

**297. Moritz Traube: Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd aus Ueberschwefelsäure <sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Angaben über das Oxydationsvermögen der Ueberschwefelsäure stimmen nicht überein. Während Berthelot <sup>2)</sup> fand, dass sie gegen Oxal- und arsenige Säure indifferent sei, behauptet Hr. Richarz <sup>3)</sup>, dass sie, allerdings nur bei Gegenwart 70 procentiger Schwefelsäure, nicht allein Oxalsäure, sondern sogar Wasser und Stickstoff oxydire.

In nachfolgenden quantitativen Versuchen über das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Oxalsäure liess ich beide Körper nur wenige Stunden auf einander wirken, da sich erstere bei Gegenwart 70 procentiger Schwefelsäure rasch unter Bildung von  $H_2O_2$  zersetzt, eine später etwa eintretende Reaction demnach nicht mehr mit Sicherheit der Ueberschwefelsäure, sondern vielleicht dem aus ihr entstandenen  $H_2O_2$  zuzuschreiben war. Sie wurden in der Weise angestellt, dass man 40 procentige, durch Elektrolyse mit einer bestimmten Menge  $SO_4$  beladene Schwefelsäure in einem Kolben, der mit Zu- und Ableitungs-

<sup>1)</sup> Berthelot erhielt (Compt. rend. 86, 20 und 277) durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schweflig- oder Schwefelsäure-Anhydrid und Sauerstoff die Verbindung  $S_2O_7$ , die er Ueberschwefelsäure nannte.

Wie er ferner fand, bildet sich ein Körper von gleichen Reactionen auch bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure von 1.4 spec. Gewicht (Compt. rend. 86, 71) an der Anode, dem er, ohne ihn zu isoliren, die gleiche Zusammensetzung zuschrieb. Meine Untersuchungen, über die ich später ausführlicher berichten werde, haben jedoch ergaben, dass der letztere Körper nicht die Zusammensetzung  $S_2O_7$ , sondern  $SO_4$  besitzt und was, wie ich jetzt sehe, bereits Mendelejeff (diese Berichte XV, 242) vermuthete, keine Säure, sondern eine neutrale Verbindung von dem chemischen Charakter des Wasserstoffhyperoxyds, nämlich Sulfurylhyperoxyd, oder, wie ich es nenne: »Sulfurylholoxyd«,  $SO_2(O_2)$ , ist. In vorliegender Mittheilung behalte ich die Bezeichnung »Ueberschwefelsäure« zuweilen auch bei.

Wahrscheinlich ist das durch dunkle Entladungen entstehende  $S_2O_7$  eine moleculare Verbindung von  $SO_3$  und  $SO_4$ , die sich in Schwefelsäure ohne Sauerstoffentwicklung löst (Berthelot, Chem. Centralbl. 1887, 91), hierbei aber vermutlich in  $SO_3$  und  $SO_4$  zerfällt, so dass diese Lösung dann identisch wäre mit der durch Elektrolyse 40procentiger Schwefelsäure gewonnenen  $SO_4$ haltigen Flüssigkeit.

<sup>2)</sup> Berthelot, Compt. rend. 86, 20; Chem. Centrbl. 1878, 92 und 154.

<sup>3)</sup> Richarz, diese Berichte XXI, 1670.

röhren und einem absperrbaren Trichter versehen war, unter Abkühlung auf  $-12^{\circ}\text{C}$ ., durch Zusatz von Schwefelsäure auf 70 pCt. brachte, eine bestimmte Menge Oxalsäure, in 70 procentiger Schwefelsäure gelöst, zufügte, endlich nach Entfernung der Kältemischung circa 3 Stunden kohlenstofffreie Luft durch die Flüssigkeit zur Austreibung etwa gebildeter Kohlensäure durchleitete (Zimmertemperatur  $15^{\circ}\text{C}$ .). In vorgelegtem Barytwasser erfolgte keine Spur von Trübung. Die Oxalsäure war nicht zu Kohlenäure oxydirt worden.

Der Inhalt des Kolbens wurde dann rasch durch weiteren Zusatz von 70 procentiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ein Volum von 100 ccm gebracht und in 3 besonderen Proben: 1. die Oxalsäure, 2. der gesammte noch vorhandene disponible Sauerstoff, 3. der einerseits in  $\text{SO}_4$ , andererseits in  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhandene disponible Sauerstoff für sich bestimmt.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde zunächst die Ueberschwefelsäure und Wasserstoffhyperoxyd durch Eisenoxydullösung zerstört, mit Ammoniak das Eisen ausgefällt und, nachdem sich der Niederschlag durch Schütteln mit Luft zu Ferrihydrat oxydirt hatte, in dem angesäuerten Filtrat die Oxalsäure durch Permanganat titirt.

Der gesammte disponible Sauerstoff des  $\text{SO}_4$  wurde ermittelt durch Titirung mit Ferrosulfat und Zurücktitriren mit Permanganat, welches letztere nicht nur das überschüssige Eisenoxydul, sondern auch die Oxalsäure oxydirte, deren bereits (wie angegeben) ermittelte Menge vom Titer abgezogen werden konnte.

Endlich wurde in der dritten Probe durch Titriren mit Permanganat zunächst das Wasserstoffhyperoxyd und die Oxalsäure oxydirt. Nach Abzug des für die Oxalsäure erforderlichen Permanganats ergab sich die Menge des vorhandenen Wasserstoffhyperoxyds. In derselben Probe konnte dann auch mittelst Eisenoxydullösung die Ueberschwefelsäure titirt werden.

Die beiden ersten Bestimmungen sind, wie Controllversuche mit zu diesem Zweck zusammengesetzten Lösungen ergaben, genau, die dritte Bestimmung nur annähernd genau in Folge der Anwesenheit der Oxalsäure. Die Gesammtmenge des disponiblen Sauerstoffs, nach dem dritten Verfahren berechnet, war nämlich stets etwas kleiner, als nach dem zweiten Bestimmungsverfahren.

Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate zweier derartiger Versuche. Die Zahlen bedeuten Milligramme der krystallisirten Oxalsäure bezw. des disponiblen Sauerstoffs des  $\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

		SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gesamtmenge des disponiblen Sauerstoffs nach Methode II.	Gesamtmenge des disponiblen Sauerstoffs nach Methode III	Verlust an Sauerstoff <sup>1)</sup>	Oxalsäure
Versuch 1.	zu Anfang	52.8	—	51.4	48.3	1.4	100.0
	nach 3 Stunden	17.1	31.2				
Versuch 2.	zu Anfang	25.2	—	24.0	21.0	1.2	100.0
	nach 2 Stunden	7.0	14.0				

Oxalsäure hatte demnach durch SO<sub>4</sub> bei Gegenwart 70procentiger Schwefelsäure keine Veränderung erlitten.

Dabei hatten sich schon in den ersten Stunden mehr als 2 Drittheile der Ueberschwefelsäure zersetzt und deren disponibler Sauerstoff fand sich fast vollständig im neu gebildeten Wasserstoffhyperoxyd wieder. Es wird also auch die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus SO<sub>4</sub> durch die Anwesenheit von Oxalsäure nicht verhindert. Der disponible Sauerstoff der zersetzten Ueberschwefelsäure (52.8 — 17.1 = 35.7 mg) hätte im ersten Versuch hinreichen müssen, ungefähr die 2 $\frac{1}{3}$ fache Menge der vorhandenen Oxalsäure zu oxydiren.

Hätte ferner in den ersten 2—3 Stunden auch nur 1 mg Sauerstoff des Sulfurylholoxyds den Charakter activer Atome angenommen, so hätte sich durch deren Einwirkung auf Oxalsäure so viel Kohlensäure bilden müssen, um in dem vorgelegten Barytwasser einen intensiven Niederschlag von 24.5 mg Baryumcarbonat zu erzeugen.

Dauerte der Versuch länger als 2—3 Stunden, so trat allerdings Kohlensäureentwicklung ein, die indess offenbar von der oxydirenden Einwirkung des inzwischen reichlich entstandenen Wasserstoffhyperoxyds herrührte. Bei nicht zu hoher Zimmertemperatur (bei 8—10° C.) war jedoch auch dann noch die Kohlensäurebildung sehr schwach.

Auch gegen Kohlenoxyd ist SO<sub>4</sub> indifferent. 17 ccm 70 procentige Schwefelsäure, enthaltend 40.2 mg disponiblen Sauerstoff in Form von SO<sub>4</sub>, liess man in einem Kolben auf ca. 600 ccm Kohlen-

<sup>1)</sup> Unter Verlust an Sauerstoff ist die Sauerstoffmenge zu verstehen, die sich am Schluss des Versuches nicht als SO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wiederfand, sondern frei entwichen war.

oxyd unter häufigem Schütteln  $3\frac{1}{2}$  Stunden einwirken. Hierbei entstand keine Spur Kohlensäure. Dagegen war innerhalb der  $3\frac{1}{2}$  Stunden mehr als  $\frac{2}{3}$  des disponiblen Sauerstoffs, nämlich 28.8 mg in Wasserstoffhyperoxyd übergegangen und nur noch 12 mg in Form von  $\text{SO}_4$  vorhanden <sup>1)</sup>.

$\text{SO}_4$  besitzt demnach nur ein schwaches Oxydationsvermögen und man kann nicht annehmen, dass ein Körper, der nicht einmal auf Oxalsäure und Kohlenoxyd einwirkt, Wasser sollte oxydiren können. Lösten sich, wie Richarz <sup>2)</sup> annimmt, aus der Ueberschwefelsäure bei Gegenwart 70 procentiger Schwefelsäure active, Wasser oxydierende Sauerstoffatome ab, so müssten bei Anwesenheit leicht oxydirbarer Körper zunächst diese oxydirt und die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, wenn nicht ganz, so doch mindestens erheblich behindert werden. Aber das Gegentheil ist der Fall.

Selbstverständlich ist, entgegen der Behauptung von Richarz,  $\text{SO}_4$  auch gegen Stickstoff völlig indifferent. (Siehe die nächstfolgende Notiz.)

Ebensowenig bestätigte sich die Annahme von Richarz, dass die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus  $\text{SO}_4$  nur bei Anwesenheit von ca. 70 pCt. Schwefelsäure stattfindet. Stumpfte man 20 ccm 40 procentiger Schwefelsäure, die durch Elektrolyse einen Gehalt von 16 mg disponiblen Sauerstoff in Form von  $\text{SO}_4$  erlangt hatte und keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd enthielt, nach Verdünnung mit Wasser durch kohlen-sauren Baryt ab, so wurde das Sulfurylholoxyd (Sulfurylhyperoxyd) vollständig zersetzt. Es bildet sich hierbei kein lösliches Barytsalz <sup>3)</sup>, und weder im Niederschlag noch im Filtrat war ein Körper, der Jodzinkstärke bläute, vorhanden. Dagegen fand sich reichlich Wasserstoffhyperoxyd im Filtrat vor mit 7.4 mg disponiblen Sauerstoff. Der übrige disponible Sauerstoff des  $\text{SO}_4$  war aller Wahrscheinlichkeit in Gasform entwichen. Es geht aus diesem Versuch hervor, dass  $\text{SO}_4$  auch in Wasser unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerfällt.

Aber selbst dann, wenn gemäss der Behauptung des Hrn. Richarz die Ueberschwefelsäure das kräftigste aller je aufgefundenen Oxydationsmittel wäre, so bliebe es doch eine chemische Unmöglichkeit, dass sie Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd oxydiren könnte und zwar wegen der chemischen Eigenschaften dieses letzteren Körpers selbst.

<sup>1)</sup> Bei der Zerlegung des  $\text{SO}_4$  durch 70 procentige Schwefelsäure erleidet häufig der Gehalt an disponiblen Sauerstoff keine Veränderung. Der aus  $\text{SO}_4$  ausgetriebene Sauerstoff findet sich im neugebildeten Wasserstoffhyperoxyd vollständig wieder. Mitunter jedoch findet aus nicht ermittelten Ursachen ein Verlust statt, indem ein Theil des Sauerstoffs als Gas entweicht.

<sup>2)</sup> Richarz, Ann. d. Phys. und Chemie. N. F. 31, 923.

<sup>3)</sup> Nur etwas kohlen-saurer Baryt hatte sich als Bicarbonat gelöst.

Wasser ist gegen alle bisher bekannten Oxydationsmittel indifferent. Wie kann es also einen Körper geben, der Wasser oxydirt und Wasserstoffhyperoxyd intact lässt? Solche Annahme machen, heisst: Die That-sachen auf den Kopf stellen. Je kräftiger ein Oxydationsmittel, desto energischer muss es die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd verhindern<sup>1)</sup>. Der chemischen Beschaffenheit beider Körper gemäss, konnte nur umgekehrt Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser oxydirt werden und das ist in der That der Fall, denn  $H_2(O_2) + O = H_2O + O_2$ .

Weitere Versuche über das Oxydationsvermögen ergaben noch, dass violette, schwefelsaures Chromoxyd durch eine Lösung von  $SO_4$  in 40 procentiger Schwefelsäure nicht zu Chromsäure oxydirt wird. In 70 procentiger Schwefelsäure wird sogar umgekehrt Chromsäure durch Ueberschwefelsäure zu Chromoxyd reducirt infolge des Auftretens von Wasserstoffhyperoxyd<sup>2)</sup>.

Von den kräftigen Oxydationsmitteln, die bekanntlich Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung stürmisch zersetzen, unterscheidet sich  $SO_4$  auch dadurch, dass es, in 70 procentiger Schwefelsäure gelöst, Wasserstoffhyperoxyd sogar bildet, mithin ohne weitere Einwirkung auf dasselbe ist.

Bringt man aber  $SO_4$ , in 40 procentiger Schwefelsäure gelöst, mit Wasserstoffhyperoxyd zusammen, so findet eine gegenseitige Zersetzung statt, die aber sehr langsam verläuft (wie das meist bei gegenseitiger Aufeinanderwirkung zweier Holoxyde der Fall ist). Es geht das aus folgendem Versuch hervor, in welchem die Zahlen der Tabelle Milligramme des disponiblen Sauerstoffs des  $SO_4$  bezw. des  $H_2O_2$  bedeuten.

	$SO_4$	$H_2O_2$	$SO_4$ verlor Sauerstoff	$H_2O_2$ verlor Sauerstoff
Zu Anfang des Versuchs enthielt die Mischung . . . . .	1.06	0.94		
Nach 24 Stunden . . . . .	0.55	0.45	0.51	0.49
Nach 48 Stunden . . . . .	0.28	0.21	0.78	0.73

<sup>1)</sup> Dieses Argument, nach welchem allein schon der Widersinn der immer von Neuem aufgefrischten Hypothese von der Oxydirbarkeit des Wassers auf der Hand liegt, übergeht Richarz einfach mit Stillschweigen. Es verdient hierbei wohl einer Erwähnung, dass in der 13 Seiten langen Polemik des Hrn. Richarz gegen mich der experimentelle Theil aus —8 Zeilen besteht (diese Berichte XXI, S. 1670), enthaltend einen resultatlosen Versuch über das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Oxalsäure, gegenüber den zahlreichen Experimenten, durch die ich meine Ansichten über die Constitution der Holoxyde (der Körper vom Typus Wasserstoffhyperoxyd) begründet habe.

<sup>2)</sup> Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung oxydirt nach meinen Beobachtungen schwefelsaures Chromoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erfolgt die gegenseitige Zersetzung in der Weise, dass gleich viel Moleküle von  $\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerstört worden. Gleichzeitig angestellte Versuche ergaben, dass für sich allein weder eine Lösung von  $\text{SO}_4$ , noch eine solche von Wasserstoffhyperoxyd in 40 procentiger Schwefelsäure innerhalb 48 Stunden eine erhebliche Zersetzung erlitt.

Auf organische Körper scheint die Ueberschwefelsäure ebenfalls nur sehr langsam oder auch gar nicht einzuwirken. In 40 procentiger Schwefelsäure entfärbt sie Indigosulfosäure erst nach  $\frac{1}{2}$  Stunde. Ihre Lösung in verdünnter, ca. 10 procentiger Schwefelsäure kann durch Papier filtrirt werden, ohne Reduction zu erleiden, während Uebermangansäure unter gleichen Bedingungen Sauerstoff verliert. Durch Alkohol wird  $\text{SO}_4$  in neutraler Lösung<sup>1)</sup> erst nach tagelanger Einwirkung reducirt.

Dagegen kann ich die Angabe von Berthelot, dass  $\text{SO}_4$  indifferent gegen arsenige Säure ist, nicht bestätigen. Liess man 5 mg arsenige Säure auf überschüssiges  $\text{SO}_4$ , enthaltend 5 mg disponiblen Sauerstoff, beide in 40 procentiger Schwefelsäure gelöst, auch nur kurze Zeit einwirken, so verursachte schon der erste Tropfen einer verdünnten Lösung von Permanganat dauernde Röthung — ein Beweis, dass bereits sämtliche arsenige Säure oxydirt war. (Auch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt bekanntlich arsenige Säure sofort.)

Dass  $\text{SO}_4$  zu den Verbindungen von dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds gehört, die ich als Sauerstoffmolekülverbindungen, Holoxyde, bezeichnet hatte, geht aus folgenden Reactionen hervor.

Platin, sowohl als Mohr, wie als Draht, bewirkt die Zerlegung des  $\text{SO}_4$  unter Entwicklung von Sauerstoff. Zu dieser Einwirkung ist, wie ich gefunden habe, die Anwesenheit von Säure nothwendig. Andere Oxydationsmittel, wie Uebermangansäure, Chromsäure, die atomistischen Sauerstoff enthalten, entwickeln mit Platin Sauerstoff nicht.

$\text{SO}_4$ , in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Indigolösung zusammengebracht, oxydirt diese, wie erwähnt, erst nach längerer Zeit, sofort aber, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul zusetzt, zeigt also dasselbe höchst charakteristische Verhalten, wie Wasserstoffhyperoxyd.

<sup>1)</sup> Man erhält eine solche Lösung durch Abstumpfung der Lösung von  $\text{SO}_4$  in 40 procentiger Schwefelsäure mit kaustischem Kali oder Natron, Zink- oder Magnesiumoxyd. In solchen Salzlösungen kann  $\text{SO}_4$  bestehen (während es in reinem Wasser sofort zerfällt) und ohne nennenswerthen Verlust an Sauerstoff über dem Exsiccator zur Trockniss gebracht werden.

Auch gegen Wasserstoffhyperoxyd selbst verhält sich  $\text{SO}_4$ , wie bereits erwähnt, wie zwei Holoxyde zu einander.

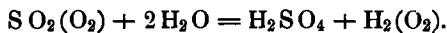
Endlich tritt  $\text{SO}_4$ , wie ich gefunden habe, in einigen Fällen als kräftig reducirender Körper auf. Wenn es auch nicht, wie Wasserstoffhyperoxyd, der Uebermangan- und Chromsäure Sauerstoff entzieht, so doch einigen Hyperoxyden.

Brachte man eine von Wasserstoffhyperoxyd gänzlich freie Lösung von  $\text{SO}_4$  in 40 procentiger Schwefelsäure mit fein gepulvertem Bleihyperoxyd zusammen, welches von 40 procentiger Schwefelsäure benetzt war, so trat sofort Sauerstoffentwicklung ein unter Bildung von schwefelsaurem Blei. 40 procentige Schwefelsäure an sich ist ohne Einwirkung auf Bleihyperoxyd. Noch energischer ist die Einwirkung auf Manganhyperoxydhydrat, das sich unter Sauerstoffentwicklung zu schwefelsaurem Manganoxydul löst.<sup>1)</sup>

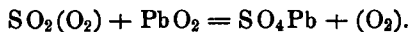
Silberhyperoxyd löst sich unter derselben Bedingung mit stürmischer Gasentwicklung zu einer klaren farblosen Flüssigkeit.

40 procentige Schwefelsäure löst schon an sich Silberhyperoxyd allmählich unter schwacher Gasentwicklung zu einer braunen Verbindung auf und setzt man zu dieser letzteren  $\text{SO}_4$  hinzu, so wird sie unter stürmischer Sauerstoffentwicklung und Entfärbung zu schwefelsaurem Silber reducirt.

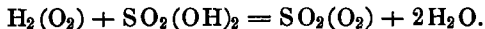
Durch die Annahme, dass  $\text{SO}_4$  eine Sauerstoffmolekülverbindung und zwar Sulfurylholoxyd,  $\text{SO}_2(\text{O}_2)$  ist, erklären sich seine Reactionen in sehr einfacher Weise. Es zerfällt bei Gegenwart 70 procentiger Schwefelsäure oder in reinem Wasser in Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure durch einfachen Platzwechsel des Sauerstoffmoleküls:



Es zersetzt sich mit den Hyperoxyden des Mangans, Bleis, Silbers, indem die Hyperoxyde an die Stelle des Sauerstoffmoleküls treten:



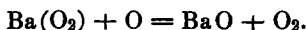
Wie Berthelot gefunden hat, wird umgekehrt Wasserstoffhyperoxyd durch concentrirte Schwefelsäure in  $\text{SO}_4$  übergeführt:



Wenn  $\text{SO}_4$  insofern sich in seinem chemischen Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd unterscheidet, dass es einerseits ein nur beschränktes Reducionsvermögen, andererseits ein kräftigeres Oxydationsvermögen besitzt, so liegt dies wohl an folgender Ursache: Nach der von mir gegebenen Erklärung beruht das Reducions-

<sup>1)</sup> Braunstein wird unter denselben Bedingungen nicht reducirt.

vermögen der Holoxyde des Wasserstoffs und der Metalle darauf, dass der Wasserstoff und die betreffenden Elemente eine grössere Verwandtschaft zu den schwach gebundenen activen Sauerstoffatomen der Oxydationsmittel haben, als zu dem Sauerstoffmolekül, so dass erstere das letztere austreiben, z. B.:



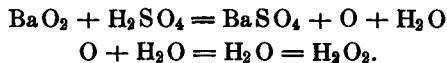
Nun giebt es aber ein Holoxyd, das auf Permanganat nicht reducirend wirkt <sup>1)</sup>, das Kupferholoxyd,  $\text{Cu}(\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , was offenbar daher rührt, dass das Kupfer, den Edelmetallen nahestehend, in neutralen Lösungen eine nur ganz geringe Verwandtschaft zum Sauerstoffatom hat.

In gleicher Weise reducirt  $\text{S O}_2(\text{O}_2)$  Uebermangansäure und Chromsäure deshalb nicht, weil unter den gegebenen Umständen das Radical  $\text{SO}_2$  eine nur geringe Verwandtschaft zum Sauerstoffatom besitzt. Den Hyperoxyden des Mangans, Silbers und Bleis gegenüber tritt dagegen noch die Verwandtschaft zu den Metallbasen hinzu, so dass hier Ausscheidung des Sauerstoffmoleküls in der oben angegebenen Weise erfolgt.

Das Oxydationsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds erklärt sich damit, dass sich unter dem Einflusse der reducirenden Körper sein Sauerstoffmolekül unter Bildung von zwei Hydroxylgruppen spaltet. Schwach reducirenden Körpern gegenüber tritt diese Spaltung sehr langsam oder garnicht ein.

Leichter spaltet sich dagegen das in dem  $\text{SO}_4$  enthaltene Sauerstoffmolekül, das aus Jodzink, selbst in sehr verdünnter Lösung, sofort Jod ausscheidet und Indigosulfosäure ungleich rascher oxydirt, als dies durch Wasserstoffhyperoxyd geschieht.

Im Uebrigen hat ja nunmehr Richarz <sup>2)</sup> zugegeben, dass die Ueberschwefelsäure zu den Verbindungen des Wasserstoffhyperoxyd-Typus (zu den Holoxyden) gehört. Dass er trotzdem an der Ansicht festhält, Ueberschwefelsäure bilde Wasserstoffhyperoxyd, indem sie Wasser oxydire, ist kaum verständlich. Denn folgerecht müsste er dann auch annehmen, dass Baryumhyperoxyd, wenn es mit verdünnten Säuren Wasserstoffhyperoxyd bilde, ebenfalls Wasser oxydire nach folgendem Schema:



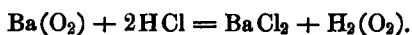
Trägt man aber Baryumhyperoxyd in verdünnte Salzsäure ein, so entsteht Wasserstoffhyperoxyd und keine Spur von Chlor, was unbedingt der Fall sein müsste, wenn hier active Atome aufträten,

<sup>1)</sup> Traube, diese Berichte XIX, 1115, Anm. 4.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1681.



da Salzsäure jedenfalls leichter oxydirbar ist, als Wasser. Ist ferner in der verdünnten Salzsäure, in die man Baryumhyperoxyd einträgt, Indigosulfosäure gelöst, so bleibt auch diese unverändert. Von dem Auftreten activer O-Atome kann somit nicht die Rede sein und es bleibt nur die Annahme übrig, dass bei der Bildung eines Holoxyds aus einem anderen Holoxyd beide Sauerstoffatome als ein Ganzes ihren Platz wechseln.



Die Existenz von Sauerstoffmolekülverbindungen bestreitet Hr. Richarz. Er weiss indess keinen anderen Einwand vorzubringen, als, dass er sich keine Vorstellung von den Valenzkräften eines Moleküls zu machen vermag<sup>1)</sup>, ein Einwand, der schon deshalb hinfällig ist, weil man bekanntlich auch über das Wesen der Valenzen der Atome nichts weniger, als klare Vorstellungen hat, ja nicht einmal weiss, ob sie constant oder wechselnd sind. Und während die Annahme, dass Wasserstoffhyperoxyd eine Sauerstoffmolekülverbindung ist, die Aufindung einer Reihe neuer Thatsachen zur Folge hatte, die auf Grund der Structur  $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$  niemals vorausgesehen werden konnten, weiss Hr. Richarz für diese letztere Structur, die er mit der Theorie der Elektrolyse von v. Helmholtz zu verknüpfen sucht, nur theoretische Speculationen beizubringen und gelangt zu Schlussfolgerungen, die den Thatsachen widersprechen.

1. Er beweist theoretisch<sup>2)</sup>, dass durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf molecularen Sauerstoff eine ungesättigte Verbindung  $(\text{H} +)(-\text{O}-)(+\text{O} +)$  entsteht, die kräftige Oxydationen ausführt, während thatsächlich Oxydationen auf diese Weise überhaupt nicht zu Stande kommen.

2. Nach seiner Ansicht müsste Wasserstoffhyperoxyd bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure primär an der Anode durch Oxydation von Wasser entstehen. Da dies aber thatsächlich nicht der Fall ist, so hatte er diesen Widerspruch gegen seine Theorie früher<sup>3)</sup> dadurch erklären wollen, dass active Sauerstoffatome an der Anode überhaupt nicht aufträten. Nachdem ich diese Behauptung durch meine Beobachtungen über die Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure widerlegt hatte<sup>4)</sup>, meint Hr. Richarz jetzt<sup>5)</sup>, ich hätte ihn missverstanden und findet nunmehr die Ursache des Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1675.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1681.

<sup>3)</sup> Richarz, Ann. d. Phys. u. Ch., N. F. XXXI, 923.

<sup>4)</sup> Traube, diese Berichte XX, 3346.

<sup>5)</sup> Richarz, diese Berichte XXI, 1671.

bleibens der primären Bildung von Wasserstoffhyperoxyd darin, dass die Wassermoleküle als Nichtleiter von der Anode nicht angezogen werden und in der dieselbe umgebenden, der Oxydation ausgesetzten Schicht überhaupt nicht vorhanden sind. Wäre aber diese neue Erklärung zutreffend, so müssten folgerichtig wenigstens die stromleitenden Oxyde der Erdmetalle, deren Hyperoxyde zum Wasserstoffhyperoxydtypus gehören, unter Bildung solcher Hyperoxyde (Holoxyde) an der Anode oxydirt werden. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. 4 procentige Barytlösung (60 cem) wurde 20 Stunden lang in einer U-Röhre der Elektrolyse unterworfen (mittelt 3 Bunsen'scher Chromsäureelemente). An der Anode hatte sich kein Niederschlag von Baryumholoxyd ( $BaO_2$ ) gebildet, überhaupt kein Körper, der auf Zusatz von Jodzinkstärke direct oder nach Zusatz von Ferrosulfat eine Bläuung gegeben hätte.

Dieser Versuch liefert gleichzeitig einen weiteren Beweis dafür, dass Wasserstoffhyperoxyd und die ihm analogen Verbindungen die ihnen früher zugeschriebene Constitution nicht besitzen. Denn die Elektrolyse von  $Ba(OH)_2$  kann nur in der Weise erfolgen, dass entweder Hydroxyle oder Sauerstoffatome als Anionen auftreten. Nach der alten Hypothese müsste im ersteren Falle durch Vereinigung von 2 Hydroxylen  $H - O - O - H$  entstehen, das alsdann mit der Barytlösung eine Fällung von Baryumhyperoxyd gäbe. Im zweiten Fall müsste die Barytlösung direct zu Baryumhyperoxyd oxydirt werden. Es treten aber an der Anode lediglich Sauerstoffatome auf, sei es, dass sie sich primär als solche ausscheiden, oder secundär aus Hydroxylen gebildet werden, die sich hier, wie auch sonst immer, nicht zu Wasserstoffhyperoxyd vereinigen, sondern gegenseitig zu Wasser- und Sauerstoffatomen zerlegen. Diese letzteren sind indifferent gegen Baryumhydrat, weil es ein höheres Oxyd des Baryums überhaupt nicht gibt.  $BaO_2$  enthält den Sauerstoff als Molekül.

Aus gleichem Grunde kann auch Wasserstoffhyperoxyd nicht an der Anode durch Oxydation von Wasser entstehen. Es gibt eben nur ein Oxyd des Wasserstoffs — das Wasser.

Eine Theorie des Wasserstoffhyperoxyds hat vor Allem die auffallende Thatsache zu erklären, dass dieser anscheinend so hoch oxydirte Körper fast alle bekannten Oxydationsmittel (die sogenannten Ozonide, d. h. nach meiner Definition: Körper, die schwach gebundene Sauerstoffatome enthalten) energisch reducirt. Eine solche Erklärung habe ich gegeben.  $H_2(O_2)$  ist, wie ich durch zahlreiche Versuche, vor Allem durch directe Synthese erwiesen habe, kein Hyperoxyd, sondern eine kräftig reducirende Wasserstoffverbindung des Sauerstoffmoleküls von dem chemischen Charakter des

Wasserstoffpalladiums. Hiernach unterscheiden sich die Reductionen durch Wasserstoffhyperoxyd in nichts von anderen Reductionsprozessen.

Hr. Richarz hat eine Erklärung der Reductionswirkungen des Wasserstoffhyperoxyds nicht gegeben, offenbar deshalb, weil dies mit der Structur  $H - O - OH$  nicht möglich ist. Er umgeht diesen wesentlichsten Gegenstand und begnügt sich, darauf hinzuweisen, dass nach Berthelot bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf eines der Ozonide (Uebermangansäure) unbestimmte Zwischenproducte entstehen. Auch soll Berthelot bewiesen haben <sup>1)</sup> dass »jene Prozesse in erster Linie Oxydationen, nicht Reductionen sind« — eine Bemerkung, die nicht recht verständlich ist, da jede Oxydation eines Körpers durch einen anderen mit einer Reduction des letzteren verknüpft sein muss. Vielleicht aber wollte Hr. Richarz sagen, Berthelot habe die bekannte, bereits längst widerlegte <sup>2)</sup> Hypothese Brodie's bewiesen, nach welcher beim Zusammentreffen von Wasserstoffhyperoxyd mit einem Ozonid beide Körper je 1 Atom Sauerstoff zur Bildung eines Sauerstoffmoleküls abgeben, also zwei oxydirende Körper sich gegenseitig oxydirend reduciren sollen. Es ist jedoch meines Wissens ein solcher Beweis von Berthelot nicht geliefert worden. Die Stelle, wo der Beweis zu finden sein soll, ist von Hrn. Richarz nicht angegeben <sup>3)</sup>.

Breslau, im Mai 1889.

### 298. Moritz Traube: Ueber das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Stickstoff und über die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds.

(Eingegangen am 29 Mai.)

Nach Angabe des Hrn. Richarz <sup>4)</sup> soll Ueberschwefelsäure, in 70procentiger Schwefelsäure gelöst, Stickstoff zu salpetriger Säure oxydiren, da eine solche Lösung nach salpetriger Säure riecht und darüber befindliche Papierstreifen, deren einer mit Lösung von Meta-

<sup>1)</sup> Richarz, diese Berichte XXI, 1681.

<sup>2)</sup> Traube, diese Berichte XIX, 1114.

<sup>3)</sup> Auf die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds und der Sauerstoffmolekülverbindungen überhaupt, insbesondere des Ozons, das als Wasserstoffhyperoxyd zu betrachten ist, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff substituiert ist, beabsichtige ich später noch einmal zurückzukommen.

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., XXXI, 923.