

282. Moritz Traube: Ueber die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Die von mir ausgesprochene Ansicht¹⁾), dass die im Wasserstoffhyperoxyd vorhandenen Sauerstoffatome mit doppelter Bindung als Moleköl enthalten sind, ist mehrfachem Widerspruch begegnet.

Früher hatte man angenommen, dass das Wasserstoffhyperoxyd eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs ist, aus zwei vereinigten Hydroxylgruppen besteht und sich stets durch Oxydation von Wasser bildet. Diese letztere Ansicht konnte schon deshalb nicht richtig sein, weil Wasser keinem Oxydationsmittel Sauerstoff entzieht und weil andererseits Wasserstoffsuperoxyd durch alle Oxydationsmittel zerstört wird. Es ist auch kein Fall seiner Bildung durch Oxydation von Wasser festgestellt.

Meine Versuche ergaben, dass sich Wasserstoffhyperoxyd synthetisch nur durch Einwirkung von Sauerstoffgas (molecularem Sauerstoff) auf Wasserstoff erhalten lässt.

Es entsteht erstens an der Kathode des galvanischen Stromes, wenn dem dort sich entwickelnden Wasserstoff Sauerstoffgas zugeführt wird²⁾),

zweitens, wenn in den Processen der langsamten Verbrennung, z. B. des Zinks, der durch dasselbe aus Wasser entwickelte Wasserstoff mit Sauerstoff in Berührung kommt³⁾),

drittens bei der Verbrennung von Wasserstoffgas in Glühhitze⁴⁾),

viertens durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoffgas⁵⁾.

Aus diesen und anderen bestätigenden Thatsachen habe ich geschlossen, dass Wasserstoffhyperoxyd die Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit zwei Wasserstoffatomen ist⁶⁾). (2H₂O = O).

¹⁾ M. Traube, diese Berichte 19, 1111.

²⁾ M. Traube, Sitzgsb. Akad. Berlin 1887, 1048.

³⁾ Ders., s. vorhergegangene Mittheilung.

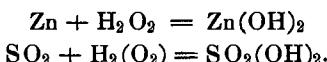
⁴⁾ Ders., diese Berichte 18, 1894. ⁵⁾ Ders., diese Berichte 15, 2421.

⁶⁾ Dass Hr. Mendeleeff in seinen Grundlagen der Chemie 1891. deutsche Uebers. S. 233, meiner Auffassung zustimmt, ist mir erfreulich. Er fügt indessen hinzu: »Die Erklärung der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds, als nächsten Products der Vereinigung von (1 Mol.) H₂ und (1 Mol.) O₂ habe ich seit den 70er Jahren entwickelt; in neuester Zeit (NB. bereits Januar 1882, diese Berichte 15, 222, Tr.) hat Traube dieselbe Ansicht ausgesprochen.« Von einer solchen durch keinen Versuch gestützten Vermuthung ist meines Wissens in Zeitschriften nichts berichtet, mir insbesondere nichts bekannt geworden. Im Uebrigen habe ich nicht behauptet, dass nur die

Hierdurch werden, wie ich bereits früher nachzuweisen gesucht habe¹⁾, alle seine Reactionen, seine reducirenden und oxydirenden Eigenschaften, sowie seine katalytische Zerlegung in einfachster Weise erklärt²⁾, ebenso, wie ich glaube, die Unzulässigkeit erwiesen, es als hochoxydirten Körper, als Hyperoxyd mit einfacher Bindung der beiden Sauerstoffatome aufzufassen. Es war eine geradezu ungeheuerliche Annahme, dass in den Processen der langsamen Verbrennung, z. B. des Zinks, aus der Einwirkung dieses mächtig reducirenden Körpers ein hochoxydirter Körper solle hervorgehen können und dieses unedle Metall sogar als kräftiges, dem Ozon überlegenes Oxydationsmittel anzusehen sei, da es Wasser oxydire, was Ozon nicht vermag.

Es sei mir gestattet, noch Weiteres für meine Auffassung beizubringen.

Oxydirende Wirkungen übt Wasserstoffhyperoxyd nur gegenüber kräftig reducirenden Körpern und zwar dadurch aus, dass es in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird³⁾. z. B.:



Dass die Hydroxylgruppen nicht als solche bereits in Wasserstoffsperoxyd präexistiren, dafür spricht die auffallende Indifferenz, die es im Vergleich mit anderen Oxydationsmitteln zeigt. Nach Schoenbein⁴⁾ können phosphorige Säure oder Phosphor ohne augenblickliche Einwirkung neben Wasserstoffsperoxyd bestehen. Nach Weltzien⁵⁾ hatte eine über Phosphor befindliche Lösung von

Moleküle des Wasser- und Sauerstoffgases sich zu Wasserstoffsperoxyd vereinigen, sondern war nachzuweisen bemüht, dass bei der langsamen Verbrennung das Sauerstoffmolekül zur Zerlegung des Wassers mithilft und sich mit dessen losgerissenen Wasserstoffatomen zu $2\text{H}_2\text{O}_2$ verbindet, dass ferner die Synthese des letzteren durch Verbindung molecularen Sauerstoffs mit nascirenden Wasserstoffatomen an der Kathode des galvanischen Stroms erfolgt.

¹⁾ Traube, diese Berichte 19, 1111 (1886).

²⁾ Das Reductionsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds hatte bereits Weltzien von dem Gehalt an schwach gebundenem Wasserstoff hergeleitet und die Reaction des Wasserstoffhyperoxyds richtig erklärt, ohne mit seiner, experimentell allerdings nicht gestützten Ansicht durchzudringen (Schöne, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, 258; 1878). Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds in dem Process der langsamen Verbrennung versuchte er nicht zu erklären und hielt sie überhaupt nicht für erwiesen (Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. 115, 121; (1860) u. 138, 128, (1866)).

³⁾ Traube, diese Berichte 12, 1113.

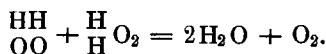
⁴⁾ Schoenbein, Journ. f. prakt. Chem. 79, 88.

⁵⁾ Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, 149.

Wasserstoffsperoxyd selbst nach zwei Monaten ihren Titer nicht geändert. Schoenbein¹⁾ beobachtete, dass Wasserstoffsperoxyd sich ohne Zersetzung mit Aether sogar unverändert destilliren lasse.

Auch in Alkohol erhält sich Wasserstoffhyperoxyd unverändert selbst bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure²⁾. Während ferner alle irgend kräftigen Oxydationsmittel aus Jodkalium selbst bei grösster Verdünnung sofort Jod ausscheiden, geschieht dies durch sehr verdünntes Wasserstoffhyperoxyd nur äusserst langsam.

Neutrales oxalssaures Kalium wird nach meinen Beobachtungen durch Wasserstoffhyperoxyd selbst beim Kochen der Lösung nicht oxydiert. Am Rückflusskühler wurden 30 ccm einer Lösung von 248 mg Wasserstoffhyperoxyd und 200 mg Oxalsäure (in Form von neutralem Kaliumsalz) im Sieden erhalten. Die Menge des Wasserstoffhyperoxyds würde hingereicht haben, mehr als die dreifache Menge der anwesenden Oxalsäure zu oxydiren. Nach 3^{3/4} Stunden geprüft, zeigte die Lösung keinen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd mehr, dagegen war die Oxalsäure unversehrt und die Lösung reagirte nicht alkalisch. Eine Lösung von Oxalsäure, als solche, wird durch Kochen mit Wasserstoffhyperoxyd oxydiert. Oxydation durch Wasserstoffhyperoxyd tritt offenbar nur dann ein, wenn der oxydirbare Körper die Spaltung in Hydroxyle selbst zu bewirken vermag. Erfolgt die Zerlegung des Wasserstoffhyperoxyds in anderer Weise, so bleibt die Oxydation aus. Nach der früheren Lehre wird angenommen, dass kochendes Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und activen Sauerstoff zerfällt, mithin stets oxydirend wirken müsste, was dem oxalssauren Kalium gegenüber jedoch nicht der Fall ist³⁾. Nach der hier vertretenen Ansicht zersetzen sich beim Kochen die Moleküle des Wasserstoffhyperoxyds gegenseitig. Zwei schwach gebundene Wasserstoffatome des einen Moleküls spalten ein zweites in Hydroxyle, wobei unter Wasserbildung molecularer, d. i. passiver Sauerstoff frei wird.



Hierach kann ein Körper, dem die Fähigkeit Wasserstoffhyperoxyd in Hydroxyle zu spalten, abgeht, der Oxydation durch kochendes Wasserstoffhyperoxyd, das dann nur inactive Körper erzeugt, entgehen in völliger Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

Wasserstoffhyperoxyd kann überhaupt nicht aus Hydroxylen bestehen, da sie sich gegenseitig unter Sauerstoffausscheidung zersetzen.

¹⁾ Schoenbein, Journ. f. prakt. Chem. 78, 92.

²⁾ Lustig, D. R.-P. 40690, 1. Oct. 1886.

³⁾ An der Anode des galvanischen Stroms wird durch den activen Sauerstoff oxalssaures Kalium kräftig oxydiert.

Wäre deren Verknüpfung ohne Zersetzung möglich, so müssten bei der Elektrolyse des Baryumhydrats nach Abspaltung des Metalls die zwei freiwerdenden Hydroxyle an der Anode als Wasserstoffhyperoxyd auftreten. Nach meinen Versuchen jedoch entsteht keine Spur davon, sondern nur activer Sauerstoff (freie Sauerstoffatome) tritt auf.

Dem Wasserstoffhyperoxyd steht das Ozon insofern nahe, als die beiden Wasserstoffatome des ersten im letzteren durch ein Sauerstoffatom substituiert sind. Wäre nun die Constitution des Wasser-

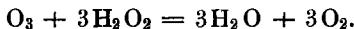
O — O
 \ /
 O

stoffhyperoxyds $H-O-O-H$, so wäre Ozon und seine drei Sauerstoffatome müssten bei völlig gleicher Bindung gleiche chemische Eigenschaften besitzen. Ist dagegen die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds $2H \cdot O = O$, so stellt sich als nothwendige Consequenz heraus, dass Ozon $O \cdot O = O$, die Verbindung eines Moleküls mit einem Atom Sauerstoff ist und die zwei untereinander doppelt gebundenen Sauerstoffatome in anderer Weise reagiren müssen, als das dritte.

Dies Letztere ist in der That der Fall. Bei den Reactionen des Ozons gelangt meist nur ein Sauerstoffatom zur Wirkung, während die anderen beiden als Gas frei werden, so z. B. bei der Einwirkung auf unedle Metalle. Fernere Beispiele:

1. $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ ¹⁾
2. $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$ ²⁾.

Wären die drei Atome des Ozons von gleicher Beschaffenheit, so müssten sie drei Moleküle Wasserstoffhyperoxyd zerstören:



Nur wasserstoffhaltigen organischen Körpern, z. B. dem Terpentinöl, dem Aether und der Indigoschwefelsäure, gegenüber tritt das ganze Molekül des Ozons in Action und liefert dann einen neuen Beweis dafür, dass zwei seiner Sauerstoffatome als Sauerstoffmolekül in ihm präexistiren. Denn sie treten nicht oxydirend auf, sondern erzeugen, wie der gewöhnliche molecularare Sauerstoff in den Processen der langsamem Verbrennung, Wasserstoffhyperoxyd oder diesem ähnlich constituirte Verbindungen. Hieraus erklärt sich, weshalb das Ozon abweichend von allen anderen Oxydationsmitteln mit Sauerstoffgas die Eigenschaft theilt, Wasserstoffhyperoxyd zu bilden^{3).}

¹⁾ Graham-Michaelis Lehrb., Bd. I S. 628, V. Aufl.

²⁾ Schoene, Ann. d. Chem. 196, 254.

³⁾ Früher sah man irrthümlich in der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd durch Einwirkung von Ozon auf trockenen Aether einen Beweis, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Oxydation von Wasser entstehe.

Nach der früheren Anschauung galt das Kaliumtetroxyd als $K-O-O-O-K$. Trotz dieses enormen Sauerstoffgehalts zeigt es sich noch sauerstoffbedürftig und reducirt saures Permanganat. Auch ist keines seiner Sauerstoffatome activ, da es mit Säuren versetzt, wohl H_2O_2 und Sauerstoffgas bildet, letzteres aber, obgleich in statu nascendi anwesende Indigosulfosäure nicht angreift. Man müsste erwarten, dass, wenn im Ozon von drei Atomen Sauerstoff eines activ ist, unter den vier Sauerstoffatomen des Tetroxyds mindestens zwei activ sind. Der freiwerdende Sauerstoff ist passiv, weil im K_2O_4 nicht 4 einfach gebundene O-Atome, sondern 2 Sauerstoffmoleküle enthalten sind. Es ist $K \cdot O = O \cdot O = O \cdot K$.

Dass der Sauerstoff als Molekül verbindungsfähig ist, geht aus dem Verhalten des Hämoglobins gegen Luftsauerstoff hervor, mit dem es eine Verbindung — das Oxyhämoglobin — bildete. Das Oxyhämoglobin ist kein Oxydationsproduct, da es schon bei Luftdruckverminderung wieder zerfällt unter Freigabe des aufgenommenen Sauerstoffs. Wenn es auch, wie eingewendet wurde, eine molekulare Verbindung ist, so ändert das nichts an der Thatsache der Verbindungsähigkeit des Sauerstoffmoleküls selbst, die ja dann auch unter anderen Bedingungen sich äussern könnte.

Während also die frühere Annahme der einfachen Bindung der Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd, Ozon u.s.w. keine Rechenschaft giebt über die eben besprochenen Reactionen, sind letztere einfache Folgen der Annahme, dass in den genannten Verbindungen je zwei Sauerstoffatome zum Molekül verknüpft, auch dessen chemische Reactionen zeigen.

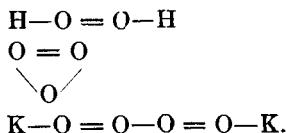
Gleiches muss auch in allen jenen Verbindungen angenommen werden, die, wie die Hyperoxyde der Alkalien, alkalischen Erdmetalle, des Zinks, Kupfers u.s.w. denselben chemischen Charakter aufweisen, wie das Wasserstoffhyperoxyd, unter dessen Einwirkung jene Hyperoxyde leicht entstehen, wie sie es auch leicht bei Zusatz von Säuren wieder erzeugen.

In allen diesen Fällen wandert das Sauerstoffmolekül unzerglegt aus einer Verbindung in die andere.

Bezüglich der Constitutionsformel des Wasserstoffhyperoxyds, Ozons, Kaliumtetroxyds nahm ich als Anhänger der constanten Werthigkeit früher an, dass das Sauerstoffatom allemal zweiwertig sei, das geschlossene Sauerstoffmolekül aber als solches, noch zwei schwache Valenzen besitze, durch die es noch 2 Atome Wasserstoff zu binden vermöge.

Man könnte indess im Anschluss an die Lehre von der Maximalvalenz — die Consequenzen sind die nämlichen — einfach annehmen, dass das Sauerstoffatom, und zwar nur im Molekül, drei Valenzen besitzt, von denen zwei zur doppelten Bindung beider

Sauerstoffatome unter einander, die dritte, weit schwächere, dazu dient, das Molekül mit anderen Elementen zu verbinden. Hieraus ergeben sich die Structuren:



Diese Ungleichheit in der Intensität der Valenzen erinnert an Stickstoff, der bei Fünfwerthigkeit ebenfalls zwei schwächere Valenzen aufweist.

Hiermit glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die Körper vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds zwei Wasserstoffatome nicht einfach unter einander gebunden enthalten, sonach nicht als hochoxydirte Körper, als Hyperoxyde angesehen werden dürfen. Ich habe für sie den Namen »Holoxyde« vorgeschlagen, der andeutet, dass sie zwei Sauerstoffatome doppelt gebunden, als Molekül enthalten, demnach als Verbindungen sui generis, als Sauerstoffmolekülverbindungen anzusehen sind, die den Sauerstoffatomverbindungen parallel gehen.

Wasser ist die Verbindung von 1 Atom Sauerstoff, Wasserstoffholoxyd von 1 Molekül Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff.

Berlin. Mai 1893.

283. Moritz Traube: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Als ich die Versuche zur Isolirung der von mir angenommenen Verbindung SO_4^1), erhalten durch Behandlung der elektrolysierten Schwefelsäure mit Baryumphosphat, behufs Feststellung ihrer Eigenschaften wieder aufnahm, habe ich sie zu meiner Ueberraschung nicht mehr auffinden können. Bei wiederholten Darstellungen verhielt sich das Sauerstoff-Plus zu den durch Reduction des Körpers gewonnenen SO_3 stets wie 1 : 10, so dass hier allemal gewöhnliche Ueberschwefelsäure vorlag.

Woran es lag, dass die früher von zwei Chemikern zu verschiedenen Zeiten angestellten Analysen die Zusammensetzung SO_4 ergaben, hat sich nicht mehr ermitteln lassen. Möglich, dass es unter noch nicht ermittelten Bedingungen entsteht; für jetzt kann seine Existenz nicht aufrecht erhalten werden.

¹⁾ Traube, diese Berichte 24, 1764.