

### 243. A. Bach: Ueber höhere Wasserstoffsperoxyde.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bei meinen vor drei Jahren veröffentlichten Versuchen über die langsame Oxydation des Wasserstoffs in statu nascendi aus Palladiumhydrür<sup>1)</sup>, machte ich die Beobachtung, dass die vom Palladium abgegossenen Oxydationsproducte rascher als Wasserstoffsperoxydlösungen, die dieselbe Menge activen Sauerstoff enthielten, Indigolösung oxydirten. Diese Beobachtung führte mich zu der Vermuthung, dass bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs ein höheres Wasserstoffsperoxyd, und zwar das Wasserstofftetroxyd  $H_2O_4$ , welches dem schon lange bekannten Kaliumtetroxyd entsprechen würde, entstehe.

Um die Frage der Existenz höherer Wasserstoffsperoxyde experimentell zu beantworten, stellte ich in der letzten Zeit Untersuchungen an, und im Folgenden erlaube ich mir, über die dabei erhaltenen Ergebnisse, welche, meiner Ansicht nach, die Existenz des Tetroxyds  $H_2O_4$  bestätigen, zu berichten.

Die Bildung eines Wasserstofftrioxyds  $H_2O_3$  wurde schon von Berthelot<sup>2)</sup> vermuthet. Als er bei niedriger Temperatur Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumpermanganatlösung titrirte, beobachtete er, dass die Permanganatlösung sich entfärbte, ohne dass sich Sauerstoff entwickelte. Als aber die Temperatur über eine gewisse Grenze stieg, wurde rasch Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Berthelot erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, dass bei der Einwirkung von Permanganat auf Wasserstoffdioxyd ein intermediäres, nur bei niedriger Temperatur beständiges Product  $H_2O_3$  entstehe.

Neuerdings erhielt Brühl<sup>3)</sup> durch Destillation im luftverdünnten Raume einer 50-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung, welche durch Extraction mit Aether des käuflichen Wasserstoffsperoxyds und Abdestilliren des Aethers im luftverdünnten Raume dargestellt war, eine syrupöse Substanz, welche er als ein höheres Wasserstoffsperoxyd ansah. Während wasserfreies Wasserstoffdioxyd nicht explosiv ist, explodirte die erhaltene Substanz heftig bei Berührung mit einem nicht umgeschmolzenen Glasstabe<sup>4)</sup>.

Dies sind meines Wissens die einzigen in der Literatur befindlichen Angaben über die Existenz höherer Wasserstoffsperoxyde.

<sup>1)</sup> A. Bach, Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente. Comptes rendus 1897, 951; Moniteur Scientifique 1897, 479.

<sup>2)</sup> Annales de Chim. et de Phys. 1880, 146.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2847.

<sup>4)</sup> Nach Nef (Ann. d. Chem. 298, 274 und Chem. Centralblatt 1898, 318) soll Brühl Acetylsperoxyd in den Händen gehabt haben.

## I. Untersuchungsmethode und Apparat.

Gleichzeitiges Titiren mit Permanganatlösung und Messen des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs stellt ein zum Nachweis höherer Wasserstoffsuperoxyde geeignetes Verfahren dar. Da die Reaction zwischen Permanganatlösung und Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung:

$$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$$

vor sich geht, so wird dabei für je ein actives Sauerstoffatom des Wasserstoffdioxyds ein Sauerstoffmolekül in Freiheit gesetzt.

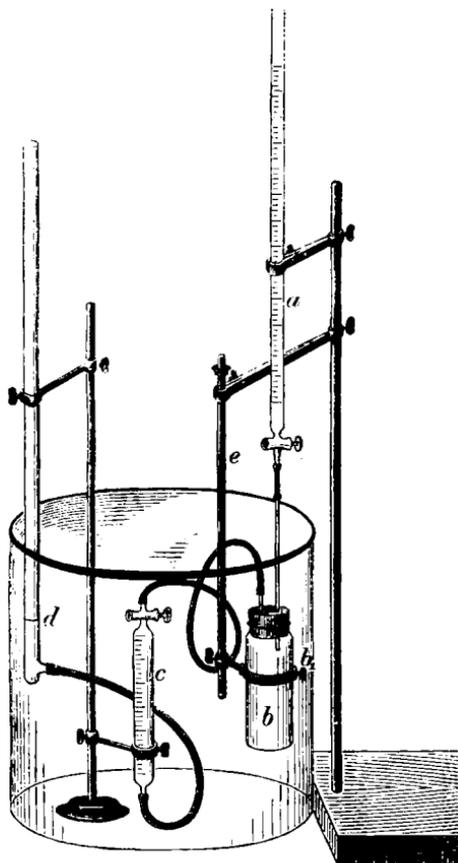
Wasserstofftetroxyd  $\text{H.O.O.O.H}$ , welches, wie Ozon, nur ein actives Sauerstoffatom enthalten kann ( $\text{H}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}$ ), sollte ebensoviel Permanganat wie Wasserstoffdioxyd reduciren. Beim Titiren mit Permanganat sollte es aber für je ein actives Sauerstoffatom nicht ein Molekül, wie Wasserstoffdioxyd, sondern zwei Moleküle Sauerstoff liefern. Denn:

$$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{O}_2.$$

Enthält also eine Flüssigkeit Wasserstofftetroxyd neben Wasserstoffdioxyd, so sollte die beim Titiren mit Permanganat erhaltene Sauerstoffmenge grösser sein, als die nach dem Verhältniss  $2\text{KMnO}_4 : 5\text{H}_2\text{O}_2$  berechnete.

Diesem Princip gemäss wurde nebenstehender Apparat, welcher gleichzeitiges Titiren der Superoxyde und Messen des entwickelten Sauerstoffs gestattet, zusammengestellt.

Die zu analysirende Superoxydlösung wird in das etwa 35 ccm fassende, mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropf versehene Zersetzungsgefäss *b* eingetragen, dasselbe mit dem Pfropf sorgfältig verschlossen und in der Klemme *b*<sub>1</sub> befestigt. Das Zersetzungsgefäss ist einerseits mit der Burette *a*,



andererseits mit dem Messrohr *c* verbunden. Messrohr *c* und Niveaurohr *d* sind mit Wasser beschickt. Durch Heben bzw. Senken des Niveaurohrs wird das Niveau eingestellt und wenn es constant bleibt, wird aus der Burette Permanganatlösung tropfenweise herabfliessen gelassen. Durch Hin- und Her-Bewegen des Messingstabes *e* wird das Zersetzungsgefäss gut geschüttelt. Nach Eintritt einer bleibenden Rosafärbung wird noch während 5—8 Minuten geschüttelt, das Niveau nochmals eingestellt und die Volumvermehrung abgelesen. Unter Abzug des Volums der zugesetzten Permanganatlösung und Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes wird die Volumvermehrung als feuchter Sauerstoff betrachtet und auf trocknes Gas bei 0° und 760 mm umgerechnet.

Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurden Zersetzungsgefäss nebst Messapparat in einen grossen, mit Wasser gefüllten Glaszylinder eingestellt. Sämmtliche Versuche wurden in einem nicht geheizten Zimmer mit ziemlich constanter Temperatur ausgeführt. Die Temperatur des Wassers im Glaszylinder blieb stundenlang constant, und da das Volum des Zersetzungsgefässes relativ gering war, so wurde der von Temperaturschwankungen herrührende Fehler fast aufgehoben.

Um genau vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde für sämmtliche Versuche eine einheitliche Versuchsdauer von 10 Minuten angenommen, d. h. 10 Minuten nach dem Beginn des Titirens wurde das eingestellte Niveau als definitiv betrachtet und die Volumvermehrung abgelesen.

## II. Käufliches Wasserstoffsperoxyd.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurden mehrere Versuchsreihen mit käuflichem Wasserstoffsperoxyd angestellt. Sämmtliche Versuche ergaben gute, aber stets etwas niedrige Resultate. Die beobachtete Sauerstoffentwicklung erreichte in keinem einzigen Falle die berechnete Menge. Der Versuchsfehler gestaltete sich also zu Ungunsten der von mir vertretenen Hypothese.

Beispielsweise sei hier die Versuchsreihe, welche die maximale Sauerstoffmenge ergab, angeführt.

10 ccm einer 2.76-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung wurden mit normaler Schwefelsäure zu 100 ccm verdünnt und davon wurden je 4 ccm mit Kaliumpermanganatlösung im oben beschriebenen Apparate titirt.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

	Angewendete Superoxyd- lösung	Verbrauchte Permanganat- lösung	Temperatur	Barometer- stand	Entwickelter Sauerstoff
1.	4 ccm	6.3 ccm	7 <sup>o</sup>	720 mm	7.9 ccm
2.	»	6.2 »	»	»	7.8 »
3.	»	7.0 »	»	»	8.4 » <sup>1)</sup>
4.	»	6.2 »	»	»	7.8 »
5.	»	6.2 »	»	»	7.8 »
6.	»	6.3 »	»	»	7.7 »
7.	»	6.3 »	»	»	7.7 »
8.	»	6.3 »	»	»	7.9 »
9.	»	6.2 »	»	»	7.8 »
10.	»	6.3 »	»	»	7.7 »
		Mittel 6.31 ccm			7.92 ccm

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.12 ccm (corr. .  
Berechnet für das Verhältniss  $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$  . . . . . 1.14 »

Damit ist festgestellt, dass der Apparat ganz brauchbare Resultate liefern kann.

### III. Oxydationsproducte des Wasserstoffs in statu nascendi.

Wie oben in der Einleitung erwähnt, beobachtete ich, dass die Oxydationsproducte des Wasserstoffs aus Palladiumhydrür rascher als Wasserstoffsuperoxydlösungen, die dieselbe Menge Permanganatlösung reducirten, Indigolösungen oxydirten, was die Bildung eines Wasserstofftetroxyds vermuthen liess<sup>2)</sup>. Die neuerdings angestellten Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt:

<sup>1)</sup> In diesem Versuche war anscheinend mehr als 4 ccm Superoxydlösung zur Verwendung gekommen.

<sup>2)</sup> In einer vortrefflich bearbeiteten Monographie: »Ueber langsame Verbrennung« (Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. III, 11—12, S. 385) bespricht Bodländer u. A. meine Theorie der langsamen Oxydation (primäre Bildung von Superoxyden durch Aufnahme von Gruppen .O.O., im Gegensatz zu der Traube'schen Theorie der Oxydation durch Hydroxyle des Wassers und der indirecten Wasserstoffsuperoxydbildung durch Anlagerung von Sauerstoff an den in Freiheit gesetzten Wasserstoff). Meiner Vermuthung der Wasserstofftetroxydbildung bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs aus Palladiumhydrür stellt Bodländer die Traube'sche Anschauung entgegen, nach welcher die energischere Wirkung der Oxydationsproducte des Wasserstoffs im Verhältniss zum Wasserstoffsuperoxyd auf die Anwesenheit von Palladiumtheilchen, die als Katalysatoren wirken, zurückzuführen sei. Diese Anschauung wurde schon von Hoppe-Seyler endgültig widerlegt. Ich habe die Hoppe-Seyler'schen Versuche wiederholt und kann sie nur bestätigen.

Zwei Probirrohren wurden mit je 15 ccm einer 0.52 g Wasserstoffsuperoxyd im Liter enthaltenden Superoxydlösung und mit je 1 ccm 0.1-procentiger

Etwa 11 g Palladiumschwamm wurden mit reinem Wasserstoff beladen, in ein enges und hohes Probirrohr eingetragen, mit 15 ccm Normalschwefelsäure übergossen und mit einem reinen Luftstrom, der durch ein zur Capillare ausgezogenes Rohr eintrat, behandelt. Die vom Palladium abgegossene saure Flüssigkeit wurde im Apparat mit Permanganatlösung titirt, das Palladium wiederum mit 15 ccm Normalschwefelsäure übergossen und mit Luft behandelt. Die Dauer der Luftbehandlung variierte zwischen 1 und 12 Stunden.

Obleich die in dieser Weise erhaltenen Resultate positiv ausfielen, so waren doch die gebildeten Superoxydmengen so gering, dass die Versuche nicht als beweisend anzusehen sind. Zwei Versuchsreihen sollen indessen — nicht als Beweis für die von mir vertretene Hypothese, sondern als quantitative, die langsame Oxydation des Wasserstoffs in statu nascendi aus Palladiumhydrür betreffende Daten — hier angegeben werden.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

	Dauer der Luftbehandlung	Verbrauchte Permanganatlösung	Temperatur	Barometerstand	Entwickelter Sauerstoff
1.	3 Stdn.	0.5 ccm	7 <sup>o</sup>	725	0.7 ccm
2.	2 »	0.5 »	»	»	0.8 »
3.	1 Std.	0.7 »	»	»	0.8 »
4.	1 »	0.7 »	»	»	0.9 »
5.	1 »	0.4 »	»	»	0.4 »
6.	12 Stdn. (ü. Nacht)	0.0 »	6 <sup>o</sup>	722	0.0 »

Indigolösung beschickt, und in einer derselben wurde ein wasserstoffreies (ausgeglühtes) Palladiumblech eingestellt. Die Entfärbung beider Lösungen ging ziemlich gleich und regelmässig vor sich und war in beiden Fällen gleichzeitig vollendet. Versuche mit 0.032 g und 0.016 g Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösungen ergaben ein ähnliches Resultat. — Palladium wirkt zwar katalytisch auf Wasserstoffsuperoxyd, aber unter Entbindung von Sauerstoffmolekülen und nicht von Sauerstoffatomen.

Bodländer schliesst seinen Satz mit folgender Bemerkung: »Immerhin ist die Existenz einer Verbindung  $H_2O_4$  . . . nicht unmöglich. Sie ist nur durch die Versuche von Bach noch nicht bewiesen« (S. 475). Ich habe überhaupt nur eine Vermuthung ausgesprochen. S. 491 meiner im »Moniteur Scientifique« veröffentlichten (l. c.) und von Bodländer citirten (S. 473 der Monographie) Abhandlung heisst es: Certes, comme le dédoublement de l'oxygène par l'hydrogène naissant, la formation du tétroxyde d'hydrogène n'est qu'une hypothèse. Mais elle a sur celle de Hoppe-Seyler l'avantage de s'appuyer sur des analogies très sérieuses et de répondre à des faits qu'aucune autre hypothèse ne saurait expliquer.«

Wenn man von den zwei letzten Versuchen absieht, so ergibt sich als Mittel pro ccm verbrauchte Permanganatlösung eine Sauerstoffmenge von 1.19 ccm (corr.). Berechnet 1.14 ccm.

In einer anderen Versuchsreihe wurde der Luftstrom während je 1 Stunde durchgesaugt. Die erhaltenen Resultate waren viel regelmässiger:

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

	Dauer der Luft- behandlung	Verbrauchte Permanganat- lösung	Temperatur	Barometer- stand	Entwickelter Sauerstoff
1.	1 Std.	0.7 ccm	8 <sup>o</sup>	722	0.9 ccm
2.	1 »	0.7 »	»	»	0.9 »
3.	1 »	0.7 »	»	»	0.8 »
4.	1 »	0.6 »	»	»	1.0 »
5.	1 »	0.6 »	»	»	1.0 »
6.	1 »	0.7 »	»	»	0.9 »
7.	1 »	0.7 »	»	»	0.9 »
8.	1 »	0.7 »	»	»	0.8 »
		Mittel 0.67 ccm			0.90 ccm

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.22 ccm (corr.).  
Berechnet für  $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$  . . . . . 1.14 »

Vielleicht könnte man bei Anwendung grösserer Mengen Palladium zu befriedigenderen Resultaten kommen.

#### IV. Wasserstoffsuperoxyd aus Kaliumtetroxyd.

Ist Wasserstofftetroxyd existenzfähig, so dürfte es aus Kaliumtetroxyd unter Umsetzung mit Säuren entstehen:



Zur Darstellung des Kaliumtetroxyds wurde frisch abgeschnittenes Kalium im silbernen Schiffchen, das in ein Analysenrohr eingeschoben war, erwärmt und zuerst mit einem trocknen und kohlenstofffreien Luftstrom und dann mit einem Sauerstoffstrom behandelt. Die erhaltene orangegelbe, krystallinische Masse wurde in gut verschliessbaren, trocknen Gefässen aufbewahrt.

Etwa 3 g Kaliumtetroxydlösung wurden in 50 ccm im Kältemischung stark abgekühlter Normalschwefelsäure portionenweise so eingetragen, dass die Temperatur der Lösung nie über 7<sup>o</sup> stieg. Je 5 ccm dieser Lösung wurden in der oben beschriebenen Weise mit Permanganatlösung titirt und der abgegebene Sauerstoff gemessen.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

	Angewendete Superoxyd- lösung	Verbrauchte Permanganat- lösung	Temperatur	Barometer- stand	Entwickelter Sauerstoff
1.	5 ccm	7.0 ccm	8°	720 mm	10.8 ccm
2.	»	7.2 »	»	»	11.4 »
3.	»	7.1 »	»	»	11.3 »
4.	»	7.0 »	»	»	11.0 »
5.	»	7.0 »	»	»	11.2 »
6.	»	7.1 »	»	»	10.9 »
7.	»	7.0 »	»	»	11.0 »
8.	»	7.0 »	»	»	10.6 »
		Mittel 7.05 ccm			11.02 ccm

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.43 ccm (corr.).  
 Berechnet für  $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$  . . . . . 1.14 »

Eine andere, in derselben Weise angestellte Versuchsreihe ergab pro ccm Permanganatlösung 1.47 ccm (corr.) Sauerstoff anstatt der berechneten 1.14 ccm.

Trotz guter Abkühlung bei der Bereitung der Superoxydlösung aus Kaliumtetroxyd war die erhaltene Sauerstoffentwicklung viel geringer als erwartet. Dieses erklärt sich vielleicht in folgender Weise:

1. Das Kaliumtetroxyd enthält stets gewisse Mengen Kaliumoxydul bzw. metallisches Kalium, die bei der Auflösung zerstörend auf das gebildete Superoxyd wirken; 2) es lösen sich vom Schiffchen schwarze Silbertheilchen, die die Superoxydlösung katalytisch zersetzen; 3) findet schon bei der Abpipettirung der Superoxydlösung eine merkbare Zersetzung statt.

Erstere zwei Uebelstände konnten nicht beseitigt werden. Letzteres dagegen wurde vermieden, indem das Zersetzungsgefäß direct mit kleinen Mengen Normalschwefelsäure beschickt und Kaliumtetroxyd unter Abkühlung im Kältegemisch eingetragen wurde. Die in dieser Weise erhaltenen Resultate waren etwas besser.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

Verbrauchte Permanganatlösung	Temperatur	Barometerstand	Entwickelter Sauerstoff
8.1 ccm	7°	728 mm	14.3 ccm
3.2 »	»	»	5.2 »
5.4 »	»	»	8.6 »
7.2 »	»	»	10.8 »
10.5 »	»	»	16.8 »
Mittel 6.68 ccm			11.14 ccm

Sauerstoffmenge pro ccm Permanganatlösung . . 1.53 ccm (corr.).  
 Berechnet für  $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$  . . . . . 1.14 »

### V. Wasserstoffsperoxyd aus Natriumdioxyd.

Bei der Analogie zwischen Natrium und Kalium lag die Vermuthung nahe, dass höhere Natriumsperoxyde existiren und im käuflichen Natriumdioxyd enthalten sein möchten. Bei Umsetzung mit Säuren sollte das höhere Metallsperoxyd ein höheres Wasserstoffsperoxyd liefern.

Etwa 5 g gut verschlossen gehaltenes, wenn auch nicht frisch bereitetes Natriumdioxyd wurden unter Abkühlung im Kältgemisch in 100 ccm Normalschwefelsäure aufgelöst und von der sauren Lösung verschiedene Mengen zur Analyse verwendet. 4 Versuchsreihen ergaben stets mehr Sauerstoff, als für das Verhältniss  $2 \text{KMnO}_4 : 5 \text{H}_2\text{O}_2$  berechnet wurde.

Als Beispiel sei hier die folgende Versuchsreihe angegeben:

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.0007326 g O.

	Angewendete Superoxyd- lösung	Verbrauchte Permanganat- lösung	Temperatur	Barometer- stand	Entwickelter Sauerstoff
1.	1.5 ccm	6.5 ccm	6 <sup>o</sup>	724 mm	9.1 ccm
2.	»	6.7 »	»	»	8.9 »
3.	»	6.6 »	»	»	9.0 »
4.	»	6.6 »	»	»	8.6 »
5.	»	6.5 »	»	»	8.3 »
6.	»	6.6 »	»	»	8.4 »
		Mittel 6.58 ccm			8.71 ccm

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . . . 1.20 ccm (corr.).  
Berechnet für  $2 \text{KMnO}_4 : 5 \text{H}_2\text{O}_2$  . . . . . 1.02 »

Von den übrigen Versuchsreihen ergaben zwei etwas niedrigere, und eine ein höheres Resultat.

### VI. Die »Caro'sche Säure«.

Bekanntlich wurde von Caro<sup>1)</sup> ein neues Oxydationsmittel, das er durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat bereitete, entdeckt. Baeyer<sup>2)</sup> fand neuerdings, dass dasselbe Oxydationsmittel auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Wasserstoffsperoxyd erhalten werden kann. Er betrachtet das neue Product als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsperoxyd und bezeichnet es vorläufig als die »Caro'sche Säure«.

Da das neue Oxydationsmittel sich auch in verdünntem Zustande anders als Wasserstoffsperoxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung verhält, so lag die Möglichkeit vor, dass die »Caro'sche Säure« eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem höheren Wasserstoffsper-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 245.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 124.

oxyd. und zwar mit Wasserstofftetroxyd sei. Letzteres könnte unter dem wasserentziehenden Einflusse der Schwefelsäure aus Wasserstoffdioxid entstehen:



Wäre dem so, so dürfte ein der »Caro'schen Säure« analoges Product auch durch Einwirkung anderer wasserentziehender Mittel auf Wasserstoffsperoxyd sich bilden. Es zeigte sich in der That, dass bei Behandlung von gut abgekühltem Wasserstoffsperoxyd mit trockenem Chlorwasserstoffgas, eine Verbindung, die mit Aceton einen krystallinischen Niederschlag von Acetonsperoxyd lieferte, entstand. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Wasserstoffsperoxyd unter Abkühlung. Die Reaction scheint aber hier viel langsamer zu sein.

Es schien daher angezeigt, die »Caro'sche Säure« der Analyse im oben beschriebenen Apparate zu unterwerfen.

Der Kürze wegen sollen nur die Versuche mit Präparaten, die die besten Resultate lieferten, angegeben werden. Die in diesen Versuchen angewendete »Caro'sche Säure« wurde bereitet, indem 15 ccm einer 2.69-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung im Kältegemische abgekühlt und mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure ( $d = 1.84$ ) tropfenweise und so langsam, dass die Temperatur der Flüssigkeit nie über  $0^\circ$  stieg, versetzt wurden. Zur Analyse kamen je 2 ccm der in dieser Weise erhaltenen Lösung.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.0007326 g O.

	Angewendete Speroxyd- lösung	Verbrauchte Permanganat- lösung	Temperatur	Barometer- stand	Entwickelter Sauerstoff
1.	2 ccm	3.2 ccm	$6^\circ$	725 mm	6.8 ccm
2.	»	3.2 »	»	»	6.6 »
3.	»	3.4 »	»	»	6.4 »
4.	»	3.3 »	»	»	6.1 »
5.	»	3.3 »	»	»	5.9 »
6.	»	3.3 »	»	»	5.7 »
7.	»	3.4 »	»	»	6.0 »
8.	»	3.4 »	»	»	6.0 »
9.	»	3.4 »	»	»	6.0 »
10.	»	3.3 »	»	»	5.9 »
		Mittel 3.32 ccm			6.14 ccm

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.69 ccm (corr.).  
Berechnet für  $2 \text{KMnO}_4 : 5 \text{H}_2\text{O}_2$  . . . . . 1.02 »

Ein anderes, in derselben Weise dargestelltes Präparat der »Caro'schen Säure« ergab, mit einer verschiedenen Permanganatlösung titrirt, die folgenden Resultate:

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

	Angewendete Superoxyd- lösung	Verbrauchte Permanganat- lösung	Temperatur	Barometer- stand	Entwickelter Sauerstoff
1.	2 ccm	3.1 ccm	6 <sup>o</sup>	726 mm	6.3 ccm
2.	»	3.1 »	»	»	6.3 »
3.	»	3.1 »	»	»	6.1 »
4.	»	3.2 »	»	»	6.3 »
5.	»	3.1 »	»	»	6.1 »
6.	»	3.2 »	»	»	6.4 »
		Mittel 3.16 ccm			6.25 ccm

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.84 ccm (corr.).

Berechnet für  $2\text{K MnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$  . . . . . 1.14 »

## VII. Schlussfolgerung.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geht hervor, dass es Wasserstoffperoxydlösungen giebt, die, mit Permanganatlösung titirt, mehr Sauerstoff, als für das Verhältniss  $2\text{K MnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$  erforderlich ist, abgeben. Nehmen wir die Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffdioxyd gleich 1 an, so ergeben die untersuchten Producte folgende Sauerstoffmengen:

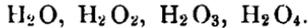
Wasserstoff- dioxyd	Oxydationsproducte des Wasserstoffs in statu nascendi	Wasserstoff- superoxyd aus Natriumdioxyd	Wasserstoff- superoxyd aus Kaliumtetroxyd	»Caro'sche Säure«
1	1.07	1.17	1.28	1.65

Diese Ergebnisse können nur in der Weise gedeutet werden, dass die betreffenden Superoxydlösungen höhere Wasserstoffsperoxyde enthielten. Von Letzterem kommen hier das Berthelot'sche Wasserstofftrioxyd  $\text{H}_2\text{O}_3$  und das von mir vermuthete Wasserstofftetroxyd  $\text{H}_2\text{O}_4$  in Betracht.

Es ist leicht zu ersehen, dass in den meisten von mir untersuchten Fällen nicht das Trioxyd, sondern das Tetroxyd vorlag. Nur in der Wasserstoffsperoxydlösung aus Natriumdioxyd kann Wasserstofftrioxyd — etwa von der Umsetzung eines Natriumtrioxyds herührend — vorhanden gewesen sein. Was die Wasserstoffsperoxydlösung aus Kaliumtetroxyd betrifft, so ist es a priori höchst unwahrscheinlich, dass durch Umsetzung von  $\text{K}_2\text{O}_4$  mit Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{O}_3$  und nicht  $\text{H}_2\text{O}_4$  entstehe. In der »Caro'schen Säure« könnte das active Princip schon deswegen nur Wasserstofftetroxyd sein (wenn es überhaupt ein höheres Wasserstoffsperoxyd ist), weil dem Wasserstofftrioxyd kein Oxydationsvermögen zukommen sollte.

Im Verhältniss zum Wasser, enthält Wasserstofftrioxyd zwei überschüssige, mit einander verbundene Sauerstoffatome, die es leicht als Sauerstoffmolekül abgeben sollte<sup>1)</sup>. Die »Caro'sche Säure« ist aber, wenn auch ein mässiges, doch ein gut ausgeprägte, oxydirende Eigenschaften besitzendes Agens. Es oxydirt nämlich Anilin zu Nitrosobenzol und Jodbenzol zu Jodobenzol<sup>2)</sup>.

Durch meine Versuche scheint also nachgewiesen, dass Wasserstofftetroxyd existiren kann. Die Reihe der Sauerstoffverbindungen des Wasserstoffs wird daher aus folgenden Gliedern bestehen:



Dazu sollte noch das Wasserstoffoxydul  $\text{H}_4\text{O}$ , das Analogon des Natrium-, Kalium- und Silber-Oxyduls kommen. Ist die Brühl'sche Hypothese der Tetravalenz des Sauerstoffs richtig, so dürfte Wasser Wasserstoff addiren können. Ein geeignetes Mittel, um diese Addition zu bewirken, schien mir das Palladiumhydrür zu sein. Aber alle Bemühungen, die Bildung eines Wasserstoffoxyduls nachzuweisen, waren erfolglos. Nur einmal gelang es mir, durch längeres Aufbewahren von Palladiumhydrür in reinem, ausgekochtem Wasser unter Luftabschluss, eine Flüssigkeit zu erhalten, die mit ammoniakalischem Silberoxyd eine carminrothe Färbung gab, was auf die Bildung von

<sup>1)</sup> Eine merkwürdige Analogie mit dem Wasserstofftrioxyd bietet eine Verbindung, die im Lebensprocesse des thierischen Organismus eine höchst wichtige Rolle spielt: das Oxyhämoglobin. Bekanntlich enthält Oxyhämoglobin Sauerstoff, nicht in einfach absorbirtem, sondern in »schwach gebundenem« Zustande. Wie schwach diese Verbindung auch sein mag, ist sie doch eine chemische Verbindung, und da Oxyhämoglobin aus Hämoglobin bei langsamer Oxydation entsteht, so dürfte Ersteres, den heutigen Anschauungen nach, ein Superoxyd sein oder bei seiner Entstehung Sauerstoff activiren. Keine dieser Voraussetzungen ist aber hier zutreffend. Weder wird Sauerstoff bei der Entstehung des Oxyhämoglobins activirt, noch ist dasselbe ein Superoxyd im gewöhnlichen Sinne des Wortes: es enthält keinen activen Sauerstoff und, wie es schon Hoppe-Seyler nachgewiesen hat, übertrifft sein Oxydationsvermögen nicht einmal das des molekularen Sauerstoffs. Dieser Widerspruch wird jedoch völlig aufgehoben, sobald man annimmt, dass das Oxyhämoglobin ein dem Wasserstofftrioxyd analoges Superoxyd  $\text{R}_1\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{R}_1$  oder  $\text{R}_{11}\langle\overset{\text{O}}{\text{O}}\rangle\text{O}$  sei. Als solches soll es leicht Sauerstoffmoleküle abgeben und keine oxydirende Wirkung ausüben.

Die physiologische Zweckmässigkeit einer solchen Anordnung ist ohne weitere Auseinandersetzungen klar. Denn wäre das Oxyhämoglobin ein activen Sauerstoff enthaltendes Superoxyd, so könnte es nie in die Tiefe der Gewebe, wo, der Hauptsache nach, die Oxydationsprocesse stattfinden, die nöthige Sauerstoffmenge zuführen.

<sup>2)</sup> Eug. Bamberger, diese Berichte 33, 533.

Silberoxydul, bezw. colloïdalem Silber zu deuten schien <sup>1)</sup>. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches blieb aber die Farben-Erscheinung stets aus.

Ein besserer Erfolg könnte vielleicht durch Anwendung ganz grosser Mengen Palladiumhydrür erzielt werden.

Genf, Privatlaboratorium.

#### 244. Julius Stieglitz und R. H. McKee: Ueber Methylisoharnstoff.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Nach der Bereitung einer grösseren Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes des Methylisoharnstoffs (vergl. unsere erste Mittheilung, diese Berichte 33, 807), ist die Isolirung des freien Methylisoharnstoffs uns alsbald gelungen.

Zu dem früheren Bericht über die Bildung des Salzes möge hinzugefügt werden, dass wir zur Darstellung des Salzes in grösseren Quantitäten das Cyanamid und nicht dessen Silbersalz verwenden. Die Zeit zur vollständigen Umwandlung des Cyanamids in den Harnstoffäther lässt sich sehr abkürzen durch die Anwendung von weniger Chlorwasserstoffsäure. Beispielsweise wurden 10.5 g wasserfreies Cyanamid (1 Mol.) in 200 g Methylalkohol (25 Mol.) gelöst und 8.7 g trockne Chlorwasserstoffsäure (1.08 Mol.) eingeleitet. Nach zweitägigem Stehen liess sich kein Cyanamid in der Lösung mehr nachweisen. Die Hauptmenge des Alkohols wurde bei niederem Druck durch Erwärmen auf 40° abdestillirt und das Gemenge dann im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali zur Trockne gebracht. Die Ausbeute an Methylisoharnstoffchlorhydrat war fast quantitativ.

#### Methylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH}$ .

3.2 g Methylisoharnstoffchlorhydrat wurden in einem Kölbchen mit  $\frac{1}{2}$  ccm Wasser und etwa 20 ccm alkoholfreiem Aether gemischt und auf  $-10^\circ$  abgekühlt. In die Mischung wurde gepulvertes Aetzkali in kleinen Mengen, aber im Ganzen in grossem Ueberschuss (etwa 20 Aeq.-Gew.) eingetragen. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und der Kolbeninhalt noch zwei bis drei Mal mit Aether ausgezogen.

<sup>1)</sup> Mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Wasser wirkt auf ammoniakalisches Silberoxyd nicht ein.