

**275. Albert R. Leeds: Ueber die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon bei Einwirkung von feuchtem Phosphor auf Luft.**

(Eingegangen am 22. Mai.)

In verschiedenen, früheren Abhandlungen und besonders in der unter dem Titel „Ueber Ammoniumnitrit und die bei der Ozonisierung der Luft durch feuchten Phosphor erhaltenen Nebenprodukte“ in den Annalen der Chemie und Pharmacie (200, 286) veröffentlichten habe ich auf die Thatsache hingewiesen, dass das durch Oxydation von feuchtem Phosphor in Luft erhaltene Ozon stets Wasserstoffhyperoxyd beigemengt enthält. Ich habe ferner gezeigt, dass die Menge des unter bestimmten Bedingungen von Zeit, Temperatur und Oberfläche des Phosphors u. s. w. entwickelten Wasserstoffhyperoxyds in einem gewissen Verhältniss zu der des erhaltenen Ozons steht und zwar in den angeführten Versuchen  $\frac{1}{400}$  der letzteren beträgt. Die Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds wurde unter der Annahme, dass es vollständig vom Waschwasser absorbiert wird, durch Titiren ausgeführt, indem man zunächst das Ozon durch Einengen des Waschwassers auf  $\frac{2}{3}$  seines ursprünglichen Volumens verjagte, dann die Abwesenheit von salpetriger Säure nach Griess mit Hülfe von Metadiamidobenzol feststellte und nun im Rückstand die in dem ozonisirten Luftstromen enthalten gewesene Menge an Wasserstoffhyperoxyd bestimmte. — Zweck dieser Notiz ist, durch eine von meiner früher angewendeten völlig abweichenden Methode zu zeigen:

1) dass sowohl Wasserstoffhyperoxyd, als auch Ozon bei Einwirkung von Luft auf feuchten Phosphor gebildet werden;

2) dass sie in dieser starken Verdünnung selbst nach längerem Gemischtsein nicht völlig zersetzt werden;

3) dass, wenn der Strom von ozonirter Luft durch eine auf verschiedene Temperaturen erhitzte Röhre geleitet wird, die durch Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds erhaltene Wassermenge mit dem Steigen der Temperatur wächst;

4) dass unter diesen Umständen der Gehalt an Ozon regelmässig abnimmt und bei 200° keine Ozonreaktion mehr erhalten wird;

5) dass, wenn man, nachdem dieser Punkt erreicht ist, statt der neutralen, zum Titiren des Ozons verwendeten Lösung von Kaliumjodid (völlig frei von Kaliumjodat), eine mit Schwefelsäure versetzte verwendet, letztere eine langsame Zersetzung erleidet, welche nicht vom Ozon, das durch längeres Behandeln bei einer Temperatur von 200° vollständig zersetzt ist, herrührt, sondern in der freiwilligen Zerlegung einer angesäuerten Kaliumjodidlösung durch Sauerstoff ihren Ursprung hat.

Die hauptsächlichsten Gesichtspunkte der neuen Untersuchungsmethode waren folgende:

1) Man bringt filtrirte und gereinigte Luft mit einer grossen Oberfläche von Phosphor in Berührung, der theilweise in destillirtes Wasser eintaucht, welches frei von Ammoniak- und Salpetrigsäureverbindungen ist und während der Dauer des Versuches auf die Temperatur, die der Bildung des Ozons am günstigsten ist ( $24-25^{\circ}$  C.), erwärmt wird.

2) Das Wasserstoffhyperoxyd wird durch eine ausreichende Anzahl von Waschflaschen, so viel wie möglich, der ozonisirten Luft entzogen.

3) Ferner muss der Luftstrom nach dem Durchstreichen der Waschflaschen von jeder Spur Feuchtigkeit befreit werden.

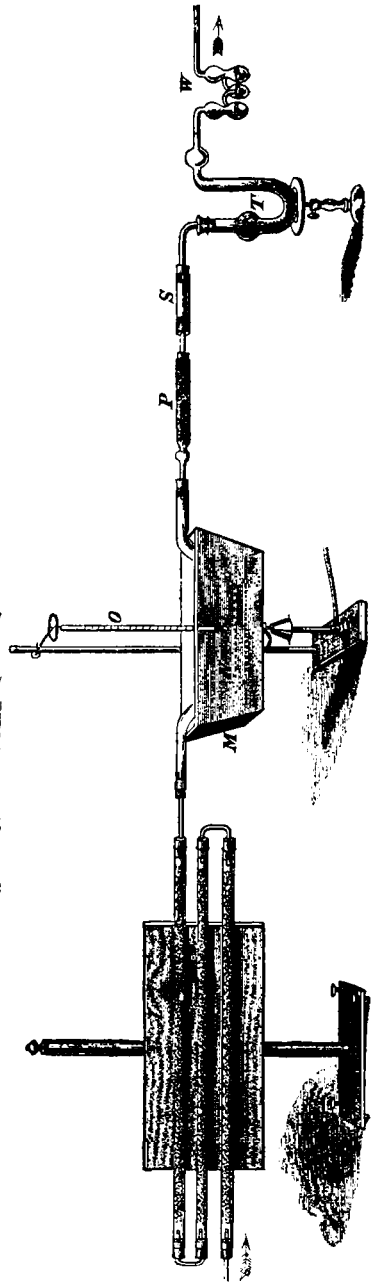
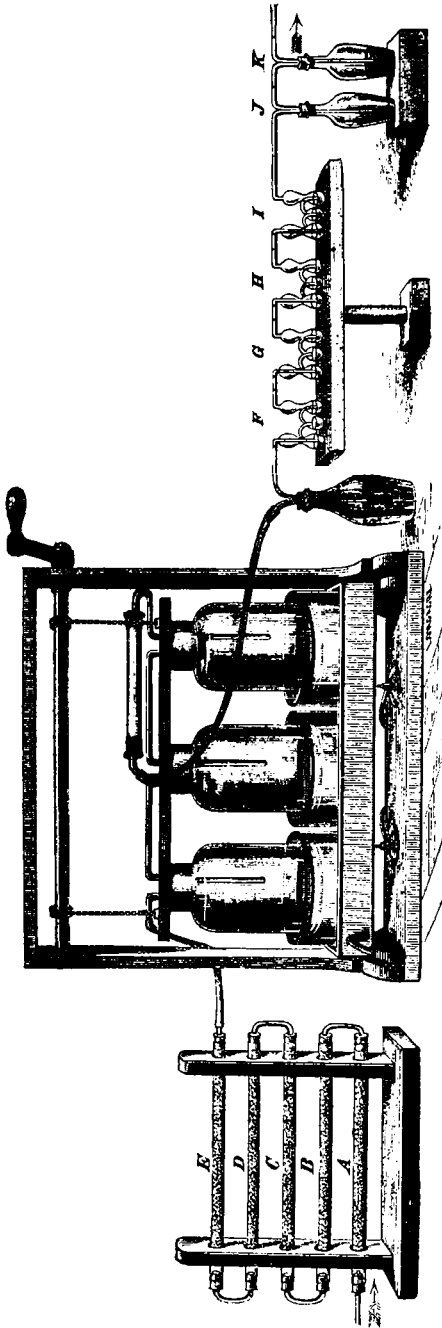
4) Hierauf wird sowohl das Wasserstoffhyperoxyd, wie das Ozon bei allmählig steigender Temperatur zersetzt.

5) Zum Schluss wird nach der Einwirkung der Wärme etwa noch vorhandenes Ozon titirt und das gebildete Wasser gewogen.

Dieser Gedankengang findet in dem durch den beigegebenen Holzschnitt erläuterten Apparat seine Verwirklichung. Die Luft wird hier durch eine Reihe von Reinigern filtrirt, von denen *A* als Filtrirmaterial Baumwolle enthält, während sich in *B*, *C*, *D* und *E* Glasperlen befinden, von denen die in *B* und *C* mit Natronlauge, die in *D* und *E* mit Schwefelsäure getränkt sind. Nachdem die Luft im Phosphorozonator ozonisirt ist, wird sie durch die Verbindungsröhre in die erste Waschflasche und von dort in die vier Geissler'schen Kugelapparate *F*, *G*, *H*, *I*, welche sämmtlich ebenso wie die Waschflasche mit Wasser gefüllt sind, gesaugt. Sie passirt darauf erst die leere Waschflasche *I*, dann die mit Schwefelsäure beschickte *K* und ferner drei Trockenröhren *L*, welche auf eine Länge von 2.5 m mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen erhalten.

Aus den Trocknern tritt die ozonisirte Luft in das im Oelbade *M* befindliche U-Rohr *N*, dessen mittlerer Theil auf eine Länge von 0.25 m mit vorher ausgeglühtem Asbest gefüllt ist, um dem Luftstrom eine möglichst grosse, erhitzte Oberfläche darzubieten. Hieran schliesst sich eine gewogene Trockenröhre *P* mit Schwefelsäurefüllung, eine ähnliche in U-Form *T* zum Schutz und zuletzt ein mit neutraler Kaliumjodidlösung gefüllter Kugelapparat *W*. Zwischen *P* und *T* ist noch der Bequemlichkeit wegen die an beiden Enden mit Korken verschlossene, leere Röhre *S* eingefügt.

Die folgenden Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt, und zwar wurden in je zwei Stunden zwölf Liter ozonisirte Luft durch den Apparat gesaugt, während der Ozonator auf eine Temperatur von  $24^{\circ}$  C. erwärmt war. Die Gewichtszunahme der Trockenröhre *P* entspricht dem Gewicht des bei der Zersetzung



des Wasserstoffhyperoxyds durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen gebildeten Wassers, und sind die erhaltenen Zahlen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Versuch	Temperatur	Wasser	Wasserstoffhyperoxyd	Ozon
1. Reihe	I	100°	0.0015 g	0.0028 g	nicht bestimmt
	II	50°	0.0010 g	0.0019 g	- -
	III	24°	0.0000 g	0.0000 g	- -
2. Reihe	IV	200°	0.0010 g	0.0019 g	0.0000 g
	V	200°	0.0011 g	0.0020 g	0.0000 g
	VI	150°	0.0002 g	0.0004 g	0.0011 g
3. Reihe	VII	100°	0.0015 g	0.0028 g	0.0013 g
	VIII	50°	0.0003 g	0.0006 g	0.0044 g
	IX	21°	0.0000 g	0.0000 g	0.0037 g
4. Reihe	X	200°	0.0018 g	0.0034 g	0.0000 g
	XI	100°	0.0002 g	0.0004 g	0.0011 g
	XII	22°	0.0000 g	0.0000 g	0.0051 g

Diese Versuche scheinen mir die Richtigkeit der vier ersten Sätze zu beweisen; sie zeigen, dass sowohl Wasserstoffhyperoxyd als auch Ozon sich bildet und beim Erhitzen der ozonisirten Luft die so gefundene Wassermenge regelmässig wächst, während die des Ozons ebenso gleichmässig abnimmt, bis bei 200° alles Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und alles Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt ist.

Nach Abschluss des zwölften Versuches wurden die Zwischenapparate (Trockner u. s. w.) ausgeschaltet und der die Kaliumjodidlösung enthaltende Kugelapparat *W* direkt mit der dem Apparat *F* vorhergehenden Waschflasche verbunden. Beim Durchleiten derselben Menge ozonisirter Luft in derselben Zeit und unter gleichen Bedingungen wurden 7.94 mg anstatt der in Versuch XII gefundenen 5.1 mg gefunden. Die Differenz von 2.84 mg, welche 36 pCt. der ursprünglich gebildeten Ozonmenge gleichkommt, entspricht dem durch die Zersetzung des gleichzeitig anwesenden Wasserstoffhyperoxyds entstandenen Verlust.

Hierdurch wird Satz 2 bestätigt und man sieht, dass Wasserstoffhyperoxyd und Ozon längere Zeit in verdünntem Zustande ohne grossen Verlust neben einander bestehen können,<sup>1)</sup> dass aber auch

<sup>1)</sup> Dieser Punkt ist auch entgegen den Angaben Schönbein's von Schöne festgestellt worden. Journ. f. prakt. Chem. 76, 130 u. Ann. Chem. Pharm. 196, 240.

die Menge des in dem ozonisirten Gase vorhandenen Wasserstoffhyperoxyds in einem nicht unbeträchtlichen Verhältnisse zu der des Ozons selbst steht. Vernachlässigt man für den Augenblick die geringen, in dem Waschwasser zurückgehaltenen Mengen an Wasserstoffhyperoxyd, so stellt sich das Verhältniss von diesem zum Ozon wie 1:3.

Die vom Waschwasser während sämmtlicher Versuchsreihen absorbirten Mengen an Wasserstoffhyperoxyd ergaben sich wie folgt: Der Kugelapparat *F*, der 47 ccm Wasser fasste, enthielt nach dem Eindampfen auf  $\frac{2}{3}$  seines ursprünglichen Volumens (um etwa gelöstes Ozon auszutreiben) 0.2 mg  $H_2O_2$ . *G*, mit 26 ccm Inhalt, gab nach ähnlicher Behandlung desselben eine Reaktion, die 0.08 mg  $H_2O_2$  entsprach; *H* lieferte 0.01 mg  $H_2O_2$ . Kurz, es wurden im Ganzen nur 0.29 mg  $H_2O_2$  in allen Waschwässern zusammen gefunden. Da ferner Wasserstoffhyperoxyd in so verdünntem, gasförmigen Zustande nicht ganz ohne Einwirkung auf eine reine, neutrale Lösung von Kaliumjodid ist, so sind die in der Tabelle unter der Ueberschrift Ozon gegebenen Werthe um ein Geringes zu hoch.

Um schliesslich entscheiden zu können, ob Voraussetzung 5 richtig war, wurde der Versuch mit dem auf  $200^0$  erhitzten Rohre *N* wiederholt. Ich will nochmals erwähnen, dass bei allen früheren Versuchen bei dieser Temperatur eine neutrale Jodidlösung angewendet wurde und kein Freiwerden von Jod beobachtet werden konnte, während in diesem Versuche eine Zersetzung stattfand, welche 0.2 mg Ozon entsprach. Hierdurch ist also bewiesen, dass in einem Luftstrom, dem jede Spur von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon durch starkes Erhitzen entzogen ist, durch den vorhandenen Sauerstoff eine scheinbare Ozonreaktion hervorgebracht wird in dem Falle, dass man die zur Titration verwendete Kaliumjodidlösung angesäuert hat.<sup>1)</sup>

Stevens Technologisches Institut, Hoboken, Vereinigte Staaten.

### 276. H. Schröder: Neue Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen. 3. Reihe.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Mai.)

§ 1. In der gleichen Weise, wie früher angegeben (diese Berichte XII, 561 und 1612), habe ich die nachfolgenden Bestimmungen ausgeführt:

1. Chlorkohlenstoff =  $C_2Cl_6$ ;  $m = 237$ . Von Kahlbaum. In schönen Krystallen schwach und angenehm terpentinartig riechend.

<sup>1)</sup> Siehe auch: Phil. Mag. April 1879. Journ. Amer. chem. soc. I, 18.