

### 235. Moritz Traube: Ueber die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds.

(Eingegangen am 17. April.)

Das Wasserstoffhyperoxyd kann nach meinen Untersuchungen nicht, wie man bisher annahm<sup>1)</sup>, dieselbe Constitution besitzen, wie die Hyperoxyde des Mangans, Bleis, Silbers. Denn im Gegensatz zu diesen letzteren entsteht es am negativen<sup>2)</sup> Pol des galvanischen Stroms und wird zerstört am positiven Pol<sup>3)</sup>.

Ferner reducirt es alle kräftigen Oxydationsmittel, wie Uebermangan- und unterchlorige Säure, Ozon, Silber- und Quecksilberoxyd u. s. w. und wird (anscheinend katalytisch) durch die Hyperoxyde des Bleis und Mangans zersetzt.

Endlich bildet es sich niemals bei der Oxydation des (an Palladium gebundenen) Wasserstoffs durch oxydirende Sauerstoffverbindungen oder nascirenden Sauerstoff<sup>4)</sup>.

Während ferner die Oxyde des Mangans, Bleis, Silbers verhältnissmässig leicht in Hyperoxyde übergeführt werden können, gelingt es auf keine Weise, Wasser zu Hyperoxyd zu oxydiren<sup>5)</sup>.

Wasserstoffhyperoxyd entsteht nach meinen vielfältigen Untersuchungen nur bei Anwesenheit gewöhnlichen Sauerstoffs, d. h. des molekularen Sauerstoffs, nicht aber durch Sauerstoffatome, die nicht zum Molekül vereinigt sind.

Wie schon erwähnt, entsteht es bei der Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure am negativen Pol, wenn molekularer Sauerstoff als

1) Vergl. z. B. Geuther, Ann. Chem. Pharm. 224, 213.

2) M. Traube, diese Berichte XV, 2434. Diese für die Erkenntniss der Natur des Wasserstoffhyperoxyds wichtigste Thatsache ist anscheinend nicht genügend beachtet worden. (Richarz nimmt immer noch als selbstverständlich an, dass Wasserstoffhyperoxyd am positiven Pol entsteht. Wiedem. Ann. 1885, 14, 183.) Leitet man durch sehr verdünnte Schwefelsäure einen schwachen galvanischen Strom, so kann nach einiger Zeit Wasserstoffhyperoxyd in der Säure nachgewiesen werden. Trennt man die beiden Elektroden durch ein Diaphragma von gebranntem Thon oder Pergamentpapier, so entsteht an keinem der beiden Pole das Hyperoxyd. Leitet man jedoch Luft durch die den negativen Pol umgebende Flüssigkeit, so entsteht Wasserstoffhyperoxyd in reichlicher Menge, während am positiven Pol keine Spur sich bildet. In dem ersten Fall ist es demnach lediglich der vom positiven zum negativen Pol wandernde Sauerstoff, welcher sich mit dem Wasserstoff am negativen Pol zu Hyperoxyd vereinigt.

3) Schoene, Ann. Chem. Pharm. 197, 163.

4) M. Traube, diese Berichte XV, 2439.

5) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1885.

Luft oder als freier Sauerstoff vorhanden ist. Benutzt man jedoch in dem erwähnten Versuch, anstatt Luft durchzuleiten, eine mit Bleihyperoxyd überzogene Bleistange als negative Elektrode, so entsteht kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern lediglich Wasser. Es vermögen sich daher die beiden im Bleihyperoxyd enthaltenen Sauerstoffatome nicht mit Wasserstoff zu Hyperoxyd zu verbinden.

Ferner entsteht Wasserstoffhyperoxyd bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis, Eisens, Palladiumwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Wasser. Dieses letztere wird hierbei zerlegt und Wasserstoffatome desselben verbinden sich mit Sauerstoffmolekülen zu Hyperoxyd<sup>1)</sup>.

In ähnlicher Weise entsteht es bei der langsamen Verbrennung des Kupfers durch Luftsauerstoff bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure oder des kohlen-sauren Ammons<sup>2)</sup>.

Selbst in Glühhitze entsteht durch Verbrennung von Wasserstoff oder Kohlenoxyd<sup>3)</sup> mittelst molekularen Sauerstoffs Wasserstoffhyperoxyd.

Dagegen entsteht nach meinen Beobachtungen keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd, wenn Wasserstoff selbst in raschem Strom über glühendes Kupferoxyd geleitet wird, ebensowenig, wenn eine Palladiumwasserstoffplatte als positive Elektrode benutzt wird<sup>4)</sup>.

Wir sehen demnach, dass die Sauerstoffatome den Wasserstoff lediglich zu Wasser oxydiren und dass ausschliesslich die Sauerstoffmoleküle die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bewirken.

Alle diese Thatsachen, überhaupt alle bisher räthselhaften Reactionen des Wasserstoffhyperoxyds lassen sich leicht und auf einfache Weise erklären, wenn man die von Kekulé aufgestellte Hypothese, dass nicht nur Atome, sondern auch Moleküle sich mit einander zu vereinigen vermögen, dahin erweitert, dass man annimmt, die Moleküle des Sauerstoffs können sich auch mit Atomen vereinigen, ein Sauerstoffmolekül  $\text{[O} \equiv \text{O]}$  besitze zwei Valenzen, welche ganz unabhängig von den beiden im Molekül gesättigten Valenzen der Sauerstoffatome ihm selbst eigen sind, so dass die Moleküle des Sauerstoffgases gerade so wie die einatomigen Moleküle des gasigen Quecksilbers zwei Affinitäten äussern können.

Wasserstoffhyperoxyd entsteht, sobald ein Sauerstoffmolekül sich mit 2 Atomen Wasserstoff verbindet:  $\text{H} \cdots \overset{\text{II}}{\text{[O} \equiv \text{O}]} \cdots \text{H}$ .

1) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1877.

2) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1887.

3) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1890 u. 1894. Kohlenoxyd verbrennt bekanntlich nur bei Gegenwart von Wasser zu Kohlensäure.

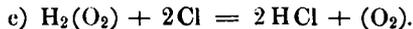
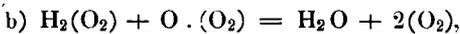
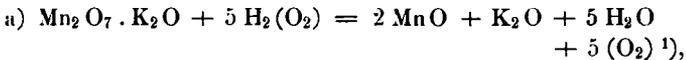
4) M. Traube, diese Berichte XV, 2439.

Im Wasserstoffhyperoxyd sind die beiden Wasserstoffatome nur lose an das Sauerstoffmolekül gebunden; daher ihre energische Reduktionskraft. Aber durch die Vereinigung des Sauerstoffmoleküls mit den Wasserstoffatomen wird, wegen der concurrirenden Anziehungskraft der Sauerstoffatome zu den Wasserstoffatomen, der innige Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome unter einander gelockert. Daher zersetzt sich schon durch Erhitzen das Wasserstoffhyperoxyd in Sauerstoff und Wasser. Dass jedoch das Sauerstoffmolekül als solches im Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, wird durch die That- sache bewiesen, dass, wenn das Hyperoxyd durch Oxydationsmittel oxydirt wird, der in Freiheit gesetzte Sauerstoff durchaus nicht die Eigenschaften von nascirendem, sondern von gewöhnlichem inactivem Sauerstoff besitzt:

Bringt man in eine Mischung von 10 ccm 2.4procentigen Wasserstoffhyperoxyd und 1—3 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volum derselben auf 5 Volumen Wasser) 0.25 g Manganhperoxydhydrat, so wird dasselbe rasch reducirt und geht unter stürmischer Sauerstoffentwicklung in Lösung über. Ist hierbei Indigosulfosäure zugegen, so wird dieselbe nach meinen Beobachtungen nicht oxydirt.

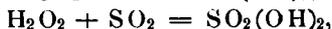
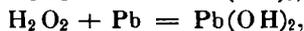
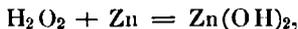
Auch der (bei Abwesenheit von Säure) durch Blei- oder Manganhperoxyd aus Wasserstoffhyperoxyd katalytisch freigemachte Sauerstoff verhält sich im nascirenden Zustand gegen Indigosulfosäure durchaus passiv.

Die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes durch oxydirende Agentien findet in der Weise statt, dass sein schwach gebundener Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff der Oxydationsmittel, bezw. mit Chlor, Brom, vereinigt, während das Sauerstoffmolekül als solches in Freiheit gesetzt wird, wie durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:



Das Wasserstoffhyperoxyd verhält sich bezüglich seines Reduktionsvermögens wie Palladium- oder Schwefelwasserstoff.

Andererseits findet die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch reducirende Körper stets in der Weise statt, dass es sich in 2 Hydroxyle spaltet, welche letztere in Verbindung treten:



<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure.

Die scheinbar katalytische Wirkung des Blei- oder Manganhyperoxyds beruht darauf, dass zunächst deren Reduction unter Freiwerden von Sauerstoffmolekülen und Bildung von Wasser und dann wieder eine Oxydation der entstandenen Oxyde stattfindet. In der That hat bereits Thenard<sup>1)</sup> bei Anwendung von concentrirtem Wasserstoffhyperoxyd grössere Mengen anderer Oxyde des Bleis nachgewiesen.

Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Edelmetalle kann mit Sicherheit nicht erklärt werden, so lange das Problem der auch in zahlreichen anderen Reactionen sich äussernden katalytischen Wirkungen der Edelmetalle noch nicht gelöst ist.

Die jetzt allgemein angenommene Hypothese (Brodie<sup>2)</sup>, Clausius<sup>3)</sup>), die reducirende Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds beruhe darauf, dass ein Sauerstoffatom desselben mit je einem Sauerstoffatom des Oxydationsmittels sich zum Molekül vereinige, ist schon darum nicht haltbar, weil, wie vorher erwähnt, der sich entwickelnde Sauerstoff nicht die oxydirenden Eigenschaften nascirender Atome besitzt. Er ist molekular schon im Entstehungszustand. Abgesehen davon zeigt das Wasserstoffhyperoxyd ein ganz anderes Verhalten, wie die nach dieser Hypothese analog zusammengesetzten Hyperoxyde des Mangans, Bleis, Silber. Diese letzteren entwickeln bei gegenseitiger Berührung Sauerstoffgas nicht, verhalten sich überhaupt passiv gegen leicht reducirbare Körper, wie Uebermangansäure, Chromsäure, Ozon u. s. w. und wirken lediglich oxydierend.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bei der »langsamen Verbrennung« durch dessen bisher angenommene Constitution nicht erklärbar ist. Wie ich nachgewiesen habe, werden bei der langsamen Verbrennung des Zinks anwesende Indigosulfosäure, Ammoniak oder Kohlenoxyd<sup>4)</sup> nicht oxydirt. Es kann also schon aus diesem Grunde das bei dieser Verbrennung auftretende Wasserstoffhyperoxyd nicht durch höhere Oxydation von Wasser oder Wasserstoff entstanden sein. Diese Thatsache führte nicht nur zur Ermittlung der Constitution des Wasserstoffhyperoxyds, sondern auch zu einer neuen Theorie der Verbrennung, nach welcher der moleculare Sauerstoff zunächst als solcher in Wasserstoffhyperoxyd übergeht und dann erst einer Spaltung unterliegt.

<sup>1)</sup> Thenard, *Traité de Chim.* I, 217.

<sup>2)</sup> Brodie, *Chem. Centralbl.* 1863, 77. *Philos. Trans.* 1850, II, 759.

<sup>3)</sup> Clausius, *Ann. Chem. Pharm.* 103, 650.

<sup>4)</sup> M. Traube, diese *Berichte* XV, 664 und XVI, 128.