

375. Moritz Traube: Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Verbrennung des Wasserstoffs.

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

Es lag die Frage nahe, ob Wasserstoff, gleich wie Kohlenoxyd, bei Ausschluss von Wasser nicht brenne, und ob seine Flamme, mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, Wasserstoffhyperoxyd an daselbe abgebe.

Verschiedene Gemenge von Wasserstoff und sorgfältig (durch Baumwolle, Schwefelsäure und Kaliumhydrat) gereinigter Luft, nach dem von Dixon bei seinen Versuchen angewandten Verfahren sorgfältig getrocknet, widerstanden der Einwirkung elektrischer Funken nicht und explodirten. Dieses Resultat halte ich jedoch nicht für entscheidend, da es meiner Ansicht nach unmöglich ist, bei diesem Versuch die Anwesenheit des Wassers vollkommen auszuschliessen. Die zur Durchleitung des elektrischen Funkens dienenden Drähte bestehen aus Platin, das bekanntlich die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser zu vereinigen. Sind aber an der Ursprungsstelle der Entzündung nur einige Moleküle Wasser vorhanden, so würden sie zur Fortpflanzung der Entzündung genügen, da Wasserstoff bei seiner Verbrennung selbst Wasser erzeugt. Der Versuch würde nur dann entscheidend sein, wenn man sicher sein könnte, die letzten Moleküle des Wassers beseitigt zu haben.

Dass das bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff sich niederschlagende Wasser Hyperoxyd enthält, ist bereits von Schuller ¹⁾ nachgewiesen worden. Nach dessen Versuchen ist ein wesentliches Moment die Geschwindigkeit, mit der das brennende Gas in das umgebende eindringt. Ist diese Geschwindigkeit sehr gering, so zeigt das condensirte Wasser nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, während bei namhaftem Ueberdruck auffallende Reactionen erhalten werden. So schlug sich in einem Falle während der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff Wasser nieder, welches in 1 g 0.0008 g Wasserstoffhyperoxyd enthielt. Durch meine Untersuchungen über die Verbrennung des Kohlenoxyds ²⁾ kam ich auf die Vermuthung, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht ein gelegentlich auftretendes Nebenproduct ist, sondern in allen Fällen von der Flamme reichlich erzeugt wird, dass es unter gewöhnlichen Umständen, hier wie dort, fast vollständige Zerstörung erleidet, dass es aber, wenn die Flamme auf Wasser trifft, der Zerstörung theilweise entgeht. In der That giebt jede, auch unter

¹⁾ Wiedem., Ann. Chem. Pharm. (1832) 15. 289.

²⁾ Siehe die vorangehende Abhandlung.

gewöhnlichen Umständen brennende Wasserstoffflamme, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt, Wasserstoffhyperoxyd. Der von Schuller beobachtete günstige Einfluss der raschen Einströmung eines Gases in das andere beruht nicht darauf, dass sie die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bewirkt, sondern darauf, dass das in allen Fällen in der Flamme vorhandene Wasserstoffhyperoxyd der Zerstörung durch die rasche Entfernung aus dem Bereich der Flamme wenigstens theilweise entgeht.

Ich habe Wasser in verschiedener Weise auf brennenden Wasserstoff einwirken lassen. Ich habe es 1) in Form dünner Strahlen oder 2) als feinen Staub durch die Flamme getrieben, oder 3) eine Mischung von Wasserstoff und Luft in einer horizontalen, zum grösseren Theil mit Wasser gefüllten Glasröhre über dem langgestreckten Niveau des Wassers durch elektrische Funken zur Verpuffung gebracht, endlich 4) reinen oder mit Luft oder Sauerstoff gemengten Wasserstoff in eine Glasröhre mit sehr enger Mündung geleitet, an dieser Mündung entzündet und die Flamme einer Wasserfläche soweit genähert, dass sie dieselbe berührte — in allen Fällen nahm das Wasser eine mehr oder minder beträchtliche Menge Wasserstoffhyperoxyd auf.¹⁾ Die besten Resultate lieferte das letzte Verfahren, das hier nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen hat, wie bei dem Kohlenoxyd, da Wasserstoff, selbst wenn er aus sehr feinen Mündungen austritt, sicher fortbrennt, auch dann noch, wenn er mit Sauerstoff oder Luft gemengt ist. Dadurch wird es möglich, sehr kleine Flammen anzuwenden, die dem Wasser eine verhältnissmässig grosse Berührungsfläche bieten, und enthält die Flamme in ihrem Inneren Sauerstoff, so findet die Verbrennung auch an der Stelle statt, wo sich Flamme und Wasser berühren und der Zutritt der äusseren Atmosphäre beschränkt ist.

Die zu diesen Versuchen gebrauchten Glasröhren von 2—3 mm innerem Durchmesser sind durch Ausziehen im Gebläse an dem einen Ende so verjüngt, dass die Mündung sehr eng ist. Sie haben die Form eines lang zugespitzten Bleistiftes und verjüngen sich bis zu ihrem Ende derart, dass die Mündung zugleich die engste Stelle des capillaren Endes ist. Von der Beschaffenheit dieser Mündungen hängt die Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd aus einem bestimmten Quantum brennenden Wasserstoffs vorzugsweise ab. Im Allgemeinen ist die Ausbeute um so grösser, je feiner die capillare Mündung ist. Doch ist sie nicht davon allein abhängig, sondern auch von anderen unmerklichen Variationen in der Form der Spitze, die genau zu erkennen mir bis jetzt nicht gelang. Röhren mit scheinbar ganz gleich be-

¹⁾ 10 cem Wasser, nur wenige Minuten mit einem kleinen Wasserstoffflämmchen in Berührung, zeigen bereits intensive Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd.

schaffener, capillarer Mündung gaben sehr verschiedene Resultate und es giebt überhaupt wohl keinen chemischen Process, der in ähnlicher Weise abhängig ist von rein mechanischen Verhältnissen. Bemerkenswerth ist, dass ein und dieselbe Capillare unter gleichen Bedingungen immer dieselbe oder nur wenig verschiedene Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd giebt. Auch der Druck, unter dem das Gas aus der capillaren Oeffnung, an der es brennt, ausströmt, ist von wesentlichem Einfluss, ebenso das Quantum Sauerstoff oder Luft, das dem Wasserstoff beigemischt ist, endlich auch die mehr oder minder nahe Einstellung der Flamme. Am besten ist es, diese so zu stellen, dass nur ihr unteres Drittheil ins Wasser taucht.

Die angegebene Form der als Flammenträger dienenden Glasröhren, zu der ich erst nach vielen, mannigfach variirten Versuchen gelangte, hat sich als die zweckmässigste erwiesen. Solche Glasröhren gaben sehr kleine Flammen, ohne die Geschwindigkeit des Gasstromes zu sehr zu beeinträchtigen. Je rascher das glühende Gas in Wasser gelangt, desto grösser ist die Menge des Wasserstoffhyperoxyds, die der Zerstörung in der Flamme entgeht. Mit derartigen Röhren konnte man eine Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd von circa 7–11.3 mg, meist zwischen 8–9 mg für 1 L verbrannten Wasserstoffs erzielen.

Anfangs, als ich von der Voraussetzung ausging, dass es hauptsächlich darauf ankomme, nur sehr kleine Flammen herzustellen, benutzte ich Glasröhren, die zu sehr langen, feinen Capillaren ausgezogen waren. Solche lange Capillaren vermindern jedoch durch ihren Reibungswiderstand die Geschwindigkeit des Gasstroms, selbst wenn man starken Druck bis zu 3 Atmosphären anwendet, sehr beträchtlich, weshalb sie nur die geringe Ausbeute von 2–3 mg für 1 L verbrannten Wasserstoffs ergaben.

Ich gebe nunmehr die nähere Beschreibung eines Versuchs, in dem eine Glasröhre (A) von der vorhin beschriebenen zweckmässigen Form zur Anwendung kam: 2 L eines Gasgemisches von 64 Volumprocent Wasserstoff und 36 Volumprocent Luft befanden sich in einer graduirten Flasche, in welche durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr aus einem $2\frac{1}{2}$ m höher gelegenen Reservoir Wasser einströmte. Das hierdurch herausgepresste Gas passirte zunächst ein Gefäss mit Schwefelsäure, dann ein mit Kaliumhydrat gefülltes Röhrchen, trat dann in eine T-Röhre, die, mittelst des einen Armes mit einem Quecksilbermanometer verbunden, mittelst des anderen Armes das Gasgemisch in die Glasröhre A leitete. Vor der T-Röhre war ein Hahn angebracht, mittelst dessen man die Zufuhr des Gases und damit den Druck reguliren konnte. Die Glasröhre war mit ihrer capillaren Mündung abwärts gekehrt und unter einem Winkel von circa 45° gegen den Horizont geneigt. Sie war an dem durch eine Schraube verstellbaren Arm eines Bunsen'schen Halters befestigt, so dass sie mittelst

der Schraube ohne Veränderung des Neigungswinkels gehoben oder gesenkt und dem Niveau des in einer flachen Glasschale befindlichen Wassers (200 ccm) soweit genähert werden konnte, dass das Flämmchen an ihrer Mündung zu einem Drittheil ins Wasser tauchte.

Die Mündung der Glasröhre A. war so eng, dass 1 L des Gasgemenges bei 120 mm Quecksilberdruck erst in 45 Minuten durchpassirt war. Das Wasser nahm in diesem Versuch aus 1 L verbrannten Wasserstoffs (von 0° und 760 mm Quecksilberdruck) 0.0113 g Wasserstoffhyperoxyd auf. Es war dies das Maximum, das ich bis jetzt habe erzielen können.

Strömte das Gas bei Anwendung derselben Röhre A unter einem schwächeren oder stärkeren Druck aus, so war die Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd geringer, und enthielt es mehr Luft als 36 Volumprocent, so erlosch das Flämmchen, wenn es dem Wasser genähert wurde, in Folge zu grosser Abkühlung. (Hierbei zeigte sich mitunter die Erscheinung, dass das Gas nicht mehr an der Mündung der Glasröhre, sondern auf dem Wasser, an der Berührungsstelle zwischen Gas und Wasser, brannte.)

Bei der Enge der capillaren Mündung der Glasröhren kann in allen derartigen Versuchen ein Zurückschlagen der Flamme in die Röhre hinein niemals erfolgen, selbst dann nicht, wenn das Gasgemisch statt Luft reinen Sauerstoff enthält.

Zu bemerken ist noch, dass die kleinen Flämmchen des mit Luft gemischten Wasserstoffs einen starken Geruch nach Ozon verbreiten. Doch ist Ozon nicht nachzuweisen, denn bedeckt man das flache Glasgefäss, in welchem ein solches Flämmchen auf Wasser brennt, mit einer Glasplatte, an deren untere Fläche mit Jodzinkstärke- oder mit Mangansulfat-Lösung befeuchtete Papierstreifen befestigt sind, so bleiben dieselben farblos. Dagegen werden mit Jodzinkstärke- und Eisenvitriol-Lösung benetzte Papierstreifen sofort gebläut, was die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd auch in der die Flamme umgebenden Atmosphäre beweist. Es bleibt sonach keine andere Annahme übrig, als dass Wasserstoffhyperoxyd in dampfförmigem Zustande dem Ozon ähnlich riecht. —

Liess man grössere Quantitäten des brennenden Gasgemisches auf ein und dieselbe Menge Wasser einwirken (unter Anwendung der im vorigen Versuch gebrauchten Glasröhre A), so wurde aus jedem Liter verbrannten Wasserstoffs nicht 0.0113 g Wasserstoffhyperoxyd gewonnen, sondern die Ausbeute wurde um so geringer, je mehr Wasserstoffhyperoxyd sich im Wasser bereits angehäuft hatte.

Wurden z. B. 15 ccm Wasser (für dessen genügende Abkühlung selbstverständlich gesorgt war) der Berührung mit der Flamme jenes (unter 12 cm Quecksilberdruck ausströmenden) Gasgemisches ausgesetzt, so nahm es aus 1725 ccm verbrannten Wasserstoffs 0.016 g Wasserstoff-

hydroxyd auf, d. h. für 1 L Wasserstoff 0.0092 g. (Hierbei hatte sich die Wassermenge gleichzeitig durch das aus der Verbrennung herührende Wasser um 1.04 ccm vermehrt.)

Durch weitere 2741 ccm brennenden Wasserstoffs stieg die Menge des Wasserstoffhydroxyds auf 0.0295 g, hatte sich demnach um 0.0135 g vermehrt, was für 1 L verbrannten Wasserstoff nur 0.0049 g Wasserstoffhydroxyd ergibt.

Bei weiterer Fortsetzung des Versuchs stieg durch 2518 ccm verbrannten Wasserstoffs die Menge des H_2O_2 auf 0.0395 g, hatte demnach um 0.010 g zugenommen, was für 1 Liter verbrannten Wasserstoffs nur noch 0.004 g H_2O_2 ergibt¹⁾.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Flamme des Wasserstoffs an Wasser nicht nur H_2O_2 abgibt, sondern einen Theil desselben durch weitere Einwirkung wieder zerstört.

In Folge dieses Umstandes hat die Anhäufung des Wasserstoffhydroxyds eine Grenze. War durch fortgesetzte Einwirkung der Flamme der Gehalt des Wassers an H_2O_2 bis auf $\frac{1}{345}$ (d. h. bis auf 290 mg in 100 ccm) gestiegen, so war, wenigstens in meinen bisherigen Versuchen, das Maximum der Concentration erreicht. Zwar gab die Flamme immer noch mehr H_2O_2 ab, als sie zerstörte, da aber gleichzeitig eine entsprechende Menge des in der Flamme erzeugten Wassers sich niederschlug, so erhöhte sich der Procentgehalt nicht mehr. Ich zweifle indess trotz meiner sehr zahlreichen, vergeblichen Versuche nicht, dass es durch verbessertes Verfahren gelingen wird, aus Wasserstoffflammen noch grössere Mengen H_2O_2 und von stärkerer Concentration zu erzielen. Im Uebrigen ergibt sich schon aus den bisherigen Versuchen die überraschende Thatsache, dass durch eine Verbrennung in Glühhitze eine weit concentrirtere Wasserstoffhydroxydlösung erhalten werden kann, als durch die langsame Verbrennung irgend eines Körpers bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei ist das so gewonnene H_2O_2 chemisch rein. Es lässt beim Verdampfen keinen Rückstand, reagirt neutral und enthält weder Ammoniak noch salpetrige oder Salpetersäure. (Die Lösung mit etwas Kaliumhydrat zur Trockniss verdampft, gab, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit Jodzinkstärke keine Bläuung, auch nicht auf nachherigen Zusatz von Zinkstaub.)

¹⁾ Die capillare Mündung der Glasröhre hatte sich während dieses Versuches nicht geändert, und als man dieselbe Flamme wieder auf 200 ccm Wasser, das noch kein Wasserstoffhydroxyd enthielt, einwirken liess, wurden aus 1 Liter verbrannten Wasserstoffs bei gleicher Versuchsdauer wieder nahezu ebenso viel H_2O_2 wie früher (0.0108 g) gewonnen.

Die von Wasserstoffhyperoxydbildung begleitete Verbrennung des Wasserstoffs geht aller Wahrscheinlichkeit nach, wie die des Kohlenoxyds, unter Mitwirkung von Wasser vor sich und würde hiernach in folgenden zwei Stadien verlaufen:

1.
$$\text{H}_2 + \begin{array}{c} \text{OHH} \\ \text{OHH} \end{array} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2,$$
2.
$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}.$$

Nach dieser Annahme würde sich der inactive, gasförmige Wasserstoff bei seiner Verbrennung in Glühhitze in gleicher Weise verhalten, wie der an Palladium gebundene, active Wasserstoff in gewöhnlicher Temperatur, da sich letzterer, wie ich nachgewiesen habe, nur bei Gegenwart von Wasser oxydirt und hierbei ebenfalls intermediär Wasserstoffhyperoxyd bildet.

Es wäre aber möglich, dass Wasserstoff in Glühhitze auch ohne Mitwirkung von Wasser direct mit den Molekülen des Sauerstoffs sich vereinigt, dann ginge seine Verbrennung in folgender Weise vor sich:

1.
$$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2,$$
2.
$$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}.$$

Mag nun der Process unter Mitwirkung des Wassers stattfinden oder nicht — in jedem Falle verbrennt der Wasserstoff zunächst zu Hyperoxyd und dann erst zu Wasser und seine Verbrennung besteht lediglich aus zwei einander folgenden Reductionsvorgängen, die durch glühenden Wasserstoff bewirkt werden.

Dass sich H_2O_2 in der Wasserstoffflamme durch Oxydation von Wasser mittelst aus den Sauerstoffmolekülen abgespaltener Atome bilden könne, diese Annahme ist völlig ausgeschlossen. Ich habe schon früher durch zahlreiche Versuche erwiesen¹⁾, dass in Verbrennungsprocessen active Sauerstoffatome nicht auftreten und Wasser überhaupt nicht oxydbar ist. Auch ist nicht einzusehen, weshalb abgespaltene Sauerstoffatome es vorziehen sollten, sich in Anwesenheit des glühenden, sauerstoffgerigen Wasserstoffs nicht mit diesem, sondern mit indifferentem Wasser zu verbinden. Gleichwohl habe ich speciell für den vorliegenden Fall noch folgenden Versuch gemacht:

Ich liess die Flamme eines Gemisches von Wasserstoff und schwefliger Säure auf Wasser genau in derselben Weise, wie in den oben angeführten Experimenten einwirken. Die vorher farblose Flamme wird bei Berührung mit Wasser intensiv blau und es scheidet sich reichlich freier Schwefel aus, während man gleichzeitig den Geruch von Schwefelwasserstoff bemerkt. Von Wasserstoffhyperoxyd entsteht, da es durch die genannten Producte zerstört wird, keine Spur.

¹⁾ Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung u. s. w.

Es ist wohl nicht gestattet, anzunehmen, dass in einer Flamme, in der schweflige Säure zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt wird, active Sauerstoffatome vorhanden sind. Die Wasserstoffflamme an sich hat immer reducirende Eigenschaften. Nur an ihrem äussersten Saume, wo ihre Verbrennung vollendet ist, kann sie oxydirend wirken, aber nur mittelbar dadurch, dass sie eine Temperatur erzeugt, welche die Verbrennung vieler Körper herbeiführt.

**376. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber die
 α (Py)-*m* (B)-Dichinolyline.**

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die über das Chinin bis heute vorliegenden Untersuchungen geben der Vermuthung Raum, dass diesem Alkaloid als Muttersubstanz ein hydrirtes Dichinolylin zu Grunde liege. Unter Dichinolylin versteht man jetzt wohl allgemein einen Complex von zwei Chinolinmolekülen, die unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zusammengetreten sind.

Der Name Dichinolin muss den wirklich polymeren Chinolinen reservirt bleiben, deren Formel, wie das Dichinolin von Williams¹⁾ und Claus²⁾ ein Vielfaches des Chinolins ohne Austritt von Wasserstoff repräsentirt.

Von den vielen denkbaren Isomeren des Dichinolylins sind bisher drei dargestellt worden, aber nur eines ist seiner Constitution nach bekannt; es ist dies das Dichinolylin, wie es von W. Roser³⁾, von E. Ostermayer und W. Henrichsen⁴⁾, von O. W. Fischer⁵⁾ aus Benzidin und von A. Claus⁶⁾ aus Azobenzol mittelst der Skraup'schen Reaction dargestellt worden ist. Hier sind zwei Chinoline in ihren Benzolkernen mit einander verkettet und zwar so, dass die Bindestelle zu dem Pyridin-Stickstoff sich in der Parastellung befindet:

¹⁾ Chem. News 37, 85.

²⁾ Diese Berichte XV, 1940.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1817 u. 2757.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2444.

⁵⁾ Wien. Mon. 5, 417.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 2380.