

# 684. Moritz Traube: Ueber die elektrolytische Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds an der Anode.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

## I.

In früheren Abhandlungen <sup>1)</sup> war ich zu der Folgerung gelangt, dass Wasserstoffhyperoxyd nur durch Vereinigung von molecularem Sauerstoff mit Wasserstoff, nicht aber durch Oxydation von Wasser gebildet wird. Richarz <sup>2)</sup> behauptet, dass es auch auf letztere Weise entstehen könne.

Während nämlich Berthelot <sup>3)</sup> aus seiner Beobachtung, dass bei der Elektrolyse 70procentiger Schwefelsäure an der Anode <sup>4)</sup> (ausser O<sub>2</sub> u. O<sub>3</sub>) zunächst Ueberschwefelsäure und dann erst Wasserstoffhyperoxyd auftritt, geschlossen hatte, dass letzteres durch elektrolytische Zersetzung der ersteren entstehe, wies Hr. Richarz nach, dass die Ueberschwefelsäure bei Gegenwart von 70procentiger Schwefelsäure überhaupt nicht unzersetzt bestehen könne und durch einen rein chemischen Process (auch ausserhalb des galvanischen Stroms) Wasserstoffhyperoxyd bilde. Aus dieser Thatsache folgerte dann Hr. Richarz ohne weitere Beweise, »dass von der Ueberschwefelsäure sich active Sauerstoffatome ablösen und das Wasser oxydiren <sup>5)</sup>«.

Zunächst aber besitzt die Ueberschwefelsäure ein nur geringes Oxydationsvermögen und es ist nicht anzunehmen, dass sie, die auf Oxal- und arsenige Säure nicht einwirkt <sup>6)</sup>, Wasser, das sonst den kräftigsten Oxydationsmitteln widersteht, sollte oxydiren können.

Ueberdies ist Hr. Richarz durch seine Hypothese zu weiteren gewagten Folgerungen gezwungen. Weil nämlich Wasserstoffhyperoxyd nach dieser Hypothese allemal entstehen muss, wenn Sauerstoffatome

<sup>1)</sup> M. Traube, diese Berichte XV, 664 u. XVIII, 1885.

<sup>2)</sup> Richarz, Ann. Phys. Chem. 31, 923, 1887.

<sup>3)</sup> Berthelot, Ann. chim. et de phys. Ser. V, 21, 190 (1880) u. Ser. V, 14, 354 (1878).

<sup>4)</sup> Hierbei sei bemerkt, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht nur, wie Berthelot (1878) gefunden hat, am positiven, sondern, wie ich später (1882) beobachtet habe, diese Berichte XV, 2434, auch am negativen Pol entsteht, und zwar allemal dann, wenn der daselbst auftretende Wasserstoff mit molecularem Sauerstoff zusammentrifft.

Hr. Richarz hat beide Entstehungsweisen experimentell bestätigt. Die Angabe einiger Referate, Hr. Richarz habe die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd am negativen Pol widerlegt, ist falsch und wohl einem Missverständniss entsprungen.

<sup>5)</sup> Richarz, loc. cit. 923.

<sup>6)</sup> Berthelot, Chem. Centralbl. 1873, 92 u. 154.

mit Wasser zusammentreffen, so sollen, da Wasserstoffhyperoxyd nicht primär an der Anode entsteht, Sauerstoffatome daselbst überhaupt nicht vorhanden sein. Das aber soll wiederum einen »unumstösslichen Beweis« dafür abgeben, dass nicht die Moleküle des Wassers electrolysirt werden, sondern  $\text{SO}_4$  das Anion ist. Die  $\text{SO}_4$ -Gruppen sollen dann aber wiederum die Eigenschaft besitzen, primär nur  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  und Ueberschwefelsäure bilden, jedoch nicht Sauerstoffatome abgeben zu können <sup>1)</sup>).

Selbst zugegeben, dass  $\text{SO}_4$  das Anion ist, weshalb sollen sich aus  $\text{SO}_4$  nicht eben so gut Sauerstoffatome loslösen können als aus  $\text{S}_2\text{O}_7$ ? Wie ich mich überzeugt habe, entstehen bei der Elektrolyse sehr verdünnter ( $\frac{1}{2}$  bis 1 procentiger) Schwefelsäure durch schwachen Strom oxydirende Körper an der Anode nicht, weder Ozon noch Ueberschwefelsäure, noch Wasserstoffhyperoxyd, sondern nur gewöhnlicher Sauerstoff. Hier müssten also nach Hrn. Richarz's Ansicht sämtliche  $\text{SO}_4$ -Gruppen  $\text{O}_2$  bilden und Oxydationsprocesse völlig ausbleiben. Dies ist aber nicht der Fall. Denn setzt man der 1procentigen Schwefelsäure an der Anode Alkohol oder Wasserstoffhyperoxyd zu, so werden beide Körper energisch oxydirt.

Ebenso entsteht bei der Elektrolyse einer 1procentigen Lösung von Chromalaun, bei der keine Spur von Ozon und nur molecularer Sauerstoff auftritt, — auch hier wäre  $\text{SO}_4$  das Anion — an der Anode alsbald Chromsäure <sup>2)</sup>).

Wendet man ferner bei der Elektrolyse 1procentiger Schwefelsäure ein Stück Blei als Anode an, so überzieht sich dasselbe mit Bleihyperoxyd.

Alle diese Oxydationen lassen mit Sicherheit auf das Vorhandensein freier Sauerstoffatome schliessen, die nur dann, wenn oxydirbare Körper nicht anwesend sind, zu passiven Molekülen zusammentreten. Ob diese Sauerstoffatome durch Zerfall von  $\text{SO}_4$  oder durch Elektrolyse der Moleküle des Wassers frei werden <sup>3)</sup>, ist

<sup>1)</sup> Richarz, loc. cit. 923.

<sup>2)</sup> Hierbei ist bemerkenswerth, dass die grüne Modification des Chromalauns nur sehr langsam Chromsäure bildet. Liess man ein und denselben Strom (von 4 Bunsen'schen Chromsäure-Elementen) durch eine kalt gesättigte violette und eine gleich concentrirte grüne Lösung des Chromalauns gehen, wobei in beiden Lösungen die Pole durch Pergamentpapier getrennt waren (an jeder Anode befanden sich 15 ccm der betreffenden Lösung), so war die Oxydation zu Chromsäure in der violetten Modification schon nach 2 Stunden vollendet, während in der grünen Lösung erst nach 15 Stunden ein schwacher Stich in's Gelbe sich bemerkbar machte.

<sup>3)</sup> Wahrscheinlich ist das Letztere der Fall, denn wäre das Anion  $\text{SO}_4$ , so müsste sich dasselbe an einer Anode von Blei einfach mit einem Atom des Metalls zu  $\text{PbSO}_4$  vereinigen. Statt dessen entsteht die höchste Oxydstufe  $\text{PbO}_2$ .

für die vorliegende Frage nicht von Belang. Jedenfalls geht aus der Thatsache, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht, wie  $\text{PbO}_2$ , primär an der Anode entsteht, hervor, dass Wasser durch Sauerstoffatome nicht oxydirbar ist, auch nicht durch solche, die sich angeblich aus der Ueberschwefelsäure ablösen sollen.

Wasserstoffhyperoxyd — ich bin genöthigt, das hier nochmals zu wiederholen — kann schon deshalb nicht durch Oxydation von Wasser entstehen, weil es durch alle irgend kräftigen Oxydationsmittel rasch, meist sofort, zerstört wird <sup>1)</sup>. Es wirkt durch seinen nur schwach gebundenen Wasserstoff ungefähr so energisch reducirend, wie Palladiumwasserstoff, und ist durch seine leichte Oxydirbarkeit sogar befähigt, andere Körper vor den Angriffen activen Sauerstoffs vollkommen zu schützen. Trägt man z. B. in Wasserstoffhyperoxyd, das durch Indigosulfosäure deutlich gebläut ist, Manganhyperoxydhydrat in kleinen Portionen ein, so wird zunächst nur das Wasserstoffhyperoxyd und erst, wenn dieses vollständig zerstört ist, endlich auch die Indigosulfosäure oxydirt.

Und nun soll in der Ueberschwefelsäure ein Oxydationsmittel gefunden sein, welches Wasser, diesen gegen alle sonstigen Oxydationsmittel indifferenten Körper, oxydirt, dagegen das so leicht oxydirbare Wasserstoffhyperoxyd nicht nur intact lässt, sondern sogar seine Entstehung bewirkt! Je grösser das Oxydationsvermögen eines Körpers ist, desto energischer wird er Wasserstoffhyperoxyd zerstören und wenn sich letzteres neben Ueberschwefelsäure unzersetzt erhält, so ist dies ein Beweis mehr, dass diese Säure ein schwaches Oxydationsvermögen besitzt. Es wäre wahrlich gerathen, von der mit der chemischen Natur des Wasserstoffhyperoxyds unverträglichen Hypothese seiner Entstehung durch Oxydation von Wasser endlich ein für allemal abzusehen.

Dagegen ist wohl die Annahme berechtigt, dass wie in allen bisher von mir untersuchten Fällen, auch im vorliegenden das Wasserstoffhyperoxyd aus der Vereinigung von molecularem Sauerstoff und Wasserstoff hervorgeht. Aller Wahrscheinlichkeit nach enthält die Ueberschwefelsäure molecularen Sauerstoff, denn ihre, von Berthelot <sup>2)</sup> beobachtete Eigenschaft, bei Gegenwart von Platinschwarz unter Sauerstoffentwicklung rasch zu zerfallen, ist charakteristisch für die Sauerstoffmolekülverbindungen, z. B. die Hyperoxyde (Holoxyde <sup>3)</sup> des Wasserstoffs, der Alkali- und Erdalkalimetalle <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Traube, diese Berichte XVIII, 1885.

<sup>2)</sup> Berthelot, Ann. chim. phys. Ser. V, 14, 345.

<sup>3)</sup> M. Traube, diese Berichte XIX, 1116.

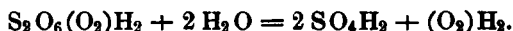
<sup>4)</sup> Berthelot selbst meint, dass sich die Ueberschwefelsäure in Folge ihres geringen Oxydationsvermögens dem Wasserstoffhyperoxyd nahe stellt. Chem. Centralbl. 1878, 92.

Die weit kräftiger oxydirenden, atomistischen Sauerstoff enthaltenden Körper, wie Ueberschwefelsäure, Chromsäure u. s. w. sind gegen Platinschwarz völlig indifferent.

Nach dieser Annahme bildet sich Ueberschwefelsäure, indem sich ein an der Anode nascirendes Sauerstoffatom mit einem in der Schwefelsäure enthaltenen, zu einem Molekül vereinigt, etwa in folgender Weise:



Die Ueberschwefelsäure aber würde dann unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerfallen:



Es erklärt sich nach dieser auch im Uebrigen kaum anfechtbaren Annahme ohne Schwierigkeit, weshalb Wasserstoffhyperoxyd an der Anode nicht primär auftritt.

## II.

Hr. Richarz bestreitet auch, dass Wasserstoffhyperoxyd die Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff ist, und zwar richten sich seine Einwürfe gegen untergeordnete Consequenzen dieser Theorie.

So hatte ich aus einigen Erscheinungen die Folgerung abgeleitet, dass die Atome im Sauerstoffmolekül des Wasserstoffhyperoxyd mit ihren beiden Valenzen nicht so fest an einander geknüpft sind, wie im freien Sauerstoffmolekül. Damit soll ich aber, nach Hrn. Richarz, »doch mindestens einen Bruchtheil einer Affinität ihrer Bindung wieder aufgeben«. Bekanntlich aber hat die Valenz nichts mit der Intensität der Anziehung zu thun. Obgleich Chlor den Wasserstoff kräftiger bindet, als Jod, so hat doch kein Chemiker bisher daran gedacht, dem Jod eine »um einen Bruchtheil« geringere Werthigkeit zuzuschreiben, als dem Chlor.

Davon abgesehen, kann ich zu meinen Gunsten die Auslegung anführen, die man der Thatsache, dass Phosphorpentachlorid durch Erhitzen 2 Atome Chlor verliert, gegeben hat. Man ist nicht genöthigt, hieraus zu folgern, dass 2 Atome Chlor schwächer gebunden sind, als die übrigen 3, sondern man kann annehmen, dass in Phosphorpentachlorid die 5 Cl gleich stark, jedoch nicht mit derselben Kraft angezogen werden, als die 3 Cl in Phosphorpentachlorid, dass also das Hinzutreten neuer Bindungen die Intensität der bereits vorhandenen abschwächt.

Aus der von mir angenommenen Constitution des Wasserstoffhyperoxyd hatte ich ferner die Folgerung abgeleitet, dass nur solche Hyperoxyde (darunter verstehen die Chemiker bekanntlich nur die höheren Oxyde der Metalle, soweit sie nicht Säuren sind und auf

diese Hyperoxyde allein bezog sich, wie ich ausdrücklich bemerkte, meine Folgerung) mit verdünnten Säuren Wasserstoffhyperoxyd liefern können, die eine gerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Hr. Richarz dehnt diese Folgerung ohne Weiteres auch auf die Säure eines nicht metallischen Elements aus und da  $\text{S}_2\text{O}_7$  Wasserstoffhyperoxyd liefert, so soll »dieses Verhalten in schroffem Widerspruch mit den Consequenzen der Traube'schen Theorie stehen«. Das Anhydrid  $\text{S}_2\text{O}_7$  hat aber Berthelot nur durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf schweflige Säure und Sauerstoffgas erhalten. Die durch Elektrolyse dargestellte Ueberschwefelsäure dagegen muss, da Wasser hierbei nicht ausgeschlossen ist und sie nach Berthelot<sup>1)</sup> auch Salze bildet, nothwendig Wasserstoff enthalten und ist aller Wahrscheinlichkeit nach  $= \text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$ . Selbstverständlich kann kein Gewicht darauf gelegt werden, dass sie nunmehr eine gerade Anzahl Sauerstoffatome enthält, aber jedenfalls liegt es auf der Hand, dass eine solche Säure zu einem Gegenbeweis nicht verworther werden kann, da sie ein drittes Element — Wasserstoff — als nothwendigen Bestandtheil enthält.

Aber selbst dann, wenn (was bis jetzt nicht geschehen) ein Holoxyd<sup>2)</sup> mit ungerader Sauerstoffatomzahl entdeckt werden sollte, so hätte ich mich höchstens in einer aus der Theorie gezogenen Folgerung geirrt, die Theorie selbst aber bliebe völlig unberührt. Dass die Ueberschwefelsäure bei ihrem hohen Sauerstoffgehalt neben molekularem auch atomistischen Sauerstoff enthalte, nehme ich, wie oben auseinander gesetzt wurde, selbst an, ohne dass die Theorie dadurch Eintrag erleidet.

Die an sich nebensächlichen Einwendungen des Hrn. Richarz zerfallen somit in nichts.

### III.

Als weiteren Beweis für die Structur des Wasserstoffhyperoxyd möchte ich im Anschluss an meine frühere Abhandlung über diesen Gegenstand hier noch hervorheben, dass die Hyperoxyde des Wasserstoffs, der Alkali- und Erdalkalimetalle, des Zinks, Cadmiums, Kupfers sich chemisch durchaus anders verhalten, als die Hyperoxyde des Blei's, Silbers, Mangans, Nickels, Kobalts u. s. w. Denn es werden

1) nur die, mit Wasserstoffhyperoxyd gleiche Reactionen gebenden Metallhyperoxyde der ersten Gruppe (die Holoxyde) durch Säuren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zersetzt.

<sup>1)</sup> Berthelot, Chem. Centralbl. 1878, 92.

<sup>2)</sup> Holoxyde nenne ich diejenigen Hyperoxyde, die molekularen Sauerstoff enthalten und mit Säuren Wasserstoffhyperoxyd geben. (Traube, diese Berichte XIX, 1116.)

2) die Hyperoxyde der zweiten Gruppe können sämtlich erhalten werden durch Behandlung der Oxyde oder Hydroxyde mit Oxydationsmitteln in alkalischer Lösung. Die Holoxyde werden dadurch zerstört.

3) Die Holoxyde besitzen ein kräftiges Reduktionsvermögen; die zweite Gruppe ist gegen Oxydationsmittel indifferent.

Die beiden Gruppen sind also zweifellos verschieden constituirt und die bisherige Annahme, dass Wasserstoffhyperoxyd ein höheres Oxyd von der Structur  $H.O.O.H$  sei, ist falsch, weil damit die Constitution beider Gruppen, im Widerspruch mit den Thatsachen, für identisch erklärt wird.

Brodie hat vergeblich die Identität nachzuweisen versucht. Wasserstoffhyperoxyd galt ihm, was inzwischen längst widerlegt ist, als ein stark oxydirender Körper, der selbst an die Uebermangansäure 1 Atom Sauerstoff abgebe, das sich mit einem Atom Sauerstoff dieser Säure zu einem Molekül vereinige. Diese Hypothese aber ist schon deshalb unhaltbar, weil sie unerklärt lässt, weshalb nicht auch Blei- und Manganhyperoxyd die Uebermangansäure in derselben Weise reduciren. Ueberdies habe ich nachgewiesen, dass der bei Behandlung von Wasserstoffhyperoxyd mit Oxydationsmitteln frei werdende Sauerstoff schon im Entstehungsmoment passiv ist, demnach als Sauerstoffmolekül schon vor der Reaction vorhanden gewesen sein muss<sup>1)</sup>.

Schoenbein kam dem wahren Sachverhalt in sofern näher, als er in den zwei verschiedenen Hyperoxydgruppen verschiedene Modificationen des Sauerstoffs annahm, aber seine Hypothese musste fallen, als sich die Nichtexistenz des Antozons herausstellte. In Folge dessen ist man wieder zu der Annahme, dass sämtliche Hyperoxyde gleich constituirt sind, zurückgekehrt, aber nur aus dem Grunde, weil man ausser Stande war, die Verschiedenheit der Reactionen der beiden Gruppen zu erklären. Es wurde gehofft, dass die Zukunft diese Erklärung bringen werde<sup>2)</sup>. Erst durch Ermittlung der Thatsache, dass Wasserstoffhyperoxyd nur dann entsteht, wenn molecularer Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbindet, war das Räthsel gelöst. Wasserstoffhyperoxyd und die übrigen Holoxyde enthalten molecularen, die eigentlichen Hyperoxyde (der zweiten Gruppe) atomistischen Sauerstoff. Wasserstoffhyperoxyd ist Oxydationsmitteln gegenüber ein einfach reducirender Körper und zwar ist es der nur schwach an das Sauerstoffmolekül gebundene Sauerstoff, von dem die Reduktionswirkung ausgeht. Die Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd sind demnach, wie im freien Gasmolekül,

<sup>1)</sup> M. Traube, diese Berichte XIX, 1113.

<sup>2)</sup> Geuther, Ann. Chem. Pharm. 224, 213.

durch ihre beiden Valenzen mit einander verbunden, so dass die Structur des Wasserstoffhyperoxyds nur  $H \cdot \overset{\text{II}}{\boxed{O=O}} \cdot H$  sein kann.

Im engen Zusammenhang mit dieser Constitution des Wasserstoffhyperoxyds hat die Lehre von der Verbrennung wesentliche Aenderungen erfahren. Unter Andern verbrennt der Wasserstoff in Glühhitze nicht, wie bisher angenommen wurde, direct zu Wasser, sondern zunächst zu Wasserstoffhyperoxyd <sup>1)</sup>.

Der früher dunkle Process der langsamen Verbrennung <sup>2)</sup> (Autoxydation) wurde aufgehehlt. Nicht Sauerstoff-, sondern Wassermoleküle werden hierbei gespalten, mit deren Wasserstoff sich die unzerlegten Sauerstoffmoleküle vereinigen und diese Bildung von Wasserstoffhyperoxyd erfolgt selbst dann, wenn oxydirbare Körper zugegen sind, die, entgegen den früheren Ansichten, hierbei intact bleiben <sup>3)</sup>.

Der Elektrolyse wurde die unerwartete Thatsache zugeführt, dass Wasserstoffhyperoxyd auch an der Kathode entsteht <sup>4)</sup>.

Es ergab sich ferner, dass das Sauerstoffmolekül in seinen zahlreichen Verbindungen allemal 2 Werthigkeiten anderer Elemente sättigt, sich demnach wie ein zweiwerthiges Atom verhält <sup>5)</sup>.

Endlich wurde nachgewiesen, dass auch andere Elemente, wie Aluminium, Eisen, Chrom, Kupfer u. s. w. als geschlossene Moleküle mit selbstständiger Werthigkeit in Verbindungen eintreten können und hierdurch die Erscheinungen hervorrufen, die zu der Annahme der Veränderlichkeit der Atomvalenz geführt haben <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Traube, diese Berichte XVIII, 1899. — Sitzungsber. Akad. Berlin 1887, S. 1048.

<sup>2)</sup> Traube, diese Berichte XV, 666 und XVIII, 1877.

<sup>3)</sup> Traube, diese Berichte XV, 664 und XVI, 131.

<sup>4)</sup> Traube, diese Berichte XV, 2434.

<sup>5)</sup> Traube, diese Berichte XIX, 1115.

<sup>6)</sup> Traube, diese Berichte XIX, 1117.