

und fasste die dabei entstehenden dunkelgefärbten Producte unter dem Namen Azulminkörper zusammen. Es ist nun auffallend, dass trotzdem in der einschlägigen Literatur das Auftreten der im Bisherigen besprochenen rothen Farbe nirgends speciell hervorgehoben wird.

Nur L. Habel<sup>1)</sup> machte kürzlich Mittheilung über »röthliche Färbung von Cyanidlösungen«; doch lassen die von ihm angeführten Fälle keine Verallgemeinerung zu und eine Ursache der Färbung nicht erkennen. Auch nennt sie Habel »violetröthlich, fast pürsichroth«, während sie bei meiner Reaction dunkelweinroth ist; es muss sonach unentschieden bleiben, ob auch in den von ihm erwähnten Fällen eine Condensation der Blausäure vorlag.

Ist somit die Röthung von Cyankaliumlösungen beim Versetzen mit Säuren noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden, so liegt der Grund davon vielleicht darin, dass man bisher stets Blausäure bei Gegenwart geringer Mengen alkalischer Körper etc. der langsamen Zersetzung überliess. Bei den von mir beschriebenen Reactionen hat zum ersten Mal eine rascher verlaufende Condensation statt, bei welcher die Blausäure nicht zugesetzt, sondern aus Cyankalium entwickelt wird, welches sich im Ueberschuss unzersetzt zugegen befindet. Es scheint das Entstehen der Rothfärbung an die Condensation der Blausäure bei Gegenwart von viel in Lösung befindlichem Cyankalium geknüpft zu sein; ob die dabei entstehenden festen Körper identisch mit den bisher beschriebenen Azulminkörpern sind oder nicht, muss deren weiteres Studium entscheiden.

### 372. Moritz Traube: Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis, Eisens und Palladiumwasserstoffs.

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass die Oxydation unedler Metalle bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft durch Anwesenheit von Wasser wesentlich beschleunigt werde, ist eine längst bekannte Thatsache. Gleichwohl hatte man nicht zu ermitteln versucht, welche Rolle das Wasser hierbei spielt, sondern einfach angenommen, dass die unedlen Metalle auf Sauerstoff direct einwirken, indem sie Oxyde bilden. In der von mir gegebenen Erklärung des Processes der langsamen Verbrennung<sup>2)</sup> ist die Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2840.

<sup>2)</sup> Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei Oxydationsprocessen. Diese Ber. XV, 663.

wirkung des Wassers zum ersten Mal in Betracht gezogen und gezeigt worden, dass die hierbei auftretenden Erscheinungen, insbesondere die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds, sich nur durch die Annahme erklären lassen, dass zunächst nicht die Moleküle des Sauerstoffs, sondern die des Wassers gespalten werden. Ich bringe für diese Annahme weitere directe Beweise.

### I. Ueber die langsame Verbrennung des Zinks, Bleis und Eisens bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser.

Würde, wie man früher annahm, der Sauerstoff durch unedle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur direct aufgenommen, so müssten Oxyde entstehen.  $Zn + O_2 = ZnO + O$  oder  $Zn_2 + O_2 = 2ZnO$ . Entstehen dagegen Hydroxyde, so wäre schon damit ein Beweis geliefert, dass eine Zersetzung von Wasser stattfindet und die Metalle sich Bestandtheile desselben aneignen.

Reines Zink in Stangen (40 g) wurde, in einer Flasche mit 10 ccm. Wasser übergossen, der Einwirkung der eingeschlossenen Luft ausgesetzt. Schon nach 24 Stunden war das Wasser durch einen weissen, flockigen Niederschlag getrübt, der sich weiterhin noch beträchtlich vermehrte. 0.185 g des bei 100° getrockneten Niederschlags erlitten beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0.032 g.

	Ber. für $Zn(OH)_2$	Gefunden
ZnO	81.81	82.70 pCt.
H <sub>2</sub> O	18.19	17.30 »

Blei, in derselben Weise behandelt, lieferte ebenfalls einen sich von selbst vom Metall ablösenden weissen Niederschlag, der schon durch seine Farbe und flockige Beschaffenheit als Hydroxyd charakterisirt war und eine Analyse als überflüssig erscheinen liess.

Eisen (feinster Drath), giebt unter denselben Bedingungen einen sehr voluminösen, flockigen, gelbrothen Niederschlag. 0.080 g desselben, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° nichts an Gewicht, beim Glühen 0.012 g.

	Ber. für $Fe_4O_3(OH)_6$	Gefunden <sup>1)</sup>
2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.56	85.00 pCt.
3H <sub>2</sub> O	14.44	15.00 »

Es entstehen demnach in der That bei langsamer Verbrennung der Metalle Hydroxyde.

<sup>1)</sup> J. Gmelin's Handb. d. Ch. IV. Aufl., Bd. 3, S. 187 ist eine Analyse des Eisenrosts von Berzelius angeführt mit ähnlichen Ergebnissen:

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85.3, H<sub>2</sub>O 14.7.

## II. Ueber das Verhalten von Zink, Blei und Eisen gegen Sauerstoff und wasserfreien Alkohol.

Ginge die langsame Verbrennung dieser Metalle, wie man bisher annahm, ohne chemische Betheiligung von Wasser vor sich, so müsste sie auch bei Anwesenheit jeder anderen Flüssigkeit, z. B. von wasserfreiem Alkohol stattfinden. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Zink in Stangen (40 g), mit absolutem Alkohol (10 ccm.) übergossen und der Einwirkung einer abgeschlossenen Luftmenge ausgesetzt, behielt auch nach mehreren Monaten seinen Metallglanz bei. Der Alkohol blieb völlig ungetrübt. Blei in Stangen oder Eisendrath verhielten sich gegen Luft in Gegenwart von Alkohol in gleicher Weise.

In Alkohol, der 10 pCt. Wasser enthielt, oxydirten sich die genannten Metalle, wenn auch nur langsam. In Alkohol von 50 pCt. ging ihre langsame Verbrennung eben so rasch vor sich, als in reinem Wasser.

## III. Ueber das Verhalten des Palladiumwasserstoffs gegen trockenen Sauerstoff.

Der an Palladium gebundene Wasserstoff besitzt die Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren, in hohem Grade. Bringt man ein Stück Palladiumblech, das sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff reichlich mit diesem Gase beladen hat, an die Luft, so erfolgt dessen langsame Verbrennung meist so rasch, dass das Metall ins Glühen geräth. Es sollte nun untersucht werden, ob die langsame Verbrennung auch hier von einer Mitbetheiligung von Wasser abhängig ist.

Die experimentelle Beantwortung dieser Frage bot indess hier grössere Schwierigkeiten, als bei den unedlen Metallen. Diese oxydiren sich bei Gegenwart von Sauerstoff nicht, wenn sie mit absolutem Alkohol bedeckt sind, obgleich derselbe jedenfalls unvermeidliche Spuren von Wasser enthält, weil sie bei Gegenwart von Luft etwa vorhandene Spuren von Wasser bald zerstören, indem sie in Hydroxyde übergehen, worauf dann die weitere Oxydation aufhört. Entgegengesetzt verhält sich Palladiumwasserstoff, das bei seiner langsamen Verbrennung Wasser erzeugt, somit, wenn nur die kleinste Menge von Wasser bereits vorhanden ist, dieselbe nicht beseitigt, sondern vermehrt. In der That absorbirt Palladiumwasserstoff, in einer Absorptionsröhre unter Alkohol der Einwirkung von Sauerstoffgas ausgesetzt, dieses Gas, wenn auch langsam. Offenbar konnte der Versuch nur dann Aussicht auf Erfolg haben, wenn die Beseitigung des Wassers bis zum letzten Molekül gelang. Folgendes Verfahren führte zum Ziel:

Ein Stück Palladiumblech (2.15 g), an das ein langer, ziemlich starker, aber noch leicht biegsamer Platindraht als Handhabe befestigt war, wurde mit ca. 80 ccm Wasserstoff beladen, dann rasch in Schwefelsäure getaucht und, nachdem er einige Stunden darin verweilt hatte, in eine mit 45 ccm Luft und 15 ccm Schwefelsäure gefüllte und durch Schwefelsäure abgesperrte Absorptionsröhre eingeführt, so zwar, dass es in die eingeschlossene Luft hineinragte<sup>1)</sup>. Das Luftvolum blieb während des 2 Tage andauernden Versuches unverändert. Palladiumwasserstoff oxydirt sich in Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser nicht.

Als nachher, im weiteren Verlauf des Versuchs, die in der Absorptionsröhre enthaltene Schwefelsäure durch Zuführung von Wasser stark verdünnt wurde, trat Absorption des vorhandenen Sauerstoffs durch das Wasserstoffpalladium ein.

In einem anderen Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen Palladiumblech (0.51 g), das mit 40 ccm Wasserstoff beladen war, bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure (1 Gwth. auf 5 Gwth. Wasser) der Einwirkung von Luft ausgesetzt. — Eine so verdünnte Schwefelsäure verhinderte die langsame Verbrennung des Palladiumwasserstoffs nicht.

Bemerkt muss noch werden, dass Wasserstoffpalladium durch concentrirte Schwefelsäure etwas angegriffen wird. Sein silberweisses Ansehen wird in Grau verändert, wahrscheinlich durch Bildung von Schwefelpalladium. Diese Thatsache kann jedoch die Beweiskraft des Versuchs nicht abschwächen, da dasselbe Stück Wasserstoffpalladium, nachdem es eine solche Veränderung seiner Oberfläche erlitten hatte, mit verdünnter Schwefelsäure benetzt, wie vorhin angeführt, Sauerstoff absorbirte.

Um jedoch jedem Einwand vorzubeugen, stellte ich denselben Versuch in gleicher Weise an unter Anwendung einer anderen wassergerigen Substanz, die Wasserstoffpalladium nicht angreift. Es war dies eine syrupdicke Lösung von Phosphorperoxyd in Wasser, die noch einen Ueberschuss von ungelöstem Peroxyd enthielt. Auch hier trat eine Absorption von Sauerstoff nicht ein und erfolgte nur dann, wenn die Säure mit Wasser verdünnt wurde. Gewöhnliche glasige Metaphosphorsäure, die mit wenig Wasser ebenfalls eine syrupdicke Lösung bildet, aber, wie bekannt, nur geringe wasseranziehende Kraft besitzt, vermag die Absorption von Sauerstoff durch Wasser-

---

<sup>1)</sup> Die als Absperrflüssigkeit dienende Schwefelsäure wurde, nachdem das Palladium in die Röhre hineingeschoben war, durch Quecksilber verdrängt und weggeschafft. Die Absperrung durch Quecksilber durfte nicht vorher geschehen, da sich Wasserstoffpalladium sehr leicht amalgamirt.

stoffpalladium, selbst bei stärkster Concentration, wie Versuche lehrten, nicht zu verhindern.

Die langsame Verbrennung des Wasserstoffpalladiums, ist sonach zweifellos an die Mitwirkung von Wasser geknüpft und da es wenige Körper giebt, die sich mit gleicher Energie bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoffgas oxydiren, so darf man wohl annehmen, dass kein Körper bei gewöhnlicher Temperatur auf trocknen Sauerstoff zu wirken vermag <sup>1)</sup>.

#### IV. Ueber das Verhalten von Zink, Blei, Eisen und Wasserstoffpalladium gegen Wasser bei Ausschluss des Sauerstoffs

Es war nun zu ermitteln, in welcher Weise das Wasser die langsame Verbrennung bewirkt. Man könnte annehmen, es werde zunächst zersetzt unter Entwicklung von Wasserstoff, der dann seinerseits in statu nascendi auf das Sauerstoffgas einwirke. Diese Annahme ist unhaltbar.

Reines Zink in Stangen (42.5 g) wurde in ein kleines, durch einen Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen gebracht und dasselbe mit 22 ccm kochend heissem (luftfreiem) Wasser voll gefüllt. Man darf nur wenig Wasser im Verhältniss zum Zink nehmen, weil das ausgekochte Wasser immer noch etwas Sauerstoff enthält, der selbstverständlich um so weniger stört, je geringer die angewandte Wassermenge ist <sup>2)</sup>. Auch nach 10 Tagen hatte sich noch keine Spur von Gas entwickelt und in dem völlig klaren Wasser waren Flocken von Zinkhydroxyd nicht wahrzunehmen. Zink ist demnach nicht im Stande, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen.

Dasselbe Verhalten zeigte Blei.

Mit Eisen (feinen Drath), das selbst gegen Spuren von Sauerstoff ausserordentlich empfindlich ist und dieselben durch Trübung des Wassers und Verschwinden seines Metallglanzes verräth, wurde in anderer Weise verfahren: Eine gläserne U-Röhre, deren beide Schenkel geschlossen waren, konnte durch eine an die Biegung angeschmolzene

<sup>1)</sup> Ich prüfte in dieser Beziehung auch Natrium und fand, dass es in trockenen Sauerstoff auch in 40 Stunden seinen Metallglanz nicht einbüsst, während eine Spur hinzutretenden Wasserdampfes genügt, es mit einer Schicht von Hydroxyd zu überziehen. Wenn sich Natrium an der Luft oxydirt, so geschieht dies nicht durch ihren Sauerstoff, sondern ausschliesslich durch ihren Gehalt an Wasserdampf.

<sup>2)</sup> Das kleine Fläschchen wurde noch, die verschlossene Mündung abwärts gerichtet, in ein Gefäss mit Wasser getaucht. Der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs wird durch dieses einfache Verfahren auf viele Wochen hin vollständig abgehalten.

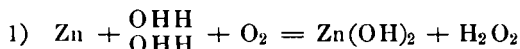
Glasröhre *a* mit der Luftpumpe in Verbindung gebracht werden. In dem einen Schenkel befand sich Eisendrath, in dem andern Wasser. War die Evacuierung erfolgt, so schmolz man die Glasröhre *a* zu und liess nunmehr das Wasser zum Eisendrath hinüberfliessen. Das so bei völligem Ausschluss der Luft auf Wasser einwirkende Eisen hatte auch nach mehreren Monaten seinen Metallglanz behalten und keine Spur von Ferrihydrat gebildet.

Dass auch Wasserstoffpalladium unter Wasser kein Gas entwickelt, ist bereits in einer früheren Abhandlung mitgetheilt <sup>1)</sup>.

#### V. Ueber die Zerlegung des Wassers durch unedle Metalle oder Palladiumwasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff und die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei diesem Vorgang.

Während wie oben erwiesen wurde, die unedlen Schwermetalle Wasser zu zerlegen, nicht im Stande sind, tritt diese Zerlegung ein, sobald Sauerstoffgas Zutritt. Dieses Gas ist sonach bei der Zerlegung des Wassers activ theilhaftig und es liegt hier eine jener eigenthümlichen Reactionen vor, die sich zwischen drei Körpern abspielt. Wie aber soll man sich eine solche, bisher niemals beobachtete Mitbetheiligung des Sauerstoffgases an der Zerlegung des Wassers vorstellen?

Es bleibt, wie ich bereits in einer früheren Abhandlung <sup>2)</sup> auf anderem Wege erwiesen habe, keine andere Annahme übrig, als dass die Moleküle des Sauerstoffs Verwandtschaft zum Wasserstoff besitzen und dass die Zerlegung des Wassers durch die gemeinschaftliche Einwirkung eines unedlen Schwermetalls, z. B. des Zink's und des Sauerstoffs nach folgender Gleichung geschieht:



Es entsteht, übereinstimmend mit dieser Erklärung, Zinkhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd. Während Zink allein dem Wasser Hydroxyl nicht zu entziehen vermag, geschieht dies sofort, wenn die unterstützende Affinität des Sauerstoffmoleküls zum Wasserstoff Zutritt. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie bei Zerlegung der Thonerde, der Bor- oder Kieselsäure durch den gemeinschaftlichen Angriff von Kohle und Chlor. Kohle ohne Chlor kann diese Zerlegung nicht bewirken.

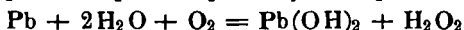
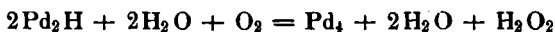
Mit dieser Erklärung ist gleichzeitig die wahre Structur des Wasserstoffhyperoxyds gegeben, das nunmehr nicht als eine höhere

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2428.

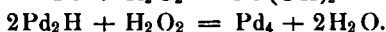
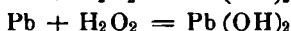
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 666.

Oxydationsstufe des Wasserstoffs, als ein Oxydationsproduct des Wassers, sondern als eine Sauerstoffmolekülverbindung zu betrachten ist<sup>1)</sup>.

Auch Blei und Palladiumwasserstoff erzeugen bei ihrer langsamen Verbrennung Wasserstoffhyperoxyd.



Das nach diesen Gleichungen entstehende Wasserstoffhyperoxyd kann sich in grösseren Mengen nicht anhäufen, weil es durch die verbrennlichen Körper selbst in einem zweiten Process wieder zerstört wird.



Die Menge des nachweisbaren  $\text{H}_2\text{O}_2$  hängt demnach von der mehr oder weniger grossen Energie ab, mit welcher der verbrennliche Körper das im ersten Stadium des Processes entstandene Wasserstoffhyperoxyd wieder zerstört. Verhältnissmässig viel Wasserstoffhyperoxyd giebt nach Schönbein<sup>2)</sup> Zink oder Blei als Amalgam. Durch Schütteln von Zinkamalgam mit Sauerstoff und Wasser erlangte dieses einen Gehalt von Wasserstoffhyperoxyd bis zu  $\frac{1}{45000}$ , bei Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bis zu  $\frac{1}{6000}$ .

Bei sehr energischer Einwirkung der verbrennlichen Körper kann auch der Fall eintreten, dass das Wasserstoffhyperoxyd vollkommen zerstört wird, so dass es den Anschein gewinnt, als ob es sich überhaupt nicht bildet. Bei der langsamen Verbrennung des Eisens z. B. ist direct keine Spur von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachzuweisen, es gelingt dies aber (nach Schönbein), wenn man das Eisen in Form von Amalgam anwendet, weil dieses auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  langsamer zerstörend einwirkt, als das reine Metall. Eine active Bethheiligung des Quecksilbers ist hierbei ausgeschlossen, da es mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyperoxyd nicht erzeugt.

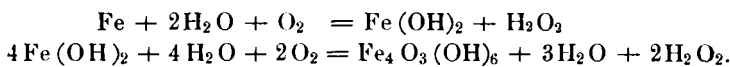
Wie rasch Eisen die Zerstörung des Wasserstoffhyperoxyds herbeiführt, davon überzeugte ich mich durch folgenden Versuch. Während Wasser mit Zink und Luft geschüttelt, schon nach wenigen Sekunden eine für die Reactionen mit Jodzinkstärke oder Indigosulfosäure und Eisenvitriol genügende Menge von Wasserstoffhyperoxyd enthält, tritt keine Spur davon auf, wenn dem Zink Eisenpulver beigemischt

<sup>1)</sup> Ich komme auf diese Structur des  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einer späteren Abhandlung ausführlicher zurück und weise dann nach, dass es zahlreiche Sauerstoffmolekülverbindungen giebt. So z. B. ist auch Ozon die Verbindung eines Moleküls mit 1 Atom Sauerstoff und ist mit Wasserstoffhyperoxyd gleich constituirt, insofern es an Stelle von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Sauerstoff enthält.

<sup>2)</sup> Verhandl. d. Bas. naturf. Ges. N. F. Th. II, S. 426.

ist. Das hier unzweifelhaft entstehende Wasserstoffhyperoxyd wird durch anwesendes Eisen sofort vollständig zersetzt.

Im Uebrigen geht Eisen bei seiner langsamen Verbrennung nicht sofort in Ferrihydrat, sondern zunächst in Ferrohydrat über. Setzt man unter Wasser befindliches Eisen einem beschränkten Luftzutritt aus (die langen Eisendrähte befinden sich in einer senkrechten, unten geschlossenen, oben offenen, mit Wasser gefüllten Röhre von 30 cm Länge und 0,5 cm innerem Durchmesser), so scheiden sich nur am Niveau des Wassers röthlich gelbe Flocken von Ferrihydrat aus, während in grösserer Tiefe grünliche Flocken von Ferrohydrat entstehen. Die langsame Verbrennung des Eisens geht demnach in folgenden Stadien vor sich:



Das entstandene Wasserstoffhyperoxyd wird dann durch die gleichzeitige Einwirkung des Eisens, des Ferro- und Ferrihydrats rasch zerstört.

Noch möchte ich auf eine bemerkenswerthe Beziehung hinweisen, die in dem Verhalten der Metalle gegen Sauerstoff und Wasser einerseits und gegen Wasserstoffhyperoxyd andererseits besteht. Die hier untersuchten unedlen Schwermetalle, Zink, Blei, Eisen, die bei Gegenwart von Sauerstoff das Wasser nach Gleichung 1 zersetzen, besitzen gleichzeitig die Fähigkeit, das Wasserstoffhyperoxyd nach Gleichung 2 in Hydroxyle zu zerlegen, die sie sich aneignen. Dagegen oxydiren sich diejenigen Metalle, denen die erstere Eigenschaft abgeht, auch durch Wasserstoffhyperoxyd nicht, sondern sie zerlegen dasselbe, ohne seine Bestandtheile aufzunehmen, in Sauerstoff und Wasser. Hierzu gehören sämtliche Edelmetalle. Auch Kupfer, das gegen Sauerstoff und Wasser indifferent ist, zerlegt, wie ich gefunden habe, gleich wie die Edelmetalle, Wasserstoffhyperoxyd (vorausgesetzt, dass dasselbe ganz neutral ist), in Wasser und Sauerstoff, ohne sich hierbei zu verändern. Selbst Eisen, dass bekanntlich in alkalischen Flüssigkeiten z. B. in einer Lösung von kohlen-saurem Natrium nicht rostet, widersteht in derselben Lösung auch der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und zersetzt dasselbe in Wasser und Sauerstoff<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In 45 ccm einer  $\frac{1}{2}$ procentigen Lösung von Natriumcarbonat, die gleichzeitig 0.036 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält, zersetzt sich letzteres nicht, oder nur äusserst langsam, sofort aber unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, wenn 5 g feinsten Eisendraths eingeführt werden. Das Eisen bleibt metallisch und die Flüssigkeit absolut ungetrübt. Ist kein Natriumcarbonat zugegen, sondern nur Wasserstoffhyperoxyd (0.036 g), so beginnt die Oxydation des Eisendraths sofort unter Ausscheidung von Ferrihydrat, ohne Entwicklung von Sauerstoff.



Nur Zinn zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass es, indifferent gegen Sauerstoff und Wasser, allerdings auch durch Wasserstoffhyperoxyd nicht oxydirt wird, dasselbe aber überhaupt nicht zerlegt.

## VI. Ueber die Hypothese von der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds durch Oxydation von Wasser.

Die bisherige Hypothese, nach welcher das Wasserstoffhyperoxyd in den Processen der langsamen Verbrennung durch Oxydation des Wassers mittelst activer Sauerstoffatome entstehen soll, habe ich bereits in einer früheren Abhandlung widerlegt<sup>1)</sup>, gebe jedoch, da inzwischen weitere entscheidende Argumente hinzugetreten sind, hier nochmals einen kurzen Ueberblick über die jener Hypothese widersprechenden Thatsachen:

1. Nach dieser Hypothese müssten zunächst die Sauerstoffmoleküle gespalten und dann erst könnte anwesendes Wasser oxydirt werden. Es müsste demnach die Spaltung der Moleküle der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds vorangehen und von der Anwesenheit von Wasser unabhängig sein, was, wie oben nachgewiesen wurde, nicht der Fall ist. Nach dieser Hypothese bleibt überhaupt die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung unerklärlich.

2. Wasser ist ein durchaus unoxydirbarer Körper. Eines der kräftigsten Oxydationsmittel, das die Chemie kennt, die Uebermangansäure, löst sich in Wasser, ohne Sauerstoff an dasselbe abzugeben. Ebenso ist Ozon gegen Wasser indifferent. Selbst freie Sauerstoffatome, die an dem positiven Pol des galvanischen Stromes auftreten, sind ausser Stande, Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren.<sup>2)</sup> Selbst wenn demnach freie Sauerstoffatome bei der langsamen Verbrennung abgespalten würden, würden sie ebenso wenig, wie am positiven Pol der galvanischen Säule, Wasser höher oxydiren können.

3. In den Processen der langsamen Verbrennung aber werden Sauerstoffatome überhaupt nicht frei, denn anwesende, sonst leicht oxydirbare Körper bleiben, wie ich nachgewiesen habe, unverändert. Ist bei der langsamen Verbrennung des Zinks Indigosulfosäure zugegen, so wird diese nicht zerstört, anwesendes Ammoniak wird nicht zu Nitrit oxydirt<sup>3)</sup> und wenn man Zink, Wasser und Sauerstoff auf Kohlenoxyd einwirken lässt, so oxydirt sich, während das Zink in Hydroxyd übergeht, keine Spur des Kohlenoxyds zu Kohlensäure.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 663.

<sup>2)</sup> Moritz Traube, diese Berichte XV, 2435.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 664.

<sup>4)</sup> Moritz Traube, diese Berichte XVI, 128.

Auch nascirender Wasserstoff vermag bei Gegenwart von Sauerstoff weder Indigosulfosäure, noch Ammoniak zu oxydiren.<sup>1)</sup>

Es giebt wenige Körper, die mit gleicher Energie bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen, wie eine Mischung von Ferrosulfat mit überschüssigem Ammoniak, oder wie Kupfer bei Gegenwart von kohlensaurem Ammon. Aber das Ammoniak bleibt hier, wie ich gefunden habe, unverändert, und es bildet sich keine Spur von Nitrit, was der Fall sein müsste, wenn in diesen Processen der langsamen Verbrennung Sauerstoff im nascirenden Zustand (als freies Atom) auftreten würde.

Schönbein selbst hatte eine hierher gehörige Thatsache beobachtet, ohne jedoch den Widerspruch zu erkennen, in welchem sie zu seinen theoretischen Ansichten stand. Als er fein zertheiltes Blei mit Ammoniak und Luft schüttelte, erhielt er Bleihydroxyd und Mennige aber keine Spur von Nitrit.<sup>2)</sup>

Eine Ausnahme macht Palladiumwasserstoff, das bei seiner langsamen Verbrennung die Oxydation gleichzeitig anwesenden Jodkaliums oder Kohlenoxyds bewirkt. Aber diese Ausnahme ist, wie ich nachgewiesen habe, nur scheinbar, denn thatsächlich rührt jene Oxydationswirkung nicht von der langsamen Verbrennung seines Wasserstoffs, sondern von den katalytischen Eigenschaften des Palladiums her. Palladiumwasserstoff giebt, wenn es mit Sauerstoff zusammen trifft, zunächst wie alle der langsamen Verbrennung fähigen Körper, Wasserstoffhyperoxyd und dieses erst oxydirt, unter dem (bisher theoretisch noch nicht aufgeklärten) Einfluss des Palladiums, Jodkalium und Kohlenoxyd. Schon (wasserstofffreies) Palladium allein ist, wie ich ebenfalls nachgewiesen habe, im Stande, Kohlenoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff zu oxydiren.

Dagegen ist, wie bereits erwähnt, die langsame Verbrennung des Zinks, obgleich sich hierbei Wasserstoffhyperoxyd bildet, nicht im Stande, die Oxydation anwesenden Kohlenoxyds herbeizuführen.

4. Während nun nach den oben mitgetheilten Thatsachen oxydirbare Körper, die bei den Processen der langsamen Verbrennung zugegen sind, keine Veränderung erleiden, geben anwesende, reducirebare Körper sogar Sauerstoff ab. Zink z. B. reducirt während seiner langsamen Verbrennung Kaliumnitrat zu Nitrit, während sich gleichzeitig Wasserstoffhyperoxyd bildet.<sup>3)</sup> Wollte man Angesichts dieser Thatsache noch die Hypothese von der Abspaltung von Sauerstoffatomen in den Processen der langsamen Verbrennung aufrecht erhalten, so käme man zu der sonderbaren Folgerung, dass Sauerstoff-

<sup>1)</sup> Moritz Traube, diese Berichte XV, 2425.

<sup>2)</sup> Verh. d. Basl. nat. Ges. N. F. I, S. 496.

<sup>3)</sup> Moritz Traube, diese Berichte XV, 665.

atome ausschliesslich nur Wasser oxydiren, leicht oxydirbare Stoffe aber nicht, und dass sie auf desoxydirbare Körper, wie Kaliumnitrat, sogar reducirend wirken.

5. Wasserstoffhyperoxyd wird bekanntlich nicht nur durch den nascirenden Sauerstoff, der sich am positiven Pol der galvanischen Säule entwickelt, sondern überhaupt durch alle kräftig oxydierenden Körper, z. B. Uebermangansäure, unterchlorige Säure u. s. w. rasch bis auf die letzte Spur zerstört. Die Anwesenheit eines kräftigen Oxydationsmittels schliesst sonach die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd in derselben Flüssigkeit aus und umgekehrt kann in einer Flüssigkeit, die Wasserstoffhyperoxyd enthält, weder Uebermangan- oder unterchlorige Säure, noch nascirender Sauerstoff vorhanden sein. Da nun in den Processen der langsamen Verbrennung Wasserstoffhyperoxyd entsteht, so liegt gerade hierin ein directer Beweis nicht für, sondern gegen das gleichzeitige Auftreten nascirender Sauerstoffatome.<sup>1)</sup>

### 373. Moritz Traube. Ueber die langsame Verbrennung des Kupfers bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure oder einer Lösung von kohlen-saurem Ammon.

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kupfer ist gegen Sauerstoff auch bei Gegenwart von Wasser indifferent. Ist jedoch verdünnte Schwefelsäure zugegen, so nimmt es bekanntlich Sauerstoff auf, und auch bei dieser langsamen Verbrennung entsteht Wasserstoffhyperoxyd. Wurden in einer Literflasche 5 g Kupferdrehspähne mit 50 cc 1 procentiger Schwefelsäure auch nur eine Minute geschüttelt, so konnte in derselben durch Uebermangansäure oder durch Jodzinkstärke und Eisenvitriol oder durch Chromsäure und Aether Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden. Nach 30 Minuten langem Schütteln enthielt 1 ccm der verdünnten Schwefelsäure 0.00014 g  $H_2O_2$ <sup>2)</sup>, das sich durch weiteres Schütteln nicht mehr vermehrte.

<sup>1)</sup> Mit dieser Schlussfolgerung steht das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht im Widerspruch, denn hier entstehen diese beiden Körper nicht an derselben Stelle, sondern das Wasserstoffhyperoxyd in der den Phosphor umgebenden Flüssigkeit, das Ozon in der überstehenden Atmosphäre.

<sup>2)</sup> Die quantitative Bestimmung geschah in allen Fällen nach bekannter Methode mittelst Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure.