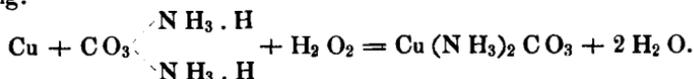


In einem zweiten Process wird das entstandene  $\text{H}_2\text{O}_2$  rasch wieder zerstört. Lässt man Wasserstoffhyperoxyd unter Ausschluss der Luft auf Kupfer und  $\frac{1}{2}$ procentige Ammoniumcarbonatlösung einwirken, so löst sich Kupfer zu kohlensaurem Cuprammon ohne Sauerstoffentwicklung:



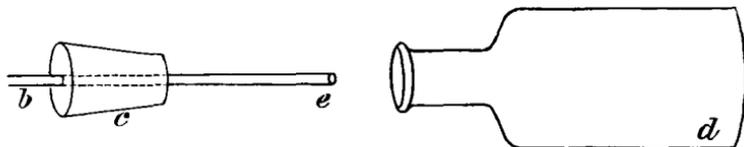
Die Annahme, dass Kupfer die Sauerstoffmoleküle direct spalte und  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Oxydation von Wasser mittelst abgespaltener Sauerstoffatome entstehe, ist ausgeschlossen. Denn 1) wirkt Kupfer auf Sauerstoffgas direct nicht ein, nicht einmal bei Gegenwart von Wasser, und 2) müssten, falls Sauerstoffatome frei werden, diese das anwesende Ammoniumcarbonat zu Nitrit oxydiren. Es entsteht aber keine Spur davon.

### 374. Moritz Traube: Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der Verbrennung des Kohlenoxyds und das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd bei dieser Verbrennung.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen von Dixon<sup>1)</sup> wird eine vollkommen trockene Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff weder durch glühende Platindrähte, noch durch andauernd durchschlagende Funken einer Ruhmkorff'schen Spirale zur Explosion gebracht. Diese tritt erst dann ein, wenn eine auch nur geringe Menge Wasserdampf zugeführt wird.

In Bestätigung dieser wichtigen Beobachtung habe ich gefunden, dass bereits brennendes Kohlenoxyd in trockener Atmosphäre sofort erlischt, wie folgender Versuch lehrt:

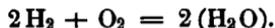
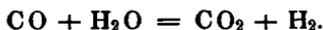


Die für den Versuch bestimmte Luft befand sich in einer durch einen Stopfen geschlossenen Flasche *d* von 1—2 Liter Inhalt, deren innere Wand behufs Trocknung der Luft mit Schwefelsäure benetzt

<sup>1)</sup> Chem. News 46, 151; chem. Centralblatt 1882, 748.

war. Das vorher sorgfältig getrocknete Kohlenoxyd trat in eine, in wagerechter<sup>1)</sup> Lage befestigte Röhre ein, an deren Mündung *e* es entzündet wurde. Diese Röhre steckte in der Bohrung eines Kautschuckstopfens *c*, welcher auf die Mündung der Flasche *d* passte. War das Kohlenoxyd bei *e* entzündet, so wurde die Flasche geöffnet, in wagerechter Lage rasch über die Flamme geschoben und ihre Mündung durch den Stopfen *c* verschlossen. Die Flamme erlischt bald, sogar auch dann, wenn reiner Sauerstoff angewandt wird. Macht man den Gegenversuch mit einer innen mit Wasser benetzten Flasche, so brennt das Kohlenoxyd ruhig weiter.

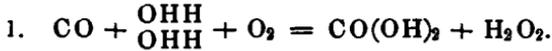
Dixon erklärt den Einfluss des Wassers auf die Verbrennung des Kohlenoxyds durch die Annahme, dass dieses Gas das Wasser in Glühhitze zersetze unter Entwicklung von Wasserstoff, der dann mit dem anwesenden Sauerstoff zu Wasser verbrennt.



Ich habe mich jedoch überzeugt, dass Kohlenoxyd auch bei hoher Temperatur Wasser nicht zersetzt. Setzt man feuchtes Kohlenoxyd mehrere Stunden lang der Einwirkung von Inductionsfunken aus, so verändert es sein Volumen nicht und es bildet sich keine Spur von Kohlensäure und Wasserstoff. Das Gas wird zu Ende des Versuches durch salzsaures Kupferchlorür vollständig absorbiert. Im Gegensatz zur Annahme von Dixon wirkt umgekehrt Wasserstoff auf Kohlensäure in Glühhitze reducierend, denn lässt man durch eine Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff fortdauernd elektrische Funken durchschlagen, so bildet sich unter entsprechender Volumverminderung Kohlenoxyd und Wasser.

Es musste demnach eine andere Erklärung gesucht werden, und es lag die Vermuthung nahe, dass das Wasser bei der Verbrennung des Kohlenoxyds in Glühhitze dieselbe Rolle spielt, wie nach meinen Untersuchungen bei der langsamen Verbrennung der unedlen Schwermetalle in gewöhnlicher Temperatur, dass es hier wie dort unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerlegt wird. Kohlenoxyd, das für sich allein, wie oben erwiesen wurde, Wasser nicht zu zerlegen vermag, bewirkt diese Zersetzung unter Mitwirkung des Sauerstoffes.

<sup>1)</sup> Eine horizontale Lage der Röhre *b* und Flasche *d* ist zweckmässig. Giebt man der Röhre *b* eine schräg nach unten geneigte Stellung und schiebt die Flasche von unten nach oben über die Flamme, so gelingt der Versuch schwieriger, weil dann die durch die Flamme erwärmte, trockene Luft aus der Flasche nach oben heraus- und kalte feuchte Luft von aussen hineinströmt.

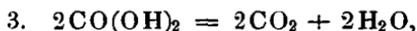


War diese Erklärung zutreffend, so musste sich das hier intermediär entstehende Wasserstoffhyperoxyd nachweisen lassen, wofern es nicht, wie das bei gewissen Processen der langsamen Verbrennung vorkommt, wieder vollständig zerstört wird. In der That ist diese Zerstörung unter gewöhnlichen Umständen eine nahezu vollständige. Stülpt man eine innen mit Wasser benetzte Flasche über eine Kohlenoxydflamme und spült nach deren Erlöschen die Flasche mit wenig Wasser aus, so giebt dieses mit Jodzinkstärke und Eisenvitriol eine nur äusserst schwache Blaufärbung.

Bringt man jedoch die Flamme des Kohlenoxyds mit Wasser in Berührung, so giebt sie an dasselbe Wasserstoffhyperoxyd in solcher Menge ab, dass mit angesäuertem Kaliumpermanganat oder mit Jodzinkstärke und Eisenvitriol, oder mit Chromsäure und Aether die intensivsten Reactionen erhalten werden. Man lässt bei Anstellung eines solchen Versuches das Kohlenoxyd aus der Mündung (von etwa 1.2 mm Durchmesser) einer schräg nach unten geneigten Glasröhre ausströmen und nähert die Flamme der Oberfläche einer Wassermenge von 50 ccm bis zur Berührung. Der Druck, unter dem das Gas ausströmt, darf nur sehr gering sein (1 mm Wasserdruck), da die Flamme sonst leicht erlischt. In einem Versuch betrug die Menge Wasserstoffhyperoxyd, die 1 Liter brennendes Kohlenoxyd an 50 ccm Wasser abgab, 0.00075 g.

Das hier nachgewiesene Wasserstoffhyperoxyd kann nur durch Verbindung von Wasserstoffatomen des Wassers mit Sauerstoffmolekülen entstanden sein. Die Annahme, dass das Kohlenoxyd die Sauerstoffmoleküle spalte, und dass frei werdende Sauerstoffatome Wasser zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiren, ist völlig ausgeschlossen. Nach dieser Annahme müsste die Spaltung der Sauerstoffmoleküle der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds vorangehen und von der Anwesenheit von Wasser unabhängig sein. Aber Kohlenoxyd allein (ohne Wasser) ist, wie der Versuch von Dixon lehrt, ausser Stande, auf Sauerstoff einzuwirken. Wasser ist überhaupt, wie ich schon in einer vorangehenden Abhandlung nachgewiesen habe, nicht oxydirbar.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds kann demnach, analog der an die Gegenwart von Wasser geknüpften, langsamen Verbrennung des Zinkes, Bleies u. s. w., nur nach den oben gegebenen Gleichungen in zwei aufeinander folgenden Processen geschehen, zu denen jedoch im vorliegenden Falle noch ein dritter Process hinzutritt, der Zerfall der in den ersten beiden Stadien entstandenen zwei Moleküle Kohlensäure in Anhydrid und Wasser.



wodurch die in dem ersten Stadium zerlegten zwei Wassermoleküle wieder regenerirt werden. Dadurch ist es erklärlich, dass eine minimale Menge Wasser hinreicht, die Verbrennung unbegrenzter Mengen Kohlenoxyd zu vermitteln. Das Wasser spielt hier in einer ausgezeichneten Weise die Rolle einer sogenannten Contactsubstanz. Bei der langsamen Verbrennung der Metalle ist dies nicht der Fall, da diese das Wasser zur Bildung von Hydroxyden verbrauchen und eine Regeneration desselben nicht stattfindet.

Während unter gewöhnlichen Umständen das im Verbrennungsprocess entstandene Wasserstoffhyperoxyd durch das glühende Kohlenoxyd wieder zerstört wird, entgeht es zum Theil der Zersetzung, wenn die Flamme von kaltem Wasser berührt wird. Die Ausbeute von Wasserstoffhyperoxyd würde in letzterem Falle noch beträchtlicher sein, wenn nicht eine Eigenschaft des Kohlenoxyds störend entgegenträte. Die Flamme dieses Gases erlischt nämlich sehr leicht. Aus feinen Kapillaren austretend, brennt es überhaupt nicht, so dass man kleine Flammen von brennendem Kohlenoxyd, die dem Wasser eine verhältnissmässig grosse Berührungsfläche darbieten würden, nicht erzielen kann. Sogar aus Glasröhren mit weiter Oeffnung austretend, brennt es nur dann, wenn es unter schwachem Druck steht. Die Kohlenoxydflamme kann sich deshalb nicht in das vorgelegte Wasser einwühlen, sondern brennt nur an dessen Oberfläche und gerade da, wo sie das Wasser berührt, kann der zur Erzeugung des Wasserstoffhyperoxyds nöthige Sauerstoff nur in sehr beschränktem Maasse Zutreten. Man könnte diesen Uebelstand dadurch beseitigen wollen, dass man Sauerstoff central durch die Flamme hindurchtreibt, so dass die Verbrennung auch innerhalb derselben stattfände, aber auch in diesem Falle erlöschen kleine Kohlenoxydflammen. Man muss demnach auf eine grössere Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd verzichten<sup>1)</sup> und sich mit dem Nachweis begnügen, dass es überhaupt entsteht.

Kohlenoxyd spaltet die Moleküle des Sauerstoffgases selbst nicht in Glühhitze, und Wasser vermittelt dessen Verbrennung bei hoher Temperatur in derselben Weise (unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd), wie es die Verbrennung des Zinkes, Bleies, Eisens und Palladiumwasserstoffes bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

<sup>1)</sup> Der Flamme des Wasserstoffes, die solche Schwierigkeiten nicht bietet, können weit grössere Mengen  $H_2O_2$  durch Wasser entzogen werden. (Siehe die folgende Abhandlung.)