

## 236. Moritz Traube: Ueber Sauerstoffmolekülverbindungen.

(Eingegangen am 17. April.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich nachzuweisen gesucht, dass die beiden Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd als Molekül enthalten sind. Dieselbe Annahme muss auch bei denjenigen Hyperoxyden gemacht werden, welche durch verdünnte Säuren in Wasserstoffhyperoxyd übergehen, da die Entstehung des letzteren allemal an die Mitwirkung von molekularem Sauerstoff geknüpft ist. Es sind dies die Hyperoxyde des Kaliums, Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums, Zinks<sup>1)</sup>, Cadmiums, Kupfers<sup>2)</sup> und Didyms<sup>3)</sup>. Diese Hyperoxyde zeigen auch dieselben Reactionen, namentlich dasselbe Reduktionsvermögen, z. B. gegen Kaliumpermanganat<sup>4)</sup>, wie das Wasserstoffhyperoxyd. So weit sie genau erforscht sind, besitzen diese Peroxyde die Zusammensetzung  $M'_2O_2$  oder  $M''O_2$ <sup>5)</sup>, so dass auch sie den Beweis liefern, dass das Sauerstoffmolekül ebenso, wie das Sauerstoffatom, aber unabhängig von diesem, zweiwerthig auftritt. Nur dem Didymhyperoxyd wird die Zusammensetzung  $Di_2O_3$  zugeschrieben; allein nach den neuesten Untersuchungen<sup>6)</sup> über das Didym muss diese Formel sehr bezweifelt werden.

Alle diese Hyperoxyde unterscheiden sich wesentlich von denen des Mangans, Bleis, Silbers, Kobalts, Nickels, Wismuths, Thalliums, welche sämmtlich am positiven Pol des galvanischen Stroms entstehen und ich schlage daher für erstere den Namen Holoxyde (*ὅλος*, ganz, weil sie ein Sauerstoffmolekül unzerlegt enthalten) vor,

1) Haass, diese Berichte XVII, 2249.

2) Krüss, diese Berichte XVII, 2593.

3) Piccini, diese Berichte XVIII, Ref. 255.

4) Nur Kupferhyperoxyd reducirt nach meinen Beobachtungen Kaliumpermanganat, wenn dessen Lösung neutral ist oder kohlen-saures Natrium enthält, nicht, wohl aber (unter stürmischer Sauerstoffentwicklung), wenn kautisches oder kohlen-saures Ammon zugegen ist. Dies erklärt sich dadurch, dass das Kupfer als solches (selbst als sehr dünner Drath) zu dem atomistischen Sauerstoff des Kaliumpermanganats in den ersteren Fällen nur schwache Verwandtschaft äussert, dasselbe aber sehr energisch reducirt bei Gegenwart von kohlen-saurem Ammon.

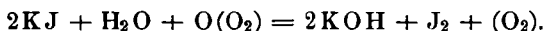
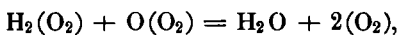
5) Das Kalium bildet ausser dem Dioxyd noch ein Tetroxyd ( $K_2O_4$ ), das offenbar 2 Moleküle Sauerstoff enthält.

6) Cleve, diese Berichte XVIII, Réf. 318; Auer v. Welsbach, Monatshefte f. Chem. 6, 477.

während der Name Hyperoxyde den höheren Oxyden der letzteren Metalle, die atomistischen Sauerstoff enthalten, verbleiben mag. Alle Holoxyde müssen naturgemäss eine paare Anzahl von Sauerstoff enthalten; es kann deshalb, entgegen der bisherigen Annahme, kein Hyperoxyd, welches eine ungerade Zahl von Sauerstoffatomen besitzt, wie z. B.  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , mit Säuren Wasserstoffhyperoxyd liefern.

Zu den Holoxyden ist auch die Verbindung  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2$  zu zählen, welche mit Flusssäure nach der Gleichung  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 + 2\text{HFl} = \text{TiFl}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  sich zersetzt.<sup>1)</sup> Das Titan würde demnach auch in der Verbindung  $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{Fl}_2$  vierwerthig sein.

Das Ozon ist die Verbindung eines Atoms mit einem Molekül Sauerstoff,  $\text{O}(\text{O}_2) = \text{O}_3$ , weil es fast stets in der Weise wirkt, dass nur ein Atom Sauerstoff verwendet wird, während zugleich inactiver Sauerstoff frei wird<sup>2)</sup>:



Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes nehmen zahlreiche, insbesondere flüchtige, organische Körper, wie Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Terpentin-, Citronen-, Wachholderbeeröl direct Luft-sauerstoff auf und bilden Holoxydverbindungen, die mit Wasser Wasserstoffholoxyd erzeugen.

Das von Brodie<sup>3)</sup> auf anderem Wege dargestellte Acetylhyperoxyd ist ebenfalls eine Holoxydverbindung, da sie mit Barytwasser Baryumholoxyd liefert.

Endlich gehört zu den Holoxyden das Oxyhämoglobin, der einzige Körper, der sich mit molekularem Sauerstoff verbindet und ihn als solchen schon bei verringertem Druck wieder entlässt.

Wie man sieht, fallen die Holoxyde mit den Antozoniden Schönbein's zusammen, das Ozon ausgenommen, das von Schönbein zu den Ozoniden gestellt wurde. Die Ozonide Schönbein's

<sup>1)</sup> Piccini, diese Berichte XVIII, Ref. 255.

<sup>2)</sup> Durch manche organische Stoffe, wie Terpentinöl, Aether, Indigoschwefelsäure, wird das Gesamtmolekül des Ozons absorbiert. Hierbei erzeugt aber das in ihm enthaltene Sauerstoffmolekül eine organische Sauerstoffmolekülverbindung (s. w. unten), welche mit Wasser Wasserstoffholoxyd erzeugt. (Vergl. Berthelot, Chem. Centralbl. 1881, 534.) Das Wasserstoffhyperoxyd entsteht also auch hier nicht, wie man bisher angenommen hat, durch Oxydation von Wasser mittelst Sauerstoffatomen.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 212.

sind Körper, die lose gebundene und eben nur deshalb kräftig wirksame Sauerstoffatome enthalten, oder, wie die Halogene, Sauerstoffatome aus Wasser frei machen. Das Ozon selbst verdankt seine chemische Activität ebenfalls dem schwach gebundenen Sauerstoffatom, wäre demnach sowohl ein Ozonid, als ein Holoxyd.

**237. Moritz Traube: Ueber den Wechsel der Valenz und über Verbindungen von Molekülen mit Atomen.**

(Eingegangen am 17. April.)

Der Sauerstoff bildet, wie in den vorangehenden Abhandlungen nachgewiesen wurde, mit dem Wasserstoff, den Alkali-, Erdalkali- und einigen Schwermetallen 2 Reihen von Verbindungen, Oxyde und Holoxyde. Wäre nicht nachgewiesen, dass der Sauerstoff in letzteren als Molekül enthalten ist, so würde man zu der Annahme gezwungen sein, dass dieses, sonst immer zweiwerthige Element in einer Reihe von Fällen einwerthig ist.

Es giebt nun auch andere Elemente, die mehr, als eine Reihe von Verbindungen bilden, in denen sie anscheinend verschiedenwerthig auftreten, und es liegt die Vermuthung nahe, dass auch hier die Ursache der wechselnden Valenz in der Fähigkeit dieser Elemente zu suchen ist, gleich dem Sauerstoff als geschlossene Moleküle in Verbindungen einzutreten. In der That giebt es Fälle, in denen eine derartige Annahme kaum zu umgehen ist.

Das Aluminium ist, wie aus seinen organischen Verbindungen  $(C_2H_5)_3Al$  und  $(CH_3)_3Al$  hervorgeht, unzweifelhaft dreiwertig. Seine Halogenverbindungen müssten demnach auf 1 Atom des Metalls 3 Atome Chlor, Brom oder Jod enthalten. Statt dessen besitzen sie, wie aus ihrer Dampfdichte hervorgeht, die Zusammensetzung  $Al_2Cl_6$ ,  $Al_2Br_6$ ,  $Al_2J_6$  und um diese Zusammensetzung, die sich selbst in sehr hohen Temperaturen nicht ändert, aus den Valenzen der Atome erklären zu können, ist man genöthigt, dem Aluminium trotz der durch die organischen Verbindungen erwiesenen Dreiwertigkeit, mindestens vier Valenzen zuzuschreiben:

