden 10 g reines Baryumpersulfat mit 40 g concentrirter Schwefelsäure verrieben, nach einer halben Stunde auf Eis gegossen, auf  $\frac{1}{2}$  L verdünnt und je 20 ccm der Lösung in der mehrfach angegebenen Weise titirt. Hydroperoxyd war in der Flüssigkeit anfänglich nicht vorhanden, nach 7 Tagen mittels Titanschwefelsäure eben nachweisbar.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als $\text{SO}_5\text{H}_2$	O als $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$
0	16.80 ccm	2.5 ccm	87.05 pCt.	12.95 pCt.
7	16.95 »	2.1 »	88.98 »	11.02 »

Eine Lösung von Peroxydschwefelsäure in 40-procentiger Schwefelsäure verwandelt sich beim Stehen schon in wenigen Tagen fast vollständig in Caro'sche Säure. Die unten aufgeführte Tabelle bestätigt demnach die Richtigkeit des in dem D. R.-P. No. 110249 angegebenen Verfahrens zur Darstellung dieser Säure.

10 g Baryumpersulfat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 43.5-procentiger Schwefelsäure auf  $\frac{1}{2}$  L aufgefüllt.

Von dieser Lösung, die 40 pCt. Schwefelsäure enthält, wurden je 20 ccm in der angegebenen Weise titirt. Die ursprüngliche Lösung war frei von Hydroperoxyd; nach 7 Tagen brauchten 20 ccm der Flüssigkeit 1.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*-Permanganat. In der Tabelle ist keine Rücksicht auf das Hydroperoxyd genommen, sodass die Peroxydschwefelsäure nach 7 Tagen wahrscheinlich vollständig verschwunden war.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als $\text{SO}_5\text{H}_2$	O als $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$
0	0.60 ccm	19.95 ccm	2.92 pCt.	97.03 pCt.
1	14.85 »	5.15 »	74.25 »	25.75 »
2	17.95 »	1.70 »	91.34 »	8.66 »
3	18.50 »	0.85 »	95.61 »	4.39 »
4	18.60 »	0.75 »	96.12 »	3.88 »
7	18.15 »	0.90 »	95.28 »	4.72 »

#### Verhalten der elektrolysirten Schwefelsäure.

Unsere Versuche haben die neueren Angaben bestätigt, dass sich bei der Elektrolyse mässig verdünnter Schwefelsäure znnächst nur Peroxydschwefelsäure bildet, welche dann unter dem Einfluss der Schwefelsäure in Caro'sche Säure übergeht. Letztere Säure zerfällt schliesslich in Schwefelsäure und Hydroperoxyd. Ist die Säure concentrirter, so geht die Umwandlung in die Caro'sche Säure schon während der Elektrolyse vor sich, und ebenso findet die Spaltung der Letzteren in Schwefelsäure und Hydroperoxyd in kurzer Zeit statt. Bei Anwendung verdünnterer Säure, z. B. 20-procentiger, ist die Bildung der Persäuren, wie schon früher beobachtet worden ist<sup>1)</sup>, nur eine geringe.

Die Elektrolyse der zu den Versuchen verwendeten Schwefelsäuren verschiedener Concentration wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen; als Anode diente ein dünner Platindraht, als Kathode ein Platinblech; beide waren durch eine Thonzelle getrennt. Die Stromdichte betrug 2–2.5 Ampères. Das Verhältniss  $\text{SO}_5\text{H}_2:\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$  wurde sofort nach der Elektrolyse und ausserdem nach 12-stündigem Stehen der Flüssigkeiten nach der erwähnten Methode bestimmt. Hydroperoxyd war nur bei dem Versuch mit 55-procentiger Schwefelsäure nach 12-stündigem Stehen in quantitativ bestimmbarer Menge vorhanden. 5 ccm der Lösung brauchten 2.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*-Permanganatlösung, entsprechend 10.12 pCt. des gesammten, jodometrisch ermittelten Sauerstoffes. In der Tabelle ist der Gehalt an Hydroperoxyd nicht berücksichtigt.

<sup>1)</sup> Elbs u. Schönherr, Ztschr. f. Elektrochemie 1, 417, 468; 2, 245 [1895].

Concentration der Schwefelsäure	Dauer der Elektrolyse	Bestimmung nach	Zur Titration wurden ver- wendet	I. Titration	II. Titration	O als $\text{SO}_3\text{H}_2$	O als $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$
55 pCt.	$\frac{1}{2}$ Std.	0 Stdn.	5 ccm	19.45 ccm	5.70 ccm	77.34 pCt.	22.66 pCt.
		12 »	5 »	21.95 »	2.25 »	90.62 »	9.38 »
40 »	1 »	0 »	5 »	7.00 »	33.30 »	17.37 »	82.63 »
		12 »	5 »	33.40 »	6.45 »	83.81 »	16.19 »
20 »	1 »	0 »	10 »	0.55 »	2.90 »	15.94 »	84.06 »
		12 »	10 »	0.75 »	2.50 »	23.08 »	76.92 »

## Geschichtliches.

Auf wenigen Gebieten der unorganischen Chemie hat eine so grosse Verwirrung geherrscht wie auf dem, mit welchem wir uns eben beschäftigt haben. Es wird daher vielleicht willkommen sein, wenn wir im Folgenden den Versuch machen, so weit es möglich ist, ein klares Bild von der Entwicklung unserer Kenntnisse über die Peroxydschwefelsäure und die Sulfomonopersäure zu geben.

Berthelot<sup>1)</sup> ist der Erste gewesen, welcher erkannt hat, dass die bei der Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende Substanz nicht Hydroperoxyd ist, sondern eine sauerstoffreichere Verbindung der Schwefelsäure, die er als ein Analogon der Uebermangansäure betrachtete und deshalb *«acide persulfurique»* nannte. Dieselbe Säure bekam er auch bei der Behandlung des Productes, welches sich durch die dunkle elektrische Entladung aus einem Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff bildet, mit Wasser oder mit Schwefelsäure, und ferner auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf wässriges Hydroperoxyd.

Bei der letzteren Reaction bildet sich, wie wir heute wissen, Caro'sche Säure  $\text{SO}_3\text{H}_2$ , das Product der dunklen elektrischen Entladung — das  $\text{S}_2\text{O}_7$  von Berthelot — ist in neuerer Zeit nicht wieder untersucht worden, wir wollen uns daher hier nur mit der weitaus wichtigsten Reaction — der Elektrolyse der Schwefelsäure — beschäftigen.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure bildet sich allerdings, wie Berthelot behauptet hat, zunächst eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{SO}_4\text{H}$ , oder vielmehr  $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$ . Der strenge Nachweis hiervon gelang aber erst im Jahre 1891 Hugh Marshall<sup>2)</sup>, welcher die Persulfate durch Elektrolyse der Alkalisulfate darstellte. Berthelot's

<sup>1)</sup> Compt. rend. 86, 20, 71, 277 [1878]; 90, 269, 331 [1880]; 112, 1481 [1891].

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 59, 771 [1891].

Bemühungen, seine »acide persulfurique« genauer zu charakterisiren, mussten dagegen scheitern, weil er sich hauptsächlich auf die Untersuchung der elektrolysirten freien Schwefelsäure beschränkte, welche, wie wir heute wissen, ein Gemenge von Ueberschwefelsäure mit Caro'scher Säure ist, das seine Zusammensetzung fortwährend ändert, und weil er keine krystallisirten Salze erhalten hat. Er erkannte zwar den Umstand, dass bei der Elektrolyse der Schwefelsäure mindestens zwei verschiedene Substanzen auftreten, interpretirte denselben aber nicht richtig. Nach ihm ist in der Schwefelsäure immer die acide persulfurique  $S_2O_7$  enthalten, welche augenblicklich Jod fällt. Daneben sollen sich aber Verbindungen von  $S_2O_7$  mit Hydroperoxyd vorfinden, welche zwar kein freies Hydroperoxyd enthalten, aber auf Jodkalium so wirken, als ob acide persulfurique und Hydroperoxyd vorhanden wären. Diese Doppelverbindung soll wegen ihres Gehaltes an  $S_2O_7$  also Jod augenblicklich und wegen des darin vorkommenden  $H_2O_2$  einen anderen Theil des Jods langsam ausscheiden. Wie man sieht, hat seine »acide persulfurique« die Eigenschaften der Caro'schen Säure, während unsere heutige Ueberschwefelsäure von ihm als gebundenes Hydroperoxyd betrachtet wurde.

Als nun Marshall im Jahre 1891 die krystallisirten Persulfate dargestellt und gezeigt hatte, dass denselben die Zusammensetzung  $SO_4K$  oder  $S_2O_8K_2$  zukommt, glaubte Berthelot<sup>1)</sup>, in denselben seine »acide persulfurique« wieder zu erkennen, weil er derselben diese Zusammensetzung beigelegt hatte. Er beachtete dabei aber nicht den von ihm constatirten Umstand, dass die neue Ueberschwefelsäure Jodkalium nur sehr allmählich zersetzt und sich also so verhält wie die Substanz, welche er früher als gebundenes Hydroperoxyd angesprochen hatte.

Andererseits hatte Traube<sup>2)</sup> schon vor Marshall im Jahre 1889 grade die Säure, welche Jodkalium augenblicklich zersetzt und die also die ursprüngliche »acide persulfurique« Berthelot's war, mittels einer neuen Methode durch Fällen der Schwefelsäure mit phosphorsaurem Baryum analysirt und darin ein anderes Verhältniss zwischen Schwefelsäure und activem Sauerstoff nachgewiesen als Berthelot in seiner »acide persulfurique« angenommen hatte. Berthelot hatte seiner Säure nämlich, wie schon angegeben, die Formel  $SO_4H$  beigelegt, welche das Verhältniss von Schwefelsäure zu activem Sauerstoff wie 2:1 erfordert, während Traube das Verhältniss 1:1 fand und daraus für seine Substanz die Formel  $SO_4$  ableitete. Traube betrachtete dieselbe als ein Peroxyd und nannte sie deshalb Sulfuryl-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 26, 526 [1892].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1518 [1889]; 24, 1764 [1891]; 25, 95 [1892].



holoxyd. Wir wissen heute, dass sie ein Molekül Wasser enthält und nichts anderes als Caro'sche Säure  $\text{SO}_3\text{H}_2$  ist.

Die hierdurch entstandene Verwirrung wurde nun noch vergrößert, als Traube im Jahre 1893 bei einer Wiederholung seiner Versuche zu seiner Ueberraschung das Verhältniss von Schwefelsäure zu activem Sauerstoff in Uebereinstimmung mit Berthelot 2:1 fand und sich zu einem Widerruf seiner früheren Angaben genöthigt sah <sup>1)</sup>.

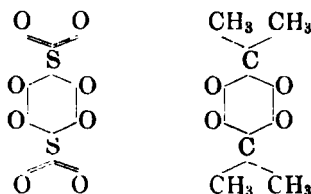
Wir wissen heute, dass beide Forscher Recht gehabt haben, indem frisch elektrolysirte, 40-procentige Schwefelsäure Ueberschwefelsäure enthält, welcher das Berthelot'sche Verhältniss zukommt, während dieselbe Säure nach 2 Tagen durch Umwandlung der Ueberschwefelsäure in Caro'sche Säure das Traube'sche Verhältniss aufweist. So wird auch das fast tragisch zu nennende Geschick erklärlich, welches Traube erreichte, als er im Jahre 1893 seinen Versuch wiederholte und nun das Berthelot'sche Verhältniss fand. Er hatte eben früher elektrolysirte Schwefelsäure benutzt, die längere Zeit gestanden hatte, während er bei seinem letzten Versuch frisch bereitete angewendet hatte. Die in diesen Berichten enthaltene Berichtigung seiner früheren Arbeiten war die vorletzte Publication des schwer kranken Mannes, der ein Jahr später seinen Leiden erlag.

Durch den Widerruf Traube's war nun begreiflicher Weise die energisch auf Jodkalium wirkende Substanz ganz aus dem Gesichtskreis der Chemiker verdrängt, bis Caro <sup>2)</sup> 5 Jahre später sie wieder zu Ehren brachte, indem er zeigte, dass sie sowohl bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Persulfate, als auch beim Stehen von elektrolysirter, mässig concentrirter Schwefelsäure durch Umwandlung der ursprünglich gebildeten Ueberschwefelsäure gebildet wird. Caro bewies durch die höchst eigenthümliche Oxydation des Anilins zu Nitrosobenzol, dass diese Substanz ein besonderes chemisches Individuum ist, und brachte dadurch endlich Klarheit in das bis dahin so räthselhafte Gebiet.

Zum Schluss möchten wir noch in Bezug auf die Natur der Substanz, welche den schon von Berthelot beobachteten Geruch nach Chlorkalk verursacht, der sich immer beim Stehen einer die Caro'sche Säure enthaltenden Masse entwickelt, bemerken, dass dieselbe möglicher Weise die Zusammensetzung  $\text{S}_2\text{O}_8$  besitzt. Die Entstehung eines solchen Körpers ist auf Grund der von uns bei den Peroxyden der Aldehyde und Ketone gemachten Beobachtungen sehr wahrscheinlich, da er der beständigsten Verbindung zweiwerthiger Gruppen mit dem Peroxyd entspricht, wie man aus der Vergleichung seiner Formel mit der des Acetondiperoxyds sieht:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1481 [1893].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 845.



Ein solcher Körper könnte in wässriger Lösung verhältnissmässig beständig sein, da ja auch die Peroxydschwefelsäure von Wasser nur allmählich verändert wird, während Pyroschwefelsäure damit augenblicklich zerfällt. Es wäre aber auch nicht undenkbar, dass dieselbe Substanz sich in dem Product der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorfindet.

### 138. Roland Scholl. Ueber einige Condensationsproducte aliphatischer Nitroverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. März 1901.)

Auf Grund zahlreicher Beobachtungen über Nitro- und Isonitro-Verbindungen ist von verschiedenen Seiten, in allgemeinsten Form von Hantzsch und Kissel<sup>1)</sup>, ausgesprochen worden, dass rechte Nitroderivate ebenso wenig reactionsfähig sind wie die analogen Halogenderivate, und dass die angebliche Reactionsfähigkeit der Nitroparaffine thatsächlich nur den Isonitrokörpern eigen sei. Es liegt kein Grund vor, diese gut begründete Anschauung nicht auch auf die Bildung der anhydrischen Condensationsproducte von Nitroverbindungen mit sich selbst anzuwenden. Solche Condensationsproducte sind die aus der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak auf Nitromethan hervorgegangene Methazonsäure  $C_2H_4O_3N_2$ , die Cyanmethazonsäure<sup>2)</sup>  $C_4H_2O_3N_4$  aus Jodacetonitril und Silbernitrit, sowie die in der folgenden Mittheilung von mir und Schöfer beschriebenen Producte aus Bromessigester und Silbernitrit von der Zusammensetzung  $C_4H_5O_3N$  und  $C_3H_{10}O_6N_2$ .

In welcher Weise sich in den zuletzt genannten drei Fällen die der Condensation vorausgehende Isomerisation der als Zwischenglieder auftretenden Nitroverbindungen, des Nitroacetonitrils und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3147 [1899].

<sup>2)</sup> Scholl, diese Berichte 29, 2418 [1896].