

Lacton-Geruch; der Siedepunkt war ca. 210°. Bei einem anderen Versuche wurde das Gemisch 7 Stunden lang bei 150° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt; beim Oeffnen der Röhre liess sich ein ziemlich starker Druck constatiren (Kohlensäureanhydrid). Es wurde ein dunkelbraunes Oel mit ca. 165° Sdp. ausgeschieden; angesichts der geringen Quantität dieses Productes ist es nicht gelungen, seine Natur zu bestimmen; wahrscheinlich stellte es das Jodür  $C_7H_{15}J$  dar.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Säure  $C_8H_{16}O_3$  verläuft also ganz analog der Reaction von Schwefelsäure; hier ist ebenfalls ein Lacton erhalten worden, bei erhöhter Temperatur aber ein Jodür, welches dem Kohlenwasserstoff  $C_7H_{14}$  entspricht; also auch beim Zerfallen der Oxysäure mit Jodwasserstoffsäure muss man zuerst die Isomerisation der  $\beta$ -Oxysäure in  $\gamma$ -Säure zulassen. Als erste Reactionsphase wird wahrscheinlich die Bildung von  $\beta$ -Jodsäure anzusehen sein, welche darauf in  $\gamma$ -Jodsäure isomerisirt; durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure erhalten wir dann das Octolacton:

$$\begin{aligned} (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH &\rightarrow (CH_3)_2CH.CHJ.C(CH_3)_2.COO \\ &\rightarrow (CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2.COOH \rightarrow (CH_3)_2CJ.CH_2.C(CH_3)_2.COO \\ &\rightarrow (CH_3)_2C.CH_2.C(CH_3)_2.CO \end{aligned}$$

Das Jodür aber muss sich durch Austritt von Kohlensäureanhydrid aus der  $\gamma$ -Jodsäure bilden:



Kiew, 10. November 1895.

### 558. J. W. Brühl: Ueber das Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 7. November.)

- I. Historisches und Theoretisches.
- II. Experimentelles: Reindarstellung. Siedetemperaturen. Haltbarkeit. Oberflächenwirkungen. Löslichkeit. Specificsches Gewicht. Explosivität. Spectrometrische Bestimmungen.
- III. Schlussfolgerungen. Constitution des Wasserstoffhyperoxyds. Constitution des Ozons und des Kohlenoxyds.

#### I. Historisches und Theoretisches.

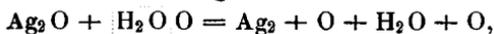
Die Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds sind, obschon dieser Körper Gegenstand zahlloser Untersuchungen ausgezeichneter Chemiker gewesen ist, heut noch fast ebenso räthselhaft, als sie es zur Zeit seiner Entdeckung durch Thenard im Jahre 1818 waren. Unter

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 107.

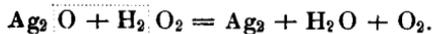
diesen auffallenden Eigenschaften ist eine der seltsamsten die, dass die sauerstoffreichste aller Verbindungen nur ein verhältnissmässig schwaches Oxydationsmittel darstellt, dagegen eines der mächtigsten Reductionsmittel. Nicht geringeres Interesse erregte auch von jeher der labile Zustand dieser Substanz und der Zerfall in Wasser und Sauerstoff durch rein physikalische, sog. katalytische Veranlassungen. Diese ungemein leicht erfolgende Spaltung ist um so merkwürdiger, als von Moritz Traube in einer grossen Reihe gediegener Experimentaluntersuchungen <sup>1)</sup> nachgewiesen wurde, dass Wasserstoffhyperoxyd durchaus nicht, wie man angenommen hatte, ein Oxydationsproduct des Wassers ist, sondern im Gegentheil ein Reductionsproduct molekularen Sauerstoffs.

Bei der Elektrolyse des Wassers z. B. kann bekanntlich — in kleiner Menge — Wasserstoffhyperoxyd erhalten werden. Dies rührt aber keineswegs, wie man glaubte, von einer Oxydation des Wassers her. Denn werden die Elektroden durch ein Diaphragma getrennt, so entsteht, wie Traube zeigte, keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd, weder an der Anode, wo sich Sauerstoff in statu nascendi abscheidet, noch an der Kathode. Wenn aber an der Kathode Luft eingeblasen wird, so bildet sich hier sofort und in sehr reichlichem Maasse das Hyperoxyd, also durch Einwirkung der hier nascirenden Wasserstoffatome auf den Luftsauerstoff. Bei nicht getrennten Elektroden entsteht demnach eine kleine Menge des Hyperoxyds nur durch den in Wasser gelösten molekularen Sauerstoff. Denn wird fertig gebildetes Wasserstoffhyperoxyd an die durch Diaphragma abgesonderte Anode gebracht, so wird es durch den hier entwickelten atomaren Sauerstoff augenblicklich zerstört.

Von grundlegender Bedeutung ist ferner der ebenfalls erst von Traube nachgewiesene Umstand, dass bei der Oxydation des Wasserstoffhyperoxyds, z. B. durch Silberoxyd, der Sauerstoff des gebildeten Wassers nicht aus dem Wasserstoffhyperoxyd stammt, sondern aus dem Oxydationsmittel. Die Reaction erfolgt also keineswegs »katalytisch« und in dem Sinne:



sondern es bildet sich anstatt nascirender Sauerstoffatome molekularer Sauerstoff:

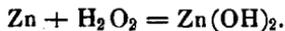


Fragt man: was ist die Ursache des höchst auffallenden chemischen und physikalischen Verhaltens dieses Körpers und in welcher Art ist es constituirte, so ist die Antwort, welche die bisher übliche Constitutionsformel  $\text{H.O.O.H}$  darauf ertheilt, eine gänzlich un-

<sup>1)</sup> Moritz Traube, diese Berichte 1882—93.

befriedigende. In der That, wenn es der Zweck derartiger Symbole ist, die Eigenschaften der Stoffe möglichst genau darzustellen, so ist wohl für den fraglichen Fall kaum eine Formel denkbar, welche diese Eigenschaften vollkommener zu verbergen vermöchte. Die eindringliche Bekämpfung dieser Auffassung von Seiten Traube's scheint dennoch ziemlich fruchtlos geblieben zu sein.

Fragt man nach den Gründen, welche für eine solche Annahme ins Feld geführt werden können, so wäre dies zunächst der Umstand, dass hydroxylirende Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds bekannt sind. So wird angegeben, dass Olefine mittels dieses Reactivs in Glycole übergehen. Eine derartige Bildung von Glycolen ist aber, wenn überhaupt, nur an einem einzigen Beispiele nachgewiesen, nämlich von Carius<sup>1)</sup>, welcher ganz beiläufig und ohne den Gegenstand eingehender verfolgt zu haben, erwähnt, dass Aethylen mit Wasserstoffhyperoxyd »verhältnissmässig sehr kleine Mengen« von Aethylenalkohol liefere. Aber selbst wenn diese Reaction auch bei den höheren Olefinen Bestätigung finden sollte, was meines Wissens bisher nicht der Fall gewesen ist, so würde sie doch für die Anwesenheit von zwei fertig gebildeten Hydroxylgruppen in dem Hyperoxyd ganz belanglos sein. Denn bekanntlich gehen die Olefine auch mit Permanganatlösung in Glycole über (Wagner), also durch Sauerstoff in Gegenwart von Wasser, d. h. durch die Summe derjenigen beiden Agentien, welche die Zersetzungsproducte des Wasserstoffhyperoxyds darstellen. Es ist ja freilich zweifellos, dass dieser Körper unter gewissen Umständen hydroxylirend wirkt, nämlich bei der Oxydation der Metalle, z. B.



Aber aus derartigen Reactionen auf die Anwesenheit von fertig gebildeten Hydroxylgruppen zu schliessen, ist, wie schon die Wirkung des Permanganats lehrt, ganz unzulässig.

Ferner wird zu Gunsten der Hydroxylform des Wasserstoffhyperoxyds seine Säurenatur genannt. Es bildet allerdings Salze, wie Baryumhyperoxyd u. s. w., allein auch darauf ist absolut keine Schlussfolgerung zu gründen, denn es gibt Säuren genug, die kein Hydroxyl enthalten.

Nach alledem darf man wohl sagen, dass die zur Zeit geltende Constitutionsformel im Grunde nichts anderes ist, als eine rein schablonenmässige Abstraction aus der herrschenden Valenz- und Structurlehre. Zur Zeit der Aufstellung jener Formel ist nicht ein Mal das Molekulargewicht der Verbindung bekannt gewesen, man hatte nur das empirische Verhältniss  $\text{H}_n\text{O}_n$  festgestellt und erst vor Kurzem ist

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 126, 209 (1863).

durch kryoskopische Messungen die vermuthete Molekulargrösse  $H_2O_2$  bestätigt worden<sup>1)</sup>.

Die Bildungsweise des Wasserstoffhyperoxyds aus atomarem (nascirendem) Wasserstoff und molekularem Sauerstoff<sup>2)</sup>, ferner die schon oben erwähnten Eigenschaften der Verbindung und namentlich die von Traube experimentell erwiesene Thatsache, dass bei allen Zersetzungen des Körpers ohne Ausnahme der entwickelte Sauerstoff durchaus nicht die Eigenschaften des nascirenden (atomaren), sondern des inactiven (molekularen) besitzt, veranlassten den genannten Forscher zu einer neuen, eigenthümlichen Anschauung in Bezug auf die Constitution. Er nahm an, dass im Wasserstoffhyperoxyd die beiden Wasserstoffatome nur lose an das Sauerstoffmolekül gebunden sind; 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<sup>3)</sup>.« Traube betrachtet demnach den Körper als eine Verbindung von Wasserstoffatomen mit einem Sauerstoffmolekül und stellt dies durch die Formel

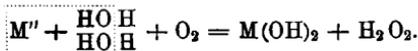


dar, in welcher das eingeklammerte Sauerstoffmolekül als zweiwerthig auftritt.

Alle diejenigen Hyperoxyde der Metalle, welche mit verdünnten Säuren Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, wie Natriumhyperoxyd, Baryumhyperoxyd u. s. w., betrachtet Traube in analoger Weise constituirt, er nennt sie »Holoxyde« (von *ὅλος*, ganz), weil sie ein Sauerstoffmolekül unzerlegt enthalten. Die Hyperoxyde des Mangans,

<sup>1)</sup> Zuerst hatte G. Tamman, Zeitschr. physikal. Chem. 4, 443 (1889) durch Gefrierpunktserniedrigung den Werth entsprechend  $H_4O_4$  gefunden. Spätere Wiederholungen dieser Versuche durch G. Carrara, Gazz. Chim. Ital. 22, II, 341 (1892), durch W. R. Orndorff und J. White, Zeitschr. physikal. Chem. 12, 63 (1893) und dann auch durch Tamman selbst, Zeitschr. physikal. Chem. 12, 431, haben aber die Molekularformel  $H_2O_2$  ergeben.

<sup>2)</sup> Dieselbe beschränkt sich keineswegs auf die Elektrolyse des Wassers, sondern findet unter anderen auch, wie Traube zeigte, bei der langsamen Verbrennung der Metalle statt:



<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 1111 (1886). — Ich werde im Nachstehenden eine etwas andere Auffassung von dem Mechanismus dieser höchst merkwürdigen Reaction angeben.

Bleis, Silbers, Kobalts, Nickels u. s. w., welche dies nicht thun und sich sämmtlich an der Anode abscheiden, während Wasserstoffhyperoxyd nur an der Kathode entsteht, bezeichnet er als gewöhnliche Hyperoxyde und sieht in ihnen Derivate zweiwerthigen, atomaren Sauerstoffs, wie z. B.  $\text{Mn} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$  u. s. w.

Die (scheinbar) katalytischen Wirkungen des Blei- und Manganhyperoxyds erklärt er damit, dass zunächst deren Reduction unter Freiwerden von Sauerstoffmolekülen und Wasserbildung und dann wieder eine Oxydation der entstandenen Oxyde stattfindet. In der That hat bereits Thenard die Bildung höherer Oxydationsstufen bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Blei- und andere Metalloxyde nachgewiesen.

Ebensowenig wie die hier nur kurz angedeuteten grundlegenden Experimentalforschungen Moritz Traube's diejenige Würdigung erfahren haben, welche ihnen unzweifelhaft gebührt, fanden seine theoretischen Schlussfolgerungen Anklang bei den Fachgenossen<sup>1)</sup>. Das Fremdartige seiner Hypothese über die Existenz von Verbindungen zwischen Molekülen und Atomen, wofür keinerlei Analoga vorlagen, scheint hauptsächlich den Stein des Anstosses gebildet zu haben<sup>2)</sup>. Dann fehlten freilich auch für die Annahme dreiwertigen Sauerstoffs irgend welche anderweitigen Erfahrungen und eine doppelte Bindung der Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd war ebenfalls experimentell nicht erwiesen. Trotzdem enthielten auch seine hypothetischen Anschauungen, wie wir sehen werden, einen entschiedenen Fortschritt.

Das Interesse der Chemiker hat sich jetzt auf's Neue dem Wasserstoffhyperoxyd zugewandt, seitdem Hr. R. Wolffenstein<sup>3)</sup> diesen als explosiv geltenden Körper durch Destillation im Vacuum rein darzustellen lehrte. Ausser dem Genannten hat sich in letzter Zeit Hr. W. Spring<sup>4)</sup> mit dem Studium dieser nach Wolffenstein's Verfahren abgeschiedenen Verbindung beschäftigt. Unter den vielen werthvollen Ergebnissen dieser Untersuchungen kann hier nur Einiges erwähnt werden.

<sup>1)</sup> Zum Beispiel in Ira Remsen's sonst trefflichem Lehrbuch der organischen Chemie wird der Anschauungen Traube's mit keinem Worte gedacht und die Constitutionsformel  $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$  für das Wasserstoffhyperoxyd als die wahrscheinlichste bezeichnet. Ausserdem wird nur noch die früher ein Mal aufgetauchte und gänzlich haltlose Formel  $\text{H} \left\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\rangle \text{O} : \text{O}$  erwähnt.

<sup>2)</sup> In der letzten Mittheilung vor seinem Tode liess er übrigens diese Hypothese fallen und bezeichnete das Wasserstoffhyperoxyd als Verbindung des Wasserstoffs mit dreiwertigem Sauerstoff.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2307 (1894).

<sup>4)</sup> Bull. Acad. Belg. [3] 29, 363, 30, 32 (1895); Zeitschr. anorg. Chem. 9, 205 (1895).

Die Anschauungen Traube's bewegen Spring, zu prüfen, ob gewisse Eigenschaften des molekularen Sauerstoffs im Wasserstoffhyperoxyd erhalten bleiben und etwa in stärkerem Maasse zur Geltung kommen, als im Wasser, welches keinen molekularen Sauerstoff enthält. Eine solche Eigenschaft ist die blaue Färbung des flüssigen Sauerstoffs<sup>1)</sup>. Wie nun die Jodammoniumverbindungen farblos, die Molekularverbindungen desselben mit  $J_2$  und  $2J_2$  aber grün oder violet sind, so gelang es auch festzustellen, dass Wasserstoffhyperoxyd in dickeren Schichten blau gefärbt ist, und zwar mehr als anderthalb Mal so stark als Wasser. Freilich ist dies kein unbedingtes Argument für die Auffassung Traube's, denn die intensivere Blaufärbung des Wasserstoffhyperoxyds könnte auch eine Folge der stärkeren Condensation des Sauerstoffs in diesem Körper sein, immerhin spricht sie mit zu Gunsten dieser Anschauung, wenn man bedenkt, dass Methyljodid farblos und Jodoform, welches 97 pCt. Jod enthält — aber atomistisch gebunden — nur lichtgelb gefärbt ist.

Auch aus der von ihm bestimmten specifischen Wärme des Wasserstoffhyperoxyds schliesst Spring, dass die Elemente  $H_2$  und  $O_2$  in ihrer Verbindung zu  $H_2O_2$  ihre potentielle Energie unvollständig verbraucht haben, was besser mit der Traube'schen Annahme einer chemisch nicht erschöpften Vereinigung von  $O_2$  mit  $H_2$  als mit der Annahme einer atomistischen Verbindung  $H-O-O-H$  übereinstimmt.

Gleichzeitig mit Hrn. Spring, aber von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, habe auch ich mich mit dem Wasserstoffhyperoxyd beschäftigt. Ich bin bei diesen nachstehend mitgetheilten Untersuchungen sowohl von dem eben genannten Forscher, als auch von Hrn. Wolfenstein auf das Freundlichste unterstützt worden und möchte es mir nicht versagen, denselben auch hier meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

## II. Experimentelles.

Reindarstellung. Zu den meisten Versuchen, namentlich zu allen physikalischen Messungen, dienten mir als Ausgangsmaterial zwei Präparate von hoher Concentration, welche mir Hr. Wolfenstein sandte. Dieselben waren durch unmittelbare Vacuumdestillation der Handelswaare erhalten, ohne vorherige Aetherextraction oder sonst welche anderweitige Behandlung<sup>2)</sup>. Die vollständige Entwässerung habe ich

<sup>1)</sup> Nach Olszewski ist die Blaufärbung des flüssigen Sauerstoffs ungefähr 50 Mal intensiver als diejenige des Wassers, dagegen ist flüssiger Wasserstoff farblos.

<sup>2)</sup> Manche Handelssorten enthalten beträchtliche Mengen von Kieselsäure und Schwermetallsalzen gelöst, wodurch beim Eindampfen und bei der Destillation starke Zersetzung des Hyperoxyds bewirkt wird. Die Entfernung solcher Beimengungen geschieht am besten durch Ausfällen mit kleinen Mengen von Barythydrat.

selbst ausgeführt, und zwar durch wiederholte Fractionirung in vacuo mit Colonnenaufsatz, was keinerlei Schwierigkeiten macht <sup>1)</sup>.

Siedetemperaturen. Bei einer Serie von Siedepunktsbestimmungen des reinen Wasserstoffhyperoxyds wurden folgende, übrigens auf keine besondere Genauigkeit Anspruch machenden, Zahlen erhalten:

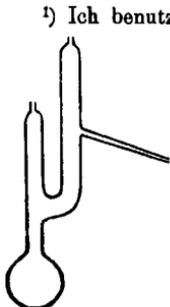
Siedepunkt	Differ.	Druck	Differ.
62.8°		21 mm	
68.7°	5.9°	26 »	5 mm
69.7°	1.0°	28 »	2 »
70.7°	1.0°	29 »	1 »
73.7°	3.0°	33 »	4 »
74.7°	1.0°	35 »	2 »
75.7°	1.0°	36 »	1 »
76.7°	1.0°	38 »	2 »
79.2°	3.0°	44 »	6 »
80.2°	1.0°	47 »	3 »

Bei wiederholter Fractionirung verschiedener Präparate unter 26 mm Druck waren folgende Siedepunkte beobachtet worden:

I	II	III
68.3	68.8	69.2

Die höchste dieser Zahlen ist als der Siedepunkt des reinsten und möglichst wasserfreien Wasserstoffhyperoxyds zu betrachten.

Haltbarkeit. Das im Vacuum destillirte Hyperoxyd ist viel haltbarer als das undestillirte, welches stets Salze, Kieselsäure u. s. w. gelöst enthält, und wie es scheint um so haltbarer je wasserfreier es ist. Eine Probe von ca. 95 pCt.  $H_2O_2$  war 6 Wochen, eine andere von 99 pCt. 5 Wochen in Kaliglasröhren eingeschmolzen, aufrechtstehend (wegen Verminderung der Oberfläche; s. das folgende) im Dunkeln und kühl aufbewahrt worden. Beim Oeffnen zeigte die erste Röhre nur geringen, die zweite kaum einen Druck. Eine dritte Probe aus absolut wasserfreiem Wasserstoffsperoxyd bestehend, wurde 50 Tage lang in einer halbkugeligen Schaaale aus widerstandsfähigem Glase über conc. Schwefelsäure, kühl und vor directem



sie functionirt vorzüglich.

<sup>1)</sup> Ich benutzte hierzu die jetzt allgemein gebräuchlichen Vacuumkolben, deren einer Hals, wie Figura zeigt, auf ca. 15 cm oberhalb des Abflusses verlängert wurde. Dies bietet, namentlich bei zersetzlichen oder explosiven Substanzen, den Vortheil, dass der zur Thermometerbefestigung dienende Kautschuk absolut trocken und unangegriffen bleibt. Der Raum zwischen Biegung und Abfluss wurde mit ca. 10 cm langen, beiderseits offenen und rundgeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhren angefüllt. Scharfkantige Glasperlen sind bei explosionsfähigen Substanzen zu vermeiden (siehe das nachstehende). Ich kann diese Vorrichtung sehr empfehlen,

Sonnenlicht geschützt, aber nicht im Dunkeln, hingestellt. Nach dieser Zeit war der mit Permanganat bestimmte Titer noch 99.48 pCt. Wasserstoffsperoxyd.

Sobald aber die Oberfläche stark vergrössert, die Glaswand uneben gemacht oder die Flüssigkeit heftig oder andauernd erschüttert wird, ist die Zersetzung eine viel raschere<sup>1)</sup>.

Oberflächenwirkungen. Dass schon die Vergrösserung der Oberfläche den Zerfall sehr begünstigt wurde bereits erwähnt. Ich habe hierüber noch einige Versuche angestellt.

Auf eine Glasplatte ausgegossen entwickelt das Hyperoxyd viel rascher Sauerstoff, als wenn es in einem kugelförmigen oder cylindrischen Gefässe aufbewahrt wird. Ist die Glasplatte matt geschliffen, so ist die Zersetzung eine stürmische. Die optische Untersuchung bot deshalb zuerst, wegen der mattirten Flächen der Glasprismen, Schwierigkeiten, die dann durch nähere Untersuchung der Oberflächenwirkungen überwunden wurden.

Versucht man absolutes oder stark concentrirtes Wasserstoffhyperoxyd durch eine ausgeglühte Asbestplatte auf der Witt'schen Scheibe in vacuo zu filtriren, so erweist sich das als unmöglich. Durch die starke Zersetzung der Flüssigkeit werden die Asbestlamellen aus einander getrieben und nach dem Abtropfen des durch Fasern stark getrübtens Filtrats erhitzt sich die Platte so heftig, dass dicke Dampf Wolken von Wasser und Wasserstoffhyperoxyd aufsteigen. Die Filtration musste wegen Explosionsgefahr unterbrochen werden.

Dagegen lässt sich auch absolutes Wasserstoffhyperoxyd durch einen Bausch von Schiessbaumwolle klar und ohne sichtbare Zersetzung filtriren und ich halte dies für das beste Filtrirmaterial. Papier, Leinen, Baumwolle oder Wolle sind hierzu nicht verwendbar. Wolle entzündet sich sogar fast augenblicklich schon durch kleine Tröpfchen.

Bekanntlich erfolgt beim Eintauchen eines Platindrahtes in hochgrädiges oder gar wasserfreies Wasserstoffhyperoxyd lebhaftere Sauerstoffentwicklung. Dass dies keine specifische Contactwirkung des Platins ist, sondern in der Hauptsache wieder Oberflächen-, Spitzenwirkung, geht aus einem sehr interessanten Versuche Spring's hervor. Derselbe brachte in eine fein polirte Platinschale 38 procentiges Wasserstoffhyperoxyd. Es zeigte sich keinerlei Zersetzung, selbst nicht beim Erwärmen bis auf 60°. Wurde die Schale dagegen geritzt,

<sup>1)</sup> Wasserfreies Hyperoxyd verträgt daher den Eisenbahntransport nicht ohne Zersetzung, wie ich mehrfach zu erfahren Gelegenheit hatte. Ich hatte eine Probe an einen Fachgenossen gesandt. Derselbe berichtete mir, dass sich beim Oeffnen des Glasrohrs eine heftige Explosion ereignete. Der gerettete Rest zeigte nur noch einen Titer von 66 pCt. Wasserstoffsperoxyd.

so trat die Sauerstoffentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und wurde stürmisch beim Erwärmen. Vermuthlich verhalten sich die anderen Edelmetalle ähnlich und die katalytischen Wirkungen derselben sind wohl, wenn nicht ganz, so zum guten Theile Oberflächenwirkungen, wie sie auch durch andere indifferente Stoffe veranlasst werden<sup>1)</sup>.

Ein indifferentes Material, welches von Wasserstoffhyperoxyd nicht benetzt wird, dürfte daher keine merkliche Oberflächenwirkung ausüben. Ein solches Material habe ich in der That gefunden, es ist das Paraffin. Aus demselben hergestellte oder damit überzogene Gefäße eignen sich daher am besten zur Aufbewahrung von wasserfreiem Wasserstoffhyperoxyd oder von wässrigen Lösungen dieses Körpers.

Löslichkeit. In Petroleumäther ist das Hyperoxyd unlöslich und scheint nicht darauf einzuwirken. Ein gutes Solvens ist bekanntlich der Aether. Da aber das Hyperoxyd auch in Wasser sehr löslich ist, so kann es hieraus nur schwer ausgeäthert werden. Eine 50 procentige Lösung enthielt nach sechsmaligem, anhaltendem Ausschütteln mit reichlichen Mengen von Aether noch ungefähr die Hälfte des Hyperoxyds. Verdünntere Lösungen eignen sich um so weniger zur Aetherextraction, als durch das anhaltende Schütteln eine beschleunigte Zersetzung stattfindet.

Specificisches Gewicht. Das schärfste Kriterium für die Reinheit und insbesondere Trockenheit des Wasserstoffhyperoxyds ist seine Dichte, da sich schon die geringste Wasserbildung durch eine erhebliche Abnahme der Dichte verräth. Das höchste specificische Gewicht, welches ich durch wiederholte Fractionirung im Vacuum erreichen konnte war

$$d_4^0 = 1.4584.$$

Dieselbe Probe, nochmals in vacuo destillirt, wobei Vor- und Nachlauf beseitigt wurde, ergab keine merkliche Aenderung mehr, nämlich

$$d_4^0 = 1.4581.$$

Nach 50 tägigem Stehen über Schwefelsäure war die Dichte herabgegangen auf

$$d_4^0 = 1.4094,$$

während der Titer noch auf 99.48 pCt.  $H_2O_2$  stand. Der höchste jener Werthe liegt also dem wahren specificischen Gewichte des absolut

<sup>1)</sup> An ebenen Flächen gleiten, um ein etwas rohes Bild zu gebrauchen, die zerbrechlichen Molekel des Wasserstoffhyperoxyds hin wie die Bälle auf dem Billard. Stossen die Bälle gegen scharfe Kanten oder Ecken, so werden sie zertrümmert.

wasserfreien Hyperoxyds jedenfalls sehr nahe. Thenard<sup>1)</sup> giebt einen fast gleichen an, nämlich 1.453, ohne die Temperatur mitzutheilen. Eine merklich höhere Zahl, nämlich

$$d_{1.5}^{1.5} = 1.4996$$

fand Spring. Er hält es indessen selbst für möglich, dass dies von der Anwesenheit kleiner Mengen eines Fremdkörpers ( $H_2O_3$ ? vergl. d. Folgende) herrühren könnte.

Explosivität. Die aus der Handelswaare nur durch Vacuumdestillation abgetrennten und mit keinerlei Reagentien in Berührung gebrachten Präparate von trockenem Wasserstoffhyperoxyd erfuhren bei wiederholtem Fractioniren in Vacuo niemals stürmische Zersetzung. Eine Explosionsgefahr bei der Vacuumdestillation derart bereiteten trockenen Wasserstoffhyperoxyds halte ich daher nach meinen Erfahrungen nicht für wahrscheinlich<sup>2)</sup>.

Hr. Spring hat dagegen bei der Vacuumdestillation eines von ihm dargestellten und durch mehrfache Aetherextractionen hindurchgegangenen Präparates von Wasserstoffhyperoxyd eine heftige Explosion gehabt. Das Material, welches zu den Untersuchungen von Spring gedient hatte, wurde mir von demselben, mit ca. 50 pCt. Wasser vermischt, zugesandt. Ich sah mich aus gewissen Gründen veranlasst, ebenfalls eine Aetherextraction dieses Präparates vorzunehmen. Sowohl die ätherische, als auch die noch unerschöpfte wässrige Lösung (diese enthielt noch ca. 25 pCt.  $H_2O_2$ ) entwickelten bei der Vacuumdestillation kaum zu bewältigende Massen eines Gases, welches stark nach Ozon roch und den Ebonithalter des Vacuumrecipienten bleichte und corrodirt<sup>3)</sup>. Die ätherische Lösung, ungefähr 125 g  $H_2O_2$  enthaltend, lieferte bei der Vacuumdestillation ca. 1 bis 2 ccm eines dickflüssigen, farblosen Rückstandes, welcher selbst bei 100° und lebhaftem Durchleiten von Luft nicht zur Verdampfung gebracht werden konnte. Die Destillate besaßen starken Ozongeruch.

Der ölige Rückstand, in eine Schale gegossen, zeigte keine Gasentwicklung und war geruchlos. Um ihn auf Explosivität zu prüfen, wurde ein Platinspatel eingetaucht und nach dem Abtropfen in die

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 10, 335 (1819).

<sup>2)</sup> Das durch Erhitzen des trockenen Wasserstoffhyperoxyds unter Luftdruck, ferner durch gewisse Reagentien (z. B.  $Ag_2O$ ) und endlich durch intensive Oberflächenwirkungen Explosionen herbeigeführt werden können, ist theils bekannt, theils aus dem Vorstehenden ersichtlich.

<sup>3)</sup> Die Destillationen mussten mit äusserster Vorsicht geleitet werden. Der ganze Apparat war hinter doppelten Glasscheiben aufgestellt, ferner die Augen des Experimentators durch doppelte Brillen geschützt. Die Destillationen verliefen ohne Unfall. Wie geboten trotzdem die Vorsichtsmaassregeln waren, ergibt sich aus dem Folgenden.

Bunsenflamme gebracht. Es erfolgte eine schwache Verpuffung mit Zurückschlagen der Flamme. Der Versuch wurde mehrmals mit gleichem Erfolge wiederholt.

Zur Ausführung von Reactionen wollte ich einen Tropfen der Flüssigkeit entnehmen. Der ergriffene Glasstab war, wie ich zwar bemerkte, aber — durch die Schwäche der Verpuffungen etwas sorglos gemacht — nicht beachtete, am Ende scharf abgeschnitten, nicht rund geschmolzen. In dem Augenblicke, in welchem der Glasstab die Flüssigkeit berührte, erfolgte eine Detonation von einer so sinnbetäubenden Gewalt und solcher zerstörenden Wirkung, wie ich Aehnliches nie erlebt habe <sup>1)</sup>.

Ueber die Natur dieses Explosivstoffs kann zunächst nichts Bestimmtes mitgeteilt werden, da durch die Explosion Alles verloren ging und ich bei den beschränkten Hilfsmitteln meines Laboratoriums und der äussersten Gefährlichkeit des Körpers noch nicht in der Lage gewesen bin, ihn von Neuem darzustellen. Nur so viel geht aus seinen Eigenschaften mit Sicherheit hervor, dass er kein gewöhnliches Wasserstoffbioxyd sein kann. Wahrscheinlich ist, dass er seine Entstehung der Einwirkung des Letzteren auf Aether verdankt. Damit ist aber nicht gesagt, dass er eine Verbindung beider Körper sein muss, ähnlich dem interessanten Explosivstoff, welchen Hr. Wolfenstein <sup>2)</sup> aus Aceton erhielt. Die reichliche Bildung von Ozon bei der vorher beschriebenen Vacuumdestillation legt vielmehr den Gedanken nahe, dass dieses bei der Destillationstemperatur oxydirend auf Wasserstoffbioxyd einwirkte und ein höheres Oxyd ( $H_2O_x$ ) <sup>3)</sup> er-

<sup>1)</sup> Die auf dem Tische stehende ca. 7 ccm messende Glaskugelschale, in welcher die nur 1—2 ccm betragende Flüssigkeit enthalten war, durchschlug die dicke Tischplatte aus Holz kreisrund und glatt in ganzem Durchmesser, wie ein Geschützprojectil. Nicht nur wurde selbstverständlich der Inhalt des unteren Schrankes demolirt, sondern auch auf dem Experimentirtisch und auf den benachbarten Tischen wurden Flaschen und Geräthe zerschmettert und ein etwa 5 Meter entferntes Fenster von einem Glasbrocken glatt durchschossen. Der in den zertrümmerten Standflaschen enthaltende Aether und Alkohol gerieth durch die Explosion (nicht etwa durch eine in der Nähe befindliche Gasflamme) in Brand. Aus der äusseren Brille, welche meine Augen schützte, waren die Glimmerplatten herausgerissen und zerfetzt worden. Obwohl ich mit Glasstaub bedeckt wurde und einige Fragmente mir durch die Kleider hindurch in den Körper eingedrungen waren, sind die Verletzungen, die ich, namentlich an den Händen, davongetragen hatte, doch sehr glücklich abgelaufen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2265 (1895).

<sup>3)</sup> Ein höheres Superoxyd ( $H_2O_3?$ ), welches sehr unbeständig ist, bildet sich nach Berthelot (Bull. Soc. Chim. 34, 140 (1880)) durch Einwirkung von Permanganat auf eine angeäuerte Lösung von Wasserstoffbioxyd bei — 12°.

zeugte, das wohl als explosiv zu erwarten wäre. Natürlich können nur neue Versuche darüber entscheiden <sup>1)</sup>.

Spectrometrische Bestimmungen. Es wurden im Ganzen vier Reihen von Messungen ausgeführt. Die Präparate I, II und III wurden jedesmal frisch nach der letzten Fractionirung untersucht, das letztere dann nochmals nach einem Zeitraum von fast zwei Monaten, nachdem es während dieser Zeit in einem kühlen Raume, vor Licht geschützt, über Schwefelsäure gestanden und sich alsdann durch Titerstellung, welche 99.48 pCt. Wasserstoffsperoxyd ergab, als beinahe ganz unverändert herausgestellt hatte.

Präparat I war aus einer von Hrn. Wolfenstein übersandten, schon sehr concentrirten Lösung, 95.2 pCt. Wasserstoffsperoxyd enthaltend, in vacuo mit Röhrenaufsatz herausfractionirt, wobei unter 26 mm Druck Alles zwischen 63—68.3° übergegangen war, die Hälfte bei 68.3, welche zur Messung benutzt wurde.

Präparat II stammte aus einer zweiten Sendung des Hrn. Wolfenstein, welche 98.5 pCt. Wasserstoffsperoxyd enthielt und bei der Fractionirung unter 26 mm zum grössten Theil bei 68.8° destillirte.

Präparat III war durch nochmalige Vacuumfractionirung der vereinigten Proben I und II erhalten worden, wobei unter 26 mm ungefähr zwei Drittel ganz constant bei 69.2° überging.

Präparat IV war das eben erwähnte, nach dem Stehen über Schwefelsäure untersucht.

Da bei den optischen Messungen die mattgeschliffenen Prismenflächen zu lebhafter Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds Veranlassung gaben, so wurden diese Flächen mit geschmolzenem Paraffin bedeckt, ebenso die polirten Deckgläser damit angekittet und zur Befestigung des Thermometers ein aus Paraffin gegossener Stöpsel benutzt. Dieser Kunstgriff bewährte sich vortrefflich, die Flüssigkeit entwickelte keinen Sauerstoff.

<sup>1)</sup> Die Vermuthung Wolfenstein's (loc. cit.), dass Wasserstoffhyperoxyd erst durch Behandlung mit Aether besondere Explosivität acquirire, gewinnt durch das vorstehende an Wahrscheinlichkeit. Die Eigenschaften des von mir isolirten Explosivkörpers, seine Beständigkeit bei 100° und seine beispiellose Empfindlichkeit gegen Spitzenwirkungen, unterscheiden ihn aber auffallend von der aus Aceton entstehenden Substanz.

Der Aether liefert möglicher Weise eine intermediäre, unbeständige Verbindung mit Wasserstoffbioxyd, welche dann bei der Destillation Ozon und weiter den Körper  $H_2O_x$  (?) bildet.

Bei Aetherdestillationen so häufig sich ereignende Explosionen möchten vielleicht auf ähnlichen Vorgängen beruhen, da feuchter Aether bekanntlich oft Wasserstoffhyperoxyd enthält. Es dürfte daher rathsam sein, den Aether vor der Destillation mit Permanganat durchzuschütteln, welches Superoxyde rasch zerstört.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Bestimmungen für die vier Präparate zusammengestellt.

Constanten des Wasserstoffhyperoxyds  $H_2O_2$ .

Siedepunkt unter 26 mm	Specificches Gewicht				Tempe- ratur t	Brechungsindices n bei der Temperatur t					
	$d_4^0$	$d_{15}^0$	$d_{20}^0$	$d_4^t$		Li	$H_\alpha$	$N_a$	Tl	$H_\beta$	$H_\gamma$
I	1.4455	—	1.4249	1.4262	18.7	—	—	1.40650	—	—	—
II	1.4584	—	1.4378	1.4382	19.6	1.40445	1.40485	1.40695	1.40910	1.41177	1.41561
III	1.4581	1.4485	1.4375	1.4371	20.4	1.40379	1.40421	1.40624	1.40850	1.41100	1.41494
IV	1.4094	1.3999	1.3888	1.3955	14.0	1.39802	1.39839	1.40051	1.40266	1.40514	1.40880

Temperatur t	Specifiche Refraction und Dispersion $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R}$				Molekulare Refraction und Dispersion $\frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{M}$			
	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
I	—	0.1724	—	—	—	5.862	—	—
II	0.1704	0.1711	0.1743	0.0039	5.792	5.819	5.928	0.136
III	0.1703	0.1710	0.1742	0.0039	5.789	5.814	5.924	0.135
IV	0.1731	0.1739	0.1771	0.0040	5.885	5.913	6.021	0.136

Wie sich aus vorstehenden Zahlen ergibt, sind bei dem Präparat IV, welches nur ca.  $\frac{1}{2}$  pCt. Wasser enthielt, die Abweichungen in sämtlichen Constanten die stärksten, namentlich hinsichtlich der Dichte und der Brechungsindices. In Bezug auf die spezifische Refraction  $\mathfrak{R} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$  erreichen die Differenzen in allen Fällen nicht ein Mal drei Einheiten der dritten Decimale, liegen also noch durchaus innerhalb der erfahrungsmässigen Fehlergrenzen. Die spezifische Dispersion ist überall fast ganz gleich. Die übrigen Präparate, welche nur verschwindende Spuren von Feuchtigkeit enthalten haben können, weisen durchgehends eine sehr nahe Uebereinstimmung der Constanten auf, insbesondere die wiederholt fractionirten Proben II und III, welche als die reinsten zu betrachten und physikalisch fast absolut gleich sind. Die stärksten Abweichungen, die hinsichtlich der wichtigsten Constanten, der Molekularrefractionen, unter allen vier Präparaten vorkommen, erreichen nur den Betrag von 0.09 und in Bezug auf die Molekulardispersion nur 0.001. Das Mittel aus den Bestimmungen für die Präparate II und III wird sich den wahren Constanten des absolut reinen und trockenen Wasserstoffhyperoxyds am meisten nähern. In Bezug auf die molekulare Refraction und Dispersion wäre dies also

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
5.791	5.817	0.136

In wässriger Lösung ist das Wasserstoffhyperoxyd bereits vor einigen Jahren spectrometrisch untersucht worden. Für Concentrationen zwischen 8—25 pCt. Wasserstoffhyperoxyd fand Carrara <sup>1)</sup> für  $\mathfrak{M}_\alpha$  Werthe, die zwischen 5.59 und 5.74 liegen, was mit meinen Messungen recht befriedigend übereinstimmt.

### III. Schlussfolgerungen.

#### Constitution des Wasserstoffhyperoxyds.

Die vorstehend mitgetheilten Bestimmungen führen zu wichtigen Schlüssen in Bezug auf die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds.

Zieht man von den spectrometrischen Constanten des Wassers diejenigen eines Wasserstoffatoms ab, dessen Werthe bekanntlich in dem gasförmigen Elemente und in seinen Verbindungen sehr nahe gleich sind, so ergibt sich für den Hydroxylrest

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
H. O. H	3.69	3.71	0.09
H	1.10	1.05	0.04
H. O.	2.59	2.66	0.05

<sup>1)</sup> Gazzetta Chim. Ital. 22 II, 346 (1892).

Da die Hydroxylgruppe im Wasser, in den Verbindungen mit Kohlenstoff und mit Stickstoff ( $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$  etc.) nahezu ganz identische spectrometrische Werthe zeigt <sup>1)</sup>, so ist kein Grund anzunehmen, dass durch die Vereinigung zweier Hydroxylgruppen untereinander diese Constanten wesentliche Aenderungen erfahren würden. Es er giebt sich hiernach für das Wasserstoffhyperoxyd unter Zugrundelegung der Constitutionsformel

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{\text{Na}}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
H . O . O . H	5.18	5.32	0.10

Diese Zahlen sind aber weit entfernt von den beobachteten, und zwar viel kleiner als diese, nämlich als

	5.79	5.82	0.14
--	------	------	------

Die Abweichungen überschreiten ganz ausserordentlich alle Differenzen, welche bei der Untersuchung der verschiedenen Präparate von Wasserstoffhyperoxyd vorkamen.

Die nächst liegende Interpretation der Thatsache, dass die spectrometrischen Constanten des Wasserstoffhyperoxyds wesentlich grösser sind als der Formel H . O . O . H entspricht, ist offenbar die, dass diese Zusammensetzung nicht zutrifft, vielmehr die beiden Sauerstoffatome in sogenannter mehrfacher Bindung mit einander vereinigt sind.

Sollte dies in Wahrheit der Fall sein, so müssten auch die Atome in dem molekularen Sauerstoff sich unter einander in mehrfacher Bindung befinden. Es ist dies zwar ohnehin ein Postulat der Theorie, der Valenzlehre, aber experimentell bewiesen wurde es niemals. Auf spectrometrischem Wege lässt es sich aber, was keineswegs überflüssig ist, beweisen, namentlich seit durch die Arbeiten von Olszewski und Witkowski <sup>2)</sup> und insbesondere durch die erst vor wenigen Wochen veröffentlichten Untersuchungen von Liveing und Dewar <sup>3)</sup> die spectrometrischen Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs in dem gesammten Umfange des sichtbaren Strahlungsbezirkes bekannt geworden sind.

Vergleichen wir nämlich die optischen Aequivalente, welche zwei Atomen von Sauerstoff im Wasser zukommen, mit den Constanten von molekularem Sauerstoff,  $\text{O}_2$ , so er giebt sich folgendes <sup>4)</sup>:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{\text{Na}}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
2 O im Wasser . . . . .	2.968	3.212	0.036
$\text{O}_2$ als molekularer Sauerstoff	flüssig 3.958	3.964	0.069
	gasförmig —	4.09	—

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2518 (1893).

<sup>2)</sup> Bullet. Acad. Cracovie, Octob. 1891, 341.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. 37, 268, September 1895.

<sup>4)</sup> Im Nachstehenden sind die Beobachtungen von Liveing und Dewar benutzt. Die Brechungsindices des flüssigen Sauerstoffes für  $\text{H}_\alpha = 1.2210$

Es zeigt sich also, dass sämtliche Constanten des molekularen Sauerstoffes bedeutend *grösser* sind und die Dispersion sogar doppelt so gross als bei dem Sauerstoff des Wassers. Dies sind aber, wie bekannt, die sichersten Kriterien einer mehrfachen Bindung der Atome.

Wenn nun im Wasserstoffhyperoxyd die Sauerstoffatome ebenfalls polyvalent unter einander verkettet sein sollten, so könnte es doch nur mittels einer geringeren Anzahl von Valenzen der Fall sein, als es beim molekularen Sauerstoff stattfindet.

Gesetzt, diese Annahme betreffe die Beschaffenheit des Wasserstoffhyperoxyds entspräche der Wirklichkeit, so wäre nicht allein zu erwarten, dass seinen Sauerstoffatomen *grössere* spectrometrische Aequivalente zukommen als den Sauerstoffatomen des Wassers — was in der That als zutreffend nachgewiesen worden ist — sondern es würden ferner die Sauerstoffconstanten des Wasserstoffhyperoxyds voraussichtlich etwas *kleiner* sein als diejenigen des molekularen Sauerstoffes. Der Vergleich der Versuchsergebnisse zeigt nun das folgende:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Sauerstoff im Wasser (2 O) . . . . .	2.968	3.212	0.036
Sauerstoff, O <sub>2</sub> , im Wasserstoffhyperoxyd	3.591	3.717	0.055
Sauerstoff, O <sub>2</sub> , molekular			
{flüssig . . . . .	3.958	3.964	0.069
{gasförmig . . . . .	—	4.09	—

Man findet also eine vollständige Bestätigung der Theorie in allen Konsequenzen und bis ins einzelne.

Wenn die Thatsachen, wie wir gesehen haben, zu dem Ergebniss führen, dass die Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd unter einander mehrfach verkettet sein müssen, so wäre die nächstliegende Annahme, wie es Traube that, die, dass dem Hyperoxyd die Constitution



zukomme.

Allein gegen eine solche Annahme sprechen auch jetzt noch Gründe, gewichtig genug, um sie als unzulässig zu bezeichnen. Denn weder ist jemals eine Verbindung bekannt geworden, in welcher dreierwerthiger Sauerstoff zu vermuthen wäre, noch zeigt im periodischen System irgend ein anderes Element der Sauerstoffgruppe Andeutungen von Trivalenz.

---

und für  $H_\gamma = 1.2251$  wurden aus denjenigen für die rothe und blaue Cadmiumlinie nach Cauchy von mir berechnet und daraus dann weiter die Molekularrefraction  $\mathfrak{M}_\alpha$  und die Molekulardispersion  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ . Für den gasförmigen Sauerstoff sind die angeführten Werthe das Mittel aus allen vorliegenden Messungen (J. W. Brühl, Refraction der Gase und Dämpfe, Zeitschr. physik. Chem. 7, 25 [1891]).

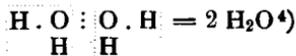
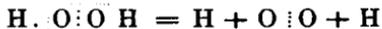
Dagegen treten bekanntlich Schwefel, Selen und Tellur sowohl zwei-, als auch vierwerthig auf. Aber auch für die Quadrivalenz des Sauerstoffes selbst liegen bereits gewichtige Zeugnisse vor. Als solche sind zu nennen Heinrich Rose's Quadrantoxyde, wie  $\text{Ag}_4\text{O}$  etc., namentlich aber eine von Hrn. Friedel<sup>1)</sup> entdeckte und genau studirte Verbindung von Chlorwasserstoff und Methyläther,  $\text{HCl}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Diese Verbindung existirt sowohl im flüssigen, als auch, obwohl leicht dissociirbar, im gasförmigen Zustande.<sup>2)</sup> Ihre Dissociationsverhältnisse unterliegen genau denselben Gesetzen wie diejenigen des Salmiaks, Phosphorpentachlorids, Stickstoffbioxyds und anderer dissociationsfähigen, früher als »molekular« bezeichneten Verbindungen<sup>3)</sup>. Friedel selbst hat auch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sein Chlorwasserstoff-Methyläther ein wichtiges Argument zu Gunsten der Vierwerthigkeit des Sauerstoffes darstellt.

Dies angenommen, würde der Sauerstoff, wie so viele andere Grundstoffe, eine maximale Valenz besitzen, welche nur in gewissen Verbindungen voll zur Geltung kommt. Wenn er also im freien Zustande vierwerthig ist, so würde sich für das Wasserstoffhyperoxyd die Constitution



ergeben.

Mit einer solchen Auffassung stehen alle erörterten spectrometrischen Ergebnisse in vollstem Einklang; ebenso auch alle übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds. Ich erinnere an seine Bildung aus nascirendem (atomarem) Wasserstoff und molekularem Sauerstoff und seine sofortige Zerstörung durch nascirenden Sauerstoff. Ferner an seinen leicht erfolgenden Zerfall in Wasser und molekularen Sauerstoff, welche Reaction man sich in zwei Phasen ablaufend zu denken hat:



Weiter ist als besonders charakteristisch das starke Reductionsvermögen zu nennen, veranlasst durch die lockere, *weil nur mittels supplementärer Valenzen erfolgende* Bindung der Wasserstoffatome —

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 24, 160 und 241 (1895).

<sup>2)</sup> Auf diesen, für vorliegenden Gegenstand fundamental wichtigen Fall bin ich im Gespräche mit Hrn. Nernst aufmerksam gemacht worden.

<sup>3)</sup> Vergl. auch W. Nernst, Theoret. Chem. 354.

<sup>4)</sup> Die Reducirbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds durch nascirenden Wasserstoff ist von Moritz Traube (diese Berichte 21, Ref. 821 [1885]) experimentell nachgewiesen worden.

die Grundursache der ausserordentlich labilen Natur des Körpers. Die hier entwickelte Constitution erklärt endlich auch die interessante thermochemische Beschaffenheit des Wasserstoffhyperoxyds, dessen Zerfall in Wasser und Sauerstoff bekanntlich eine stark exothermische Reaction darstellt, in eleganter Weise. Es muss nämlich bei der Bildung des Hyperoxyds aus den Elementen durch Spaltung einer Molekel Wasserstoff Arbeit geleistet werden. Die in den getrennten Wasserstoffatomen aufgespeicherte Energie wird durch die schwache Bindung mit einer nur wenig gelockerten Sauerstoffmolekel nicht verbraucht. Diese Energie muss aber zum Vorschein kommen, wenn eine durch irgend welchen Anstoss zerfallende Molekel des Wasserstoffhyperoxyds die in erster Phase nascirenden Wasserstoffatome zur Reduction einer nächsten Molekel des Hyperoxyds liefert. Der schliessliche Umsatz in molekularen Sauerstoff und Wasser muss daher eine exothermische Reaction sein<sup>1)</sup>.

Alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds, welche Angesichts der alten Formel  $H \cdot O \cdot O \cdot H$  als eben so viele Räthsel erschienen, werden also im Lichte der neuen Auffassung durchsichtig, ja selbstverständlich<sup>2)</sup>.

Constitution des Ozons. Der Gedanke liegt nahe, dass dem Ozon eine ähnliche Constitution zukommt wie dem Wasserstoffhyperoxyd, nämlich



Diese Frage kann aber ebenso wenig durch eine schematische Abstraction aus der Structurlehre gelöst werden, als dies beim Wasserstoffhyperoxyd der Fall war und ist durch das Experiment zu entscheiden. Auch hier kann die spectrometrische Untersuchung zum Ziele führen. Die erstere Formel würde nämlich Constanten erwarten lassen, die sich aus der Summe derjenigen des Sauerstoffs im Wasser und im Wasserstoffhyperoxyd zusammensetzen und also grösser sein sollten als der bisher angenommenen Constitution



entspricht, während die zweite der obigen Formeln noch höhere Werthe voraussehen lässt.

<sup>1)</sup> Dies »muss« um so mehr der Fall sein, als sogar der Umsatz von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser exotherm ist.

<sup>2)</sup> Das durch Hrn. Tafel's Versuche (diese Berichte 27, 2297 [1894]) bekannt gewordene Natrylhydroxyd,  $HNaO_2$ , bin ich geneigt für ein saures Salz des Wasserstoffhyperoxyds zu halten, von der Formel  $Na \cdot O : O \cdot H$ .

Constitution des Kohlenoxyds. Ich möchte diese Betrachtungen nicht schliessen, ohne auf eine Anwendung derselben auf die organische Chemie hinzuweisen. In dem bewunderungswürdigen System der Kohlenstoffverbindungen befindet sich ein Glied, von dem man nicht gerne spricht: es ist das Kohlenoxyd — der einzige Körper, in welchem man bisher freie Kohlenstoffvalenzen zugeben musste. Diese Ausnahme verschwindet, wenn man, wie im Vorstehenden begründet wurde, den Sauerstoff als unter Umständen vierwerthig zulässt. Die verhältnissmässig schwache Verbindungsfähigkeit des Kohlenoxyds, welches sich unter anderem mit Chlor nur langsam, mit anderen Halogenen, wie es scheint noch schwieriger oder gar nicht vereinigt, ist mit der Existenz freier Kohlenstoffvalenzen weniger vereinbar als mit der Constitution  $C \vdash O$ .

Für eine solche Annahme spricht auch das spectrometrische Verhalten des Kohlenoxyds.

In einer vor mehreren Jahren publicirten Arbeit<sup>1)</sup> habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Molekularrefraction des Körpers merklich grösser ist als der Formel  $C : O$  entsprechen würde, nämlich  $M_{Na}$  beobachtet 5.04, berechnet 4.79. Diese scheinbar kleine Abweichung überschreitet dennoch um das mehrfache die möglichen Versuchsfehler<sup>2)</sup> und das erhöhte Brechungsvermögen des Kohlenoxyds findet daher sein Analogon in dem Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds und des molekularen Sauerstoffs, was durch eine Verwerthung der supplementären Valenzen dieses Elements in allen diesen Körpern eine befriedigende Erklärung findet<sup>3)</sup>.

Die Annahme der Constitution  $C \vdash O$  für das Kohlenoxyd involvirt freilich die Zulassung ungesättigten Sauerstoffs, zum mindesten in allen übrigen organischen Verbindungen, welche eine ungerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Es ist aber gar keine Veranlassung hieran Anstoss zu nehmen, da man dreiwertigen Stickstoff und Phosphor und zweiwertigen Schwefel, also unzweifelhaft ungesättigte Atome, obnehin in zahlreichen organischen Verbindungen

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 24, 663 (1891).

<sup>2)</sup> Dieselben erreichen bei den verschiedenen Beobachtern kaum 1 pCt. der Molekularrefraction, während die obige Discrepanz den fünffachen Betrag überschreitet.

<sup>3)</sup> In Bezug auf Natriumlicht würden sich also die Atomrefractionen des Sauerstoffs in organischen und in anorganischen Körpern folgendermaassen ergeben:

$O \cdot C$	1.52	$O \cdot H$	1.61
$C \cdot O \cdot C$	1.68	$O \vdash O$	1.86
$O \vdash C$	2.29	$O \vdash O$	2.01
$O \vdash C$	2.54		

zugeben muss. Es scheint eben gerade eine Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs zu sein, niemals unausgeglichene Valenzen zuzulassen, und die Beseitigung der einzigen bisher als unumstösslich erachteten Ausnahme ist nur geeignet das wohlgefügte System der organischen Chemie noch mehr zu festigen.

Dass dagegen ungesättigter Sauerstoff wahrscheinlich eine ganz allgemein verbreitete Erscheinung ist, wird sich aus der nachstehenden Abhandlung ergeben.

Heidelberg, im November 1895.

**559. J. W. Brühl: Ueber die Constitution des Wassers und die Ursache seiner Dissociationskraft.**

[Auszug aus Zeitschr. physik. Chem. 1895, Novemberheft.]

(Eingegangen am 7. November.)

Obwohl es scheinen möchte, als ob über die Natur eines so wohl bekannten Stoffes wie das Wasser sich kaum noch etwas Neues sagen liesse, so bin ich doch der Ansicht, dass die Constitution dieses Körpers noch eine bisher unbeachtete Seite darbietet, geeignet gewisse, fundamental wichtige Eigenschaften desselben, für welche zur Zeit noch eine hinreichende Erklärung fehlt, verständlich zu machen.

Bei wässrigen Lösungen von Salzen, von starken Säuren und Basen ist bekanntlich die beobachtete Aenderung des Gefrier- und Siedepunktes annähernd doppelt so gross, als sie normaler Weise und nach der ursprünglichen van 't Hoff'schen Gleichung sein sollte. Ebenso weiss man, dass diese scheinbare Abnormität von Arrhenius beseitigt worden ist, der darauf hinwies, dass sämtliche Körper, welche sich in wässrigen Lösungen in angegebener Weise verhalten, Elektrolyte sind, deren Dissociation in die Ionen das angegebene Verhalten zur Folge haben müsste.

Ferner ist bekannt, dass manche Arten von organischen Körpern in gewissen Lösungsmitteln Doppelmolekel oder grössere Molekular-complexe bilden. So verhalten sich namentlich die Fettsäuren, die Oxime, die Alkohole etc., wenn sie in Kohlenwasserstoffen, oder in Chloroform, oder in Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Die Molekular-complexe zerfallen dagegen, wenn jene Körper in Wasser gelöst werden; auch Alkohole, Aether, Ester, Ketone, Phenole wirken, wenn auch weniger vollständig, als dissociirende Medien. Diese letzteren organischen Lösungsmittel erwiesen sich auch bis zu einem gewissen Grade als ionisirend, was z. B. daraus hervorgeht, dass sie, mit Chlorwasserstoffgas beladen, mehr oder minder Leitvermögen