

303. F. Richarz: Ueber die Constitution der Superoxyde.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Bei der Erklärung der elektrolytischen Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure ist der leitende Gesichtspunkt für Hrn. Traube seine Theorie von den »Sauerstoffmolekülverbindungen«. Ich gedenke nicht auf die ihr zu Grunde liegenden Aufstellungen im Einzelnen einzugehen, zumal dies zum Theil schon von Hrn. Hoppe-Seyler¹⁾ und Hrn. E. Baumann²⁾ geschehen ist, welche insbesondere die Behauptung widerlegt haben, dass Wasserstoffsuperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser entstehen könne. Auch auf die jüngste gegen mich gerichtete bezügliche Abhandlung des Hrn. Traube³⁾ gehe ich nicht weiter ein als dies in der vorigen Mittheilung geschehen ist, da ich überzeugt bin, dass jeder über die Thatsachen unterrichtete aufmerksame Leser die weiteren Mängel derselben erkannt haben wird.

Auf die Frage aber will ich aufmerksam machen, welche Vorstellung man sich von Traube's Sauerstoffmolekülverbindungen machen soll, und in wiefern die Annahme derselben eine Erklärung der Erscheinungen sein könnte. Die beiden Valenzen beider Sauerstoffatome sollen sich gegenseitig sättigen, wie im freien Molekül; dies Molekül soll dann als Ganzes wieder zwei Valenzen besitzen, welche z. B. in Wasserstoffsuperoxyd durch die beiden Wasserstoffatome gesättigt seien. Wenn Hr. Traube annähme, dass in seinen Sauerstoffmolekülverbindungen die Sauerstoffatome trivalent seien, und dass in derselben die Gruppe ($-\text{O}=\text{O}-$) vorhanden sei, so würde man sich von dieser Annahme wenigstens eine fassbare Vorstellung machen können; aber die zwei Valenzen des Sauerstoffmoleküls sollen ihm selbst eigen sein, ganz unabhängig von den Valenzen der Atome⁴⁾. Es ist eine ganz neue Art von Valenzkräften, welche Traube postulirt; die Vorstellung, welche man sich von den zwischen Atomen wirksamen Valenzkräften bisher gebildet hat, reicht für diese neue Art derselben nicht aus. So lange aber diese bisher fehlende Vorstellung über die Natur der Traube'schen Valenzkräfte nicht gegeben ist, bleibt die Formel $\text{H}-\overset{\text{II}}{\boxed{\text{O}=\text{O}}}-\text{H}$ ein blosses Schema. Die Zurückführung auf eine neue Art von Kräften, von welchen eine Vorstellung nicht gegeben wird und deren Natur gänzlich unaufgeklärt

¹⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte XII, 1551; XVI, 117 und 1917.

²⁾ E. Baumann, diese Berichte XVI, 2146.

³⁾ M. Traube, diese Berichte XX, 3345.

⁴⁾ M. Traube, diese Berichte XIX, 1112.

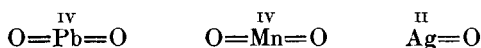
bleibt, kann als Erklärung für einige bisher mangelhaft erklärte Erscheinungen nicht gelten.

2. Die beiden Gruppen von Superoxyden, welche bereits Schönbein unter den Namen Ozonide und Antozonide unterschied, zeigen aber allerdings solche Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften, dass man nach einer Erklärung derselben suchen muss. Ein Unterschied in der Constitution fällt sofort auf, wenn man sich die Structurformeln nach der allgemein angenommenen Wertigkeit der betreffenden Elemente bildet. Bei den Antozoniden ergibt sich: die Structur $X-O-O-X$ für Wasserstoffsuperoxyd und die Superoxyde der

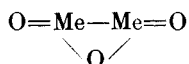
Alkalimetalle; $X \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$ für die Superoxyde der 2werthigen Metalle Baryum, Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Kupfer. Zu den Antozoniden gehören noch die Verbindung TiO_2F_2 mit der Structur:

$Fl \begin{array}{c} \diagup IV \\ | \\ \diagdown Ti \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array} \end{array}$ und die von Brodie¹⁾ entdeckten Superoxyde der organi-

schen Säureradicale, welche alle nach der Formel $\overset{I}{R}-O-O-\overset{I}{R}$ zusammengesetzt sind. Bei den Ozoniden ergibt sich



und für die Sesquioxyde der Formel Me_2O_3



Der einzige Zweifel könnte beim Silbersuperoxyd entstehen, ob demselben die Formel AgO oder die verdoppelte Ag_2O_2 zuzuschreiben ist; es ist mir keine Thatsache bekannt, welche letztere Annahme nothwendig machte.

Es ist ersichtlich, dass in allen Antozoniden zwei Sauerstoffatome als mit einer Valenz untereinander verbunden angenommen werden müssen, während dies bei den Ozoniden nirgends der Fall ist, sondern bei ihnen alle Valenzen der Sauerstoffatome mit den Valenzen der Metallatome verbunden sind. Dies ist der einzige wahre Kern der Traube'schen Theorie. Das Ozon als ein Ring von 3 Sauerstoffatomen würde eine ganz besondere Stellung einnehmen.

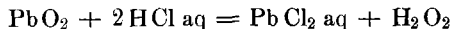
Ohne jede weitere Annahme sind hiernach einige Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Gruppen erklärlich; so zunächst die Leichtigkeit, mit welcher die Antozonide in einander übergeführt werden können, da alle dieselbe Gruppe $-O-O-$ enthalten, und zugleich, dass bei der Ueberführung auch eine Bildung von Ozon

¹⁾ Brodie, Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 1864—65, 200.

stattfinden kann, indem einzelne der nur durch eine Affinität aneinander gebundenen Atompaaire zerfallen und die isolirten Atome sich entweder mit einer anderen $-O-O-$ Gruppe oder mit dem Sauerstoff der Luft verbinden. Ferner erscheint es unmittelbar verständlich, dass häufig in Processen, in welche freie Sauerstoffmoleküle verwickelt sind, leichter ein Antozonid gebildet werden kann; in Processen in welchen einzelne Sauerstoffatome auftreten, leichter ein Ozonid; denn in den Antozoniden bleiben beide Atome benachbart; in den Ozoniden sind alle Sauerstoffatome von einander getrennt.

3. Eine weitere Erklärung der Unterschiede beider Gruppen bietet bis zu einem gewissen Grade ihr thermochemisches Verhalten, worauf bereits Hr. Berthelot aufmerksam gemacht hat ¹⁾. Er geht aus von der Thatsache, dass Eisensuperoxyd (Fe_2O_3) und Mangansuperoxyd (beides Ozonide) aus den Oxydulcarbonaten durch den Sauerstoff der Luft gebildet werden, und zeigt, dass beide Prozesse mit Wärmeabgabe vor sich gehen, während der analoge Process, die Bildung des Antozonides BaO_2 durch Einwirkung von Sauerstoff auf Baryumcarbonat mit Wärmebindung verknüpft wäre. Derselbe findet daher bei niederer Temperatur nicht statt, vielmehr wird umgekehrt Baryumsuperoxyd durch Kohlensäure zum Carbonat und Sauerstoff zersetzt.

Sodann zeigt Berthelot, dass analoge Unterschiede sich für die Bildung von H_2O_2 aus den Superoxyden ergeben; der wirklich stattfindende Process $BaO_2 + 2HCl_{aq} = BaCl_2_{aq} + H_2O_2$ entwickelt $+ 22 Cal.$; der nicht stattfindende $MnO_2 + 2HCl_{aq} = MnCl_2_{aq} + H_2O_2$ würde $19 Cal.$ absorbiren. Ich kann noch auf Grund der von Tscheltzow bestimmten Bildungswärme des Bleisuperoxyds ²⁾ hinzufügen, dass die ebenfalls nicht stattfindende Umsetzung dieses Ozonids zu H_2O_2 :



mit einer Wärmebindung von $20 Cal.$ verknüpft wäre. Für die Superoxyde oder Sesquioxyde der Formel Me_2O_3 ist die Aufstellung einer hypothetischen Formel der Bildung von H_2O_2 analog den obigen eine arithmetische Unmöglichkeit. Für die anderen Superoxyde sind die Bildungswärmen nicht bestimmt.

Diese Verschiedenheiten im thermochemischen Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden sagen aus, dass die Antozonide, nicht aber die Ozonide, einen hinreichenden Vorrath an Energie besitzen, um mit Säuren Wasserstoffhyperoxyd bilden zu können, welches seinerseits auch ein beträchtliches Quantum Energie enthält; unerklärt aber

¹⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 30, 543, 1883.

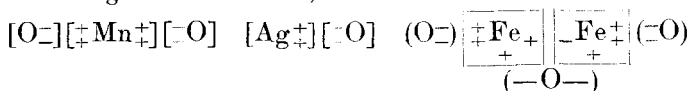
²⁾ Tscheltzow, Compt. rend. 100, 1458; Jahresber. d. Chem. 1885, 201.

bleibt, worin dieser grössere Vorrath der Antozonide an Energie begründet ist.

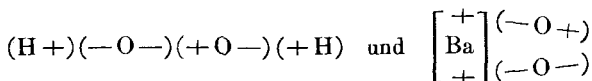
4. Dies und alles, was in dem verschiedenen Verhalten der beiden Gruppen noch räthselhaft erscheint, kann auf Grund der von Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie ¹⁾ erklärt werden. Nach derselben ist jede Valenzstelle eines Atomes mit einem Elementarquantum positiver oder negativer Elektrizität beladen. Die Kraft, mit welcher die Valenzen einander binden, ist identisch mit der Anziehung der elektrischen Elementarquanta. Diese selbst werden von den Atomen mit einer für jedes Element charakteristischen Anziehung festgehalten. Die Metalle und Wasserstoff haben eine sehr viel stärkere Anziehung zur positiven Elektrizität als zur negativen; umgekehrt Sauerstoff. Die stabilsten chemischen Verbindungen sind diejenigen, in welchen alle Valenzen mit einem Elementarquantum derjenigen Elektrizität beladen sind, zu welcher das betreffende Atom die grössere Anziehung hat.

Nach diesen Grundsätzen werden wir in allen Superoxyden die Valenzen der Metalle und des Wasserstoffs als positiv beladen anzunehmen haben, mit alleiniger Annahme der Sesquioxyde, bei welchen die eine Valenzstelle, mit welcher die beiden Metallatome sich gegenseitig binden, bei einem Atom negativ beladen sein muss. Diejenigen Valenzstellen des Sauerstoffs, welche an die positiven Valenzen von Metall oder Wasserstoff gebunden sind, müssen demnach negativ beladen sein.

Daraus ergibt sich für die Ozonide, in welchen, wie wir sahen, alle Sauerstoffvalenzen an Metall gebunden sind, dass diese auch sämmtlich negativ beladen sind; z. B.



Bei den Antozoniden dagegen, welche sämmtlich 2 Sauerstoffatome enthalten, die sich mit einer Valenz gegenseitig binden, muss diese bei einem der beiden O-Atome positiv beladen sein, z. B.



Zunächst liegt nun darin, dass die Antozonide eine positiv beladene Sauerstoffvalenzstelle enthalten, die Erklärung des grösseren Energievorrathes, welchen dieselben den Ozoniden gegenüber besitzen und welcher sich in ihrem thermochemischen Verhalten offenbart. Denn da Sauerstoff zur negativen Elektrizität eine weit grössere Anziehung besitzt, als zur positiven, repräsentirt jede + beladene

¹⁾ Siehe Citat in der vorangehenden Mittheilung.

Valenz desselben ein gewisses Arbeitsquantum, welches dann gewonnen werden kann, wenn die Valenz ihre positive Ladung gegen negative umtauscht. Bei diesem Umtausch nämlich wird die Entziehung der schwach angezogenen positiven Ladung eine geringere Arbeit erfordern, als bei der Beladung mit der stark angezogenen negativen Elektrizität gewonnen wird. Denselben durch die + beladene Sauerstoffvalenz repräsentirten Energievorrath enthalten die sämtlichen Antozonide, nicht aber die Ozonide. Damit der in letzteren enthaltene Sauerstoff H_2O_2 bilden könnte, müsste einer seiner Valenzen die kräftig angezogene negative Ladung entzogen und dafür schwach angezogene positive Ladung mitgetheilt werden; diese Umladung würde Aufwand desselben Arbeitsquantum erfordern, welchen die + beladene O-Valenz repräsentirt.

Das thermochemische Verhalten zeigt, dass wohl die Antozonide, nicht aber die Ozonide den erforderlichen Vorrath an Energie enthalten, um mit Säuren Wasserstoffsperoxyd zu bilden; die im Vorstehenden gegebene Anwendung der von Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie giebt an, worin dieser grössere Energievorrath besteht; die Thatsache, dass die Antozonide mit Säuren H_2O_2 bilden, die Ozonide dagegen nicht, ist also vollkommen erklärt.

Dem Ozon kommt die Constitution $\begin{pmatrix} + & (-O-) \\ O & \\ + & (-O+) \end{pmatrix}$ zu; an ihm

zeigt sich besonders, wie unrichtig Schönbein die Verschiedenheiten der beiden Gruppen auffasste; denn Ozon ist den Antozoniden beizugesellen¹⁾. Seine endothermische Bildung beweist, abgesehen von jeder theoretischen Vorstellung, dass es einen Vorrath an Energie besitzt; seine elektrochemische Structur bestätigt und erklärt dieses; denn in ihm sind sogar 3 Sauerstoffvalenzen positiv beladen. Doch ist von vornherein klar, dass nur das (+O-)-Atom chemisch wirksam sein wird; denn nach dessen Austritt werden die beiden andern Atome neutralen Sauerstoff (O^+)(=O) bilden, Das wirksame +O-Atom im Ozon enthält aber auch denselben Energievorrath wie die Antozonide, und es wäre also insofern die Bildung von H_2O_2 durch O_3 denkbar. Nun ist bekannt, dass in ozonhaltigem Wasser kein Wasserstoffsperoxyd gebildet wird; aber es fehlt hier auch die Möglichkeit einer Einwirkung von Säuren, wie sie bei den Antozoniden BaO_2 u. s. w. möglich und zur Bildung von H_2O_2 nothwendig ist. In anderer Weise kann aber Wasser auch durch O_3 zu H_2O_2 oxydirt werden, nämlich durch ozonisirten Aether oder Terpentinöl, welche die Uebertragung des (+O-)-Atoms vermitteln.

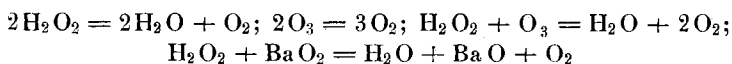
¹⁾ Nach Hrn. Traube's Theorie ist O_3 sowohl Ozonid als Antozonid (»Holoxyd«). Diese Berichte XIX, 1117.

Während eine directe Bildung eines Antozonids aus einem Ozonid nicht erfolgen kann, ist dagegen wohl das Umgekehrte denkbar; denn wenn das eine Sauerstoffatom eines Antozonids zur Bildung eines Ozonids verwandt wird, so wird dabei durch die Umladung der positiven Sauerstoffvalenz Arbeit gewonnen. In der That wird z. B. in Bleiacetat durch H_2O_2 Bleisuperoxyd gebildet; O_3 oxydirt Silber zu Silbersuperoxyd.

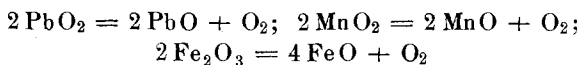
Soviel über die Möglichkeit resp. Unmöglichkeit der Ueberführung des Sauerstoffs aus einem Superoxyd in ein anderes.

5. Ebenso leicht sind alle übrigen Eigenthümlichkeiten im Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden auf Grund der entwickelten Theorie erklärbar.

Die gegenseitige Zerstörung von O_3 und H_2O_2 geschieht in der Weise, dass die beiden in ihnen enthaltenen (+ O -)-Atome sich zu neutralem Sauerstoff vereinigen. In derselben Weise erfolgt der spontane Zerfall und die gegenseitige Zerstörung anderer Antozonide; dass die gegenseitige Zerstörung von O_3 und H_2O_2 besonders schnell erfolgt, ist in deren Aggregatzuständen und dadurch bedingten lebhafteren Molecularbewegung begründet. In all diesen Fällen ist zu dem Entweichen des neutralen Sauerstoffs, mag dieser nun die Constitution $(\text{O}^\pm)(\mp\text{O})$ oder $(\text{O}^\dagger)(\text{O}^-)$ haben, kein Arbeitsaufwand erforderlich, da im freien Sauerstoffmolekül wie in den beiden (+ O -)-Atomen, aus welchen es entsteht, eine gleiche Anzahl von Valenzen positiv geladen ist. Dagegen wird ein Entweichen von Sauerstoff aus den Ozoniden immer mit Zufuhr von Energie verbunden sein müssen; ihre sämtlichen (O) Valenzen sind negativ beladen; im neutralen Sauerstoffmolekül aber sind zwei positiv beladen; die Umladung erfordert Arbeit. Diesen Verhältnissen entspricht wiederum das thermochemische Verhalten. Die Prozesse



sind exothermisch; die Prozesse



sind endothermisch.

Die beiderseitige Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyd mit Silberoxyd, Kaliumpermanganat, und die Zerstörung desselben in Alkalien beruht wie Hr. Berthelot in einer Reihe von Arbeiten gezeigt hat ¹⁾, auf der Bildung von Zwischenproducten, die derselbe mit Sicherheit nachweisen konnte; die zunächst gebildeten höheren Oxyde sind meist so leicht zersetzbar, dass dieselben nur kurze Zeit existiren und alsbald

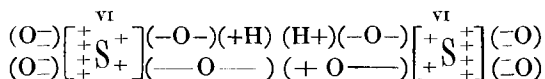
¹⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 21, 146—181, 1880. Vergl. auch Bayley, Phil. Mag., [5] 7, 126, Jahresber. Chm. 1879, 180.

in ein niederes Oxyd und Sauerstoff zerfallen. Die in Betracht kommenden Prozesse sind hierdurch zum Theil auf solche zurückgeführt, welche im Vorstehenden bereits ihre Erklärung gefunden haben; über die Constitution der übrigen noch wenig bekannten Zwischenproducte will ich keine unsicheren Vermuthungen aufstellen. Auf jeden Fall hat Hr. Berthelot bewiesen, dass jene Prozesse in erster Linie Oxydationen sind, nicht Reductionen, wie Hr. Traube meint.

Es ist ohne Weiteres zu ersehen, dass Wasser, soweit die Energieverhältnisse allein maassgebend sind, in allen Fällen, wo (+O—)-Atome auftreten, ohne Zufuhr äusserer Arbeit zu H₂O₂ oxydirt werden kann:

$(H +)(-O -)(+H) + (+O -) = (H +)(-O -)(+O -)(+H)$
 a fortiori durch (+O+)-Atome, welche dabei durch Umtausch einer positiven Ladung gegen negative noch Arbeit abgeben können. Dadurch erscheint die Bildung von H₂O₂ bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf molecularen Sauerstoff leicht verständlich; durch ein (+H)-Atom wird zunächst eine Bindung in den neutralen Sauerstoffmolekülen (O⁺)(—O) gelöst und eine ungesättigte Verbindung (H+)(—O—)(+O+) gebildet. Diese ist es, welche die von Hrn. Hoppe-Seyler (l. c.) nachgewiesenen starken Oxydationen hervorbringt. In zweiter Linie kann dann die HOO-Gruppe mit einem weiteren Wasserstoffatom H₂O₂ bilden, wobei noch durch Umladung der einen + beladenen Sauerstoffvalenz Arbeit geleistet werden kann; es kann aber auch durch das (+O+)-Atom gleichzeitig vorhandenes Wasser zu H₂O₂ oxydirt werden.

Endlich erwähne ich noch, wie auch das Verhalten der Ueberschwefelsäure vollkommen in den Rahmen der entwickelten Anschauungen passt. Nach der von mir in der vorigen Mittheilung angenommenen und begründeten Bildungsweise des Hydrates an der Anode würde dasselbe durch Vereinigung einer negativen und einer positiv-umgeladenen (SO₄H)-Gruppe entstehen. Daraus würde sich die elektrochemische Structur



ergeben, und wir finden auch bei ihr das (+O—)-Atom, welches für die Antozonide charakteristisch ist, und welches beim Zerfall der Ueberschwefelsäure Wasser zu Wasserstoffsperoxyd zu oxydiren vermag.

Die im Vorstehenden gegebene Erklärung des Verhaltens der Ozonide und der Antozonide ergibt sich als natürliche Folgerung aus der von Helmholtz'schen elektro-chemischen Theorie, ohne Aufstellung irgend einer neuen Hypothese.
