

278. Wilhelm Traube: Über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Juli 1912.)

In einer vor etwa 10 Jahren veröffentlichten kurzen Mitteilung¹⁾ berichteten Baeyer und Villiger über die Einwirkung des Ozons auf die Hydroxyde des Kaliums, Natriums und Rubidiums. Sie zeigten, daß gepulvertes Ätzkali — und ähnlich Rubidiumhydroxyd — durch Ozon sofort orangebraun²⁾ gefärbt wird, daß diese Färbung bei Abschluß der Feuchtigkeit sich ziemlich lange erhält, bei Zusatz von Wasser aber unter starker Gasentwicklung augenblicklich verschwindet³⁾.

Baeyer und Villiger erwähnen ferner, daß die gefärbte Substanz keinerlei oxydierende Wirkung besitzt und bei der Zersetzung mit Wasser kein Wasserstoffhyperoxyd liefert. Sie bezeichnen das farbige Kaliumoxyd als ozonsaures Kalium, sprechen indessen die Vermutung aus, daß es möglicherweise identisch sei mit dem Kaliumtetroxyd. Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung der fraglichen Verbindung sind von Baeyer und Villiger nicht angestellt worden.

Um weitere Aufschlüsse über die Natur der bei der Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde entstehenden Produkte zu gewinnen, habe ich diese Reaktion von neuem studiert, und zwar, soweit als möglich, nach der quantitativen Seite.

Leitete man einen 5—6 % Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 ccm in der Minute durch eine Schicht gepulverten Kaliumhydroxyds, das sich in einem U-förmigen Rohr von 15 mm Durchmesser befand, so färbte sich das Alkali alsbald gelbrot, und zwar am intensivsten an der Eintrittsstelle des Ozons, weniger an den entfernter liegenden Punkten. Schon als die Schichthöhe des Alkalis nicht mehr betrug als 15 mm, passierte

¹⁾ B. 35, 3038 [1902].

²⁾ Wie Baeyer und Villiger angeben, wird die Tatsache, daß Kaliumhydroxyd durch Ozon orangebraun gefärbt wird, schon in dem Dictionnaire von Wurtz erwähnt, ohne daß jedoch der Autor genannt wird, von welchem diese Beobachtung stammt.

³⁾ Andererseits stellten Baeyer und Villiger aber auch fest, daß bei starker Kälte eine 40-prozentige Kalilauge in Berührung mit Ozon sich braun färbt, indem offenbar hier in Lösung derselbe Körper entsteht, wie bei der Einwirkung des Ozons auf trocknes, festes Ätzkali.

kein Ozon unverändert hindurch. Das Kalihydrat fing allmählich an, sich zu erwärmen, und die Färbung, die es anfangs angenommen, blieb dann langsam wieder aus, offenbar eine Folge der sich rasch steigenden Erhitzung, die es erfährt.

Der größte Teil des Ozons dient nämlich nicht zur Bildung der gefärbten Kaliumverbindung, sondern wird durch das Ätzkali in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt, eine Reaktion, die natürlich mit starker Wärmeentwicklung verknüpft ist. Dieser letzteren Wirkung des Kalis tut schon Soret Erwähnung, der angibt, daß Ozon wie durch Wärme auch durch Kalihydrat in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird.

Stellte man in Fortsetzung des obigen Versuches das Kaliumhydrat enthaltende Rohr in Eiswasser, so färbte sich das Alkali von neuem und ein Teil des Ozons ging nun unverändert durch die ganze Schicht des Kaliumhydroxyds. Erhöhte man deren Dicke aber auf etwa 25 mm, so verschwand auch hier das Ozon völlig; die Färbung des Alkalis blieb bei der erniedrigten Temperatur bestehen und verlor sich langsam erst nach Abstellen des Ozonstromes. Ähnlich waren die Erscheinungen bei -10° bis -20° .

Ein wie kleiner Bruchteil des Ozons bei diesen und ähnlichen Versuchen zur Bildung des gefärbten Kaliumoxyds im Vergleich zu der Menge, die sich gleichzeitig in Luftsauerstoff verwandelt, verbraucht wird, lehrt die geringe Gewichtszunahme des mit Ozon behandelten Kaliumhydrates.

Versuch 1. Durch 1 g gepulvertes Kali, welches sich in einem mit Sauerstoff gefüllten U-Rohr befand, wurde, nachdem das Gewicht des letzteren bestimmt worden war, während 90 Minuten ein Sauerstoffstrom (enthaltend etwa 6 % Ozon) mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 ccm in der Minute geleitet. Das Rohr, das dauernd gekühlt worden war, wurde, nachdem man das Ozon durch Sauerstoff verdrängt hatte, wieder gewogen; Gewichtszunahme 6 mg.

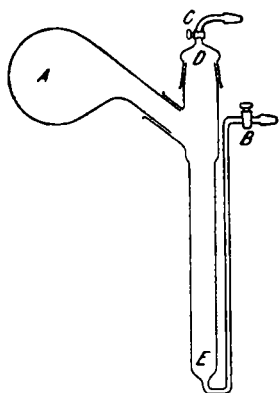
Als unter gleichen Bedingungen 0.868 g Kalihydrat während einer Stunde mit einem rascheren Strom ozonhaltigen Sauerstoffs behandelt wurden, nahmen sie nur 5 mg an Gewicht zu.

Diese Versuche, die mit ähnlichem Erfolge oft angestellt wurden, zeigten andererseits, daß die Kaliumverbindung, um die es sich hier handelt, eine sehr intensive Farbe besitzen muß; denn die analysierten Präparate, die nur Bruchteile von Prozenten Ozon aufgenommen hatten, also auch nur sehr geringe Mengen der reinen gefärbten Verbindung enthalten konnten, waren lebhaft gefärbt.

Um für die quantitative Untersuchung geeignete Präparate zu gewinnen, die eine größere Menge absorbiertes Ozon enthalten mußten, wurde eine große Reihe von Versuchen angestellt und Ätz-

kali unter den verschiedensten Bedingungen mit Ozon zusammengebracht.

Als die geeignetste Versuchsanordnung hat sich bis jetzt die folgende, die sich des hier abgebildeten Apparates bediente, erwiesen.



Das zu den Versuchen verwendete Kali befand sich zunächst in der als Streuapparat dienenden Birne A, die durch einen Schliff frei drehbar mit dem U-Rohr verbunden war. Letzteres konnte bei B durch einen direkt, bei C durch einen auf der aufgeschliffenen Haube D angebrachten Glashahn geschlossen werden. Der Rauminhalt des Apparates betrug etwa 100 ccm.

Vor Beginn des Versuches wurde eine meist zwischen 1 und 2 g betragende Menge gepulverten Kalis in die Birne des genau gewogenen Apparates gebracht und der letztere dann zurückgewogen, womit das Gewicht des hereingebrachten Kalis festgestellt war.

Nachdem jetzt der Apparat mit trockenem Sauerstoff gefüllt und darauf abermals zur Wägung gebracht worden war, wurde ozonisierter Sauerstoff (enthaltend 5–7 % Ozon) in langsamem Strom durch den Apparat geleitet. Das Gas trat bei C ein und verließ bei B den Apparat, an den noch ein Natronkalk-Rohr als Schutz gegen das Eindringen von Kohlensäure aus der Atmosphäre angesetzt war.

War der Apparat mit ozonhaltigem Sauerstoff gefüllt, so schüttete man durch geeignetes Drehen der Birne das in ihr befindliche Kalipulver in kleinen Anteilen in den darunter befindlichen Teil des Rohrs, wo es von einem bei E angebrachten Pfropf aus Glaswolle aufgefangen wurde. Dieser untere Teil des Absorptionsapparates wurde durch Einstellen in eine Kältemischung dauernd auf einer Temperatur von meist etwa -12° gehalten.

Sobald die Birne entleert war, wurde der Apparat bei C geschlossen, vom Ozon-Entwickler abgenommen und das Kali so vollständig als möglich in die Birne zurückgebracht, was durch Neigen des Apparates bewerkstelligt werden konnte, ohne daß man nötig hatte, den letzteren zu öffnen. Das Ätzkali wurde dann noch mehr oder weniger oft in gleicher Weise der Wirkung des Ozons ausgesetzt, indem, was für vorteilhaft befunden wurde, die Geschwindigkeit des Gasstromes bei den späteren Ozonisierungen sehr erheblich gesteigert wurde. Zum Schlusse des Versuches verdrängte man das Ozon im Rohr durch Sauerstoff und stellte durch Wägung die Gewichtsmenge des vom Kali aufgenommenen Sauerstoffes fest.

Dieses Verfahren gestattet es, möglichst alle Partikel des Alkalis mit den frisch in den Apparat gelangenden, noch den vollen Ozongehalt aufweisenden Gasstrom in Berührung zu bringen, und man erreicht so eine ergiebiger Beladung des Kalis mit Sauerstoff, als es

beim einfachen Durchleiten des Ozons durch Kali nach den zuerst angeführten Versuchen möglich ist.

Andererseits können, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Analysen des erhaltenen Produktes meist in dem Apparat selbst ausgeführt werden, und man hat nicht nötig, die an der Luft äußerst leicht veränderlichen Substanzen erst umzufüllen.

Die zur Absorption gelangenden Ozonmengen schwankten bei den einzelnen Versuchen; gewöhnlich wurden von den angewendeten 1—2 g Ätzkali innerhalb 60—80 Minuten etwa 40—70 mg Ozon absorbiert, manchmal auch weniger oder mehr. Als Maximum wurden in einem Versuch 8 Gewichtsprozent Ozon vom Kali gebunden; 1.250 g Kali erfuhren eine Gewichtszunahme von 103 mg.

Würden auf zwei Moleküle Kaliumhydroxyd 1, 2 oder 3 Atome Sauerstoff aufgenommen, so müßte die Gewichtszunahme 14.2 bzw. 28.4 bzw. 42.6 % betragen.

Man ersieht hieraus, daß es sich bei den durch Einwirkung von Ozon gewonnenen Präparaten nicht um einheitliche Substanzen handelt, sondern um Gemische von unverändertem Kaliumhydroxyd mit einem, eventuell mehreren, höheren Oxyden des Kaliums.

Das nach dem eben beschriebenen Verfahren gewonnene »Ozonisierte Kali«, wie ich das beim Behandeln des Kalihydrates mit Ozon entstehende Rohprodukt kurz bezeichnen will, löst sich in Wasser oder Säure unter stürmischer Sauerstoffentwicklung zu einer, schwache Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd zeigenden Flüssigkeit.

Unmittelbar nach seiner Darstellung ist es gelbrot, ähnlich dem Kaliumbichromat, doch verliert es diese intensive Färbung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 90—100° rasch. Die rein weiße Farbe des Kalihydrates kommt indessen nicht wieder zum Vorschein; die Präparate behalten vielmehr dauernd einen Stich ins Gelbliche.

Bringt man derartige, ihrer intensiven Farbe beraubte Präparate, gleichgültig, ob die Entfärbung durch längeres Lagern bei gewöhnlicher Temperatur oder durch kurzes Erhitzen bewirkt wurde, mit Wasser oder Säure zusammen, so entwickelt sich immer noch molekularer Sauerstoff; die resultierende Lösung enthält nunmehr aber beträchtliche Mengen Wasserstoffhyperoxyd, ein Beweis dafür, daß in diesen letzteren Substanzen Sauerstoff in anderer Bindung enthalten ist, wie im frisch dargestellten »ozonisierten Kali«.

Aus der großen Anzahl von quantitativen analytischen Bestimmungen, welche mit dem »ozonisierten Kali« ausgeführt wurden, seien hier die folgenden angeführt:

Versuch 2. 1.675 g gepulvertes Kali wurden in dem oben beschriebenen Apparat der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, wobei sie nach $1\frac{1}{4}$ -stündiger Versuchsdauer 49 mg an Gewicht zunahmen. Das, wie ebenfalls aus der obigen Beschreibung ersichtlich ist, mit einer Sauerstoffatmosphäre erfüllte Absorptionsrohr wurde gleich nach der die Gewichtszunahme feststellenden Wägung bei *B* durch einen Schlauch luftdicht mit einer bis zur oberen Marke gefüllten Hempelschen Bürette verbunden und der Hahn *B* geöffnet. Durch den Hahn *C* wurden darauf genau 10 ccm Wasser in das Rohr gebracht, der letztere Hahn wieder geschlossen und das gut gekühlte Wasser sodann zum Lösen bezw. zur Zersetzung der Analysensubstanz benutzt. Das Niveau des Wassers in der Bürette senkte sich, indem einmal ein den obigen 10 cm Wasser entsprechendes Gasvolumen aus dem Absorptionsrohr in die Bürette gedrückt worden war, sodann aber infolge der Sauerstoffentwicklung, die bei der Zersetzung der Analysensubstanz eintrat¹⁾.

Nach erfolgtem Temperatenausgleich befanden sich in der Bürette 47 ccm feuchter Sauerstoff (23°, 756 mm). Das in der gesamten Apparatur befindliche Gas- bezw. Sauerstoffvolumen hatte sich also bei der Zersetzung der Analysensubstanz um 47 ccm minus 10 ccm, d. h. um 37 ccm Sauerstoff im Gewichte von 47.2 mg vermehrt. Die Flüssigkeit im Absorptionsrohr enthielt 2.2 mg H_2O_2 . Die Hälfte des in diesem letzteren vorhandenen Sauerstoffs, d. h. 1 mg, entstammte, wie leicht einzusehen ist, dem vom Kali absorbierten Ozon.

Von den, wie die Gewichtsbestimmung ergeben hatte, absorbierten 49 mg Ozon wurden also 48.2 mg wiedergefunden. Differenz zwischen Gewichts- und volumetrischer Bestimmung: 0.8 mg; Molekularverhältnis von H_2O_2 zu gasförmigem Sauerstoff 1 : 23.

Versuch 3. Angewandt 1.050 g Kalihydrat. Versuchsdauer hier wie bei allen späteren Versuchen 60—90 Minuten. Gewichtszunahme 56 mg. Weitere Durchführung wie in Versuch 2. Beim Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser entstanden 43.6 ccm Sauerstoff (20°, 760 mm) = 56.8 mg O, sowie 0.7 mg H_2O_2 , enthaltend 0.3 mg aktiven Sauerstoff. Differenz zwischen Gewichts- und volumetrischer Bestimmung: 1.1 mg. Verhältnis von H_2O_2 zu gasförmigem Sauerstoff 1 : 88.

Versuch 4. Angewandt 2.244 g Kalihydrat, Gewichtszunahme beim Ozonisieren 79 mg.

Der Apparat wurde sogleich nach der letzten Wägung mit Hilfe einer Gaedeschen Ölpumpe auf ein sehr hohes Vakuum — der Druck im Apparat betrug etwa 1 mm — ausgepumpt und sodann etwa 20 ccm Wasser von *B* aus in den unteren Teil desselben gesaugt. Darauf schüttete man das ozonisierte Kali, welches man vorher so vollständig als möglich in die Birne zurückgebracht hatte, allmählich in die gut gekühlte Flüssigkeit, wobei stürmische Sauerstoffentwicklung stattfand. Der Apparat wurde darauf unter Wasser vermittels des einen Hahnes geöffnet und dadurch, soweit es die jetzt

¹⁾ Daß das beim Lösen des ozonisierten Kalis entwickelte Gas reiner Sauerstoff ist, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

in ihm vorhandene Gasmasse gestattet, mit Wasser gefüllt. Sobald sich die Temperatur ausgeglichen hatte, wurde der Apparat geschlossen, abgetrocknet und gewogen. Darauf wurde das Gas aus dem Apparat durch Wasser verdrängt und dieser dann abermals zur Wägung gebracht. Die Differenz der beiden Gewichte betrug 56 g, woraus sich ergab, daß 56 ccm feuchtes Sauerstoffgas (21°, 757 mm), d. h. 72 mg Sauerstoff durch Zersetzung des ozonisierten Kalis entstanden waren. Die Flüssigkeit im Rohr enthielt 1.2 mg H_2O_2 resp. 0.6 mg aktiven Sauerstoff. Verhältnis von H_2O_2 zu O_2 wie 1 : 46. Differenz zwischen Gewichts- und volumetrischer Bestimmung 6.4 mg.

Diese verhältnismäßig große Differenz dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich während des Evakuierens unter dem sich einstellenden, sehr geringen Druck kleine Sauerstoffmengen aus dem Reaktionsprodukt abgespalten hatten.

Versuch 5. Angewandt 1.033 g Kali, Gewichtszunahme 44 mg. Weitere Durchführung wie Versuch 4. Beim Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser entstanden 31.6 ccm Sauerstoff (19°, 765 mm) = 41 mg O , und geringe Spuren H_2O_2 ; Differenz zwischen Gewichts- und volumetrischer Bestimmung 3 mg.

Versuch 6. Angewandt 1 g Kali, Gewichtszunahme 58 mg. Die Substanz wurde sehr vorsichtig in stark abgekühlte Schwefelsäure geschüttet; die Lösung enthielt nicht mehr als 1.8 mg H_2O_2 .

Versuch 7. Eine gewisse Menge frisch dargestelltes »ozonisiertes Kali« wurde fein gepulvert, gut durch einander gemischt und darauf auf zwei Gläschen verteilt. Der Inhalt des einen im Gewicht von 0.4178 g wurde sofort in eiskalte Schwefelsäure geschüttet und die Lösung mit Permanganat titriert, wobei sich ein Gehalt von 0.7 mg H_2O_2 ergab. Der andere Teil im Gewicht von 0.4180 g wurde im Exsiccator zwei Tage sich selbst überlassen und dann ebenfalls in Schwefelsäure gelöst. Die Lösung enthielt 3.2 mg H_2O_2 . Der sofort titrierte Teil des »ozonisierten Kalis« lieferte hiernach 0.16 ‰, der nach zwei Tagen titrierte 0.77 ‰ H_2O_2 . Die Menge der in der Analysesubstanz enthaltenen, mit Wasser unter Wasserstoffhyperoxyd-Bildung reagierenden Verbindung hatte sich also im Verlauf von zwei Tagen fast verfünffacht.

Versuch 8. Ausführung wie Versuch 7; doch wurde zur Zersetzung der Substanzen nicht Schwefelsäure, sondern Wasser benutzt. 0.5746 g ozonisiertes Kali ergab sofort nach seiner Darstellung 0.68 mg, d. h. 0.11 ‰ H_2O_2 ; 0.7338 g desselben Präparates nach zwei Tagen 5.1 mg, d. h. 0.7 ‰ H_2O_2 ; also mehr als die sechsfache Menge.

Versuch 9. Ausführung wie Versuch 8. 0.4412 g Substanz sofort: 0.51 mg, d. h. 0.12 ‰ H_2O_2 ; 0.1514 g nach vier Tagen: 1.2 mg, d. h. 0.8 ‰ H_2O_2 .

Versuch 10. Ausführung wie Versuch 7; das Kali war nur kurze Zeit der Wirkung des Ozons ausgesetzt gewesen. 0.6126 g Substanz sofort: 0.17 mg, d. h. 0.03 ‰ H_2O_2 ; 0.3500 g nach 2 Tagen: 1 mg, d. h. 0.28 ‰ H_2O_2 .

Versuch 11. Angewandt 0.999 g Kali; Gewichtszunahme 39 mg. Die Substanz blieb in dem vermittels eines Hahns geöffneten, vor Eintritt der atmosphärischen Kohlensäure gesicherten Absorptionsrohr 2 Tage sich selbst überlassen und nahm dabei 20 mg an Gewicht wieder ab.

Um diesen Gewichtsverlust hier und in ähnlichen Versuchen genau feststellen zu können, mußte natürlich der Apparat, der bei der vorangehenden Feststellung der Gewichtszunahme mit Sauerstoff gefüllt gewesen war, von neuem völlig mit Sauerstoffgas gefüllt werden, da das in ihm befindliche durch den geöffneten Hahn im Laufe der Tage mehr oder weniger herausdiffundiert war.

Daß das von dem ozonisierten Kali freiwillig abgegebene Gas tatsächlich Sauerstoff ist, wurde durch besondere Versuche festgestellt, bei welchen das Gas aufgefangen wurde.

Versuch 12. Angewandt 1.078 g Kali. Gewichtszunahme bei der Ozonisierung 49 mg, darauf Gewichtsabnahme bei zweitägigem Lagern 23 mg.

Versuch 13. Angewandt 0.958 g Kali, Gewichtszunahme beim Ozonisieren 29 mg, darauf Gewichtsabnahme nach 2 Tagen 14 mg. Ausführung der nun folgenden quantitativen Bestimmung der Zersetzungsprodukte wie in Versuch 4. Erhalten wurden 8 ccm O (23°, 759 mm) = 10.1 mg O und 7.3 mg H₂O₂. Verhältnis von H₂O₂ zu O₂ = 1 : 1.4.

Versuch 14. Angewandt 0.990 g Kali, Gewichtszunahme beim Ozonisieren 48 mg, Gewichtsabnahme, nachdem die Substanz 2 Tage sich selbst überlassen und dann kurze Zeit auf 95° erhitzt worden war, 28 mg. Ausführung der Analyse wie Versuch 4.

Erhalten wurden 9.9 ccm O (20°, 755 mm) = 12.8 mg Sauerstoff und 11 mg H₂O₂. Verhältnis von H₂O₂ zu O₂ = 1 : 1.2.

Versuch 15. Angewandt 1.1658 g Kali. Gewichtszunahme beim Ozonisieren 47 mg, Gewichtsabnahme nach zweitägigem Lagern und darauf folgendem kurzem Erhitzen auf 95°: 22 mg. Ausführung der Analyse wie Versuch 2. Erhalten: 11.4 ccm O (21°, 750 mm) = 14.5 mg O und 11.9 mg H₂O₂. Verhältnis von H₂O₂ zu O₂ = 1 : 1.3.

Versuch 16. Angewandt 1.078 g Kali. Nach erfolgter Ozonisierung blieb der Apparat liegen, bis nach einigen Tagen Gewichtskonstanz eingetreten war, wobei sich ergab, daß 23.5 mg Sauerstoff, aus dem Ozon stammend, von der Substanz dauernd gebunden blieben. Die Substanz wurde nun quantitativ, unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung, in eine größere Menge Eiswasser gebracht. Die Flüssigkeit enthielt dann 15.6 mg H₂O₂. Die Hälfte des in diesem enthaltenen Sauerstoffs, d. h. 7.4 mg, entstammt dem Ozon. Von den dauernd vom Kali aufgenommenen 23.5 mg Sauerstoff sind demnach beim Lösen der Analysesubstanz 23.5 weniger 7.4 mg = 16.1 mg gasförmig entwichen. Verhältnis von H₂O₂ zu O₂ = 1 : 1.1.

Versuch 17. Angewandt 1.142 g Kali, Zunahme beim Ozonisieren 40 mg. Der Apparat wurde bis zum Ausbleichen der Substanz sich selbst überlassen, schließlich auf 95° erhitzt und zur Analyse verfahren wie in Versuch 4.

Erhalten 9.5 ccm O (20°, 750 mm) = 12 mg O und 13.8 mg H₂O₂. Verhältnis von H₂O₂ zu O₂ = 1.08 : 1.

Das zu den vorstehenden Versuchen verwendete Ozon wurde aus käuflichem verdichteten Sauerstoff dargestellt. Der letztere passierte zunächst meist, um etwa vorhandenen Wasserstoff in Wasser überzuführen, ein glühendes, Palladiumasbest enthaltendes Rohr; sodann ging der Gasstrom durch ein System von Trockenapparaten und trat darauf in eine Siemenssche Ozonröhre ein. Da der Sauerstoff möglicherweise Stickstoff enthalten und das aus ihm entstandene Ozon dann mit salpetriger Säure beladen sein konnte, war hinter diese erste Ozonröhre ein langes Natronkalk-Rohr geschaltet, in welchem etwaige salpetrige Säure gebunden werden konnte, in welchem natürlich aber auch das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wurde. Der so gereinigte Sauerstoff passierte dann zwei hinter einander geschaltete Siemenssche Ozonröhren und trat, nachdem er noch ein mit Bimssteinstücken und konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Rohr durchstrichen hatte, in das oben beschriebene Absorptionsgefäß ein.

Das zur Ozonisierung benutzte Ätzkali war möglichst fein gepulvert. Es enthielt etwa 8 % Wasser und 5 % Carbonat. Wurde es von einem Ozonstrom von einigermaßen erheblicher Geschwindigkeit getroffen, so konnte man häufig beobachten, daß es an einzelnen Stellen der Oberfläche zu kleinen, fast schwarzroten Kügelchen zusammenschmolz.

Wo es sich, wie bei den vorstehenden Versuchen, um die Gewichtsbestimmung des absorbierten Ozons handelt, muß dieses natürlich völlig trocken sein. Andererseits scheint es aber, daß ein geringer Feuchtigkeitsgehalt des ozonisierten Sauerstoffs die Aufnahme des Ozons durch Alkalien begünstigt.

Aus der Gesamtheit der vorstehend beschriebenen Versuche ergibt sich Folgendes:

Beim Zusammentreffen von festem Kalihydrat mit Ozon wird letzteres zum größten Teil in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt, zum kleineren Teil wird es von dem Alkali aufgenommen unter Bildung einer lebhaft gelbrot gefärbten Verbindung.

Das entstehende Rohprodukt ist keine einheitliche Substanz, es enthält neben unverändertem Kaliumhydroxyd zwei höhere Kaliumoxyde.

Eins von diesen, und zwar das in überwiegender Menge entstehende, ist dadurch charakterisiert, daß es in Berührung mit Wasser den gesamten Sauerstoff, den es mehr enthält, als Kaliumhydroxyd, als indifferenten Sauerstoff wieder abgibt (Vers. 2—6).

Durch diese Eigenschaft unterscheidet es sich scharf von den bekannten höheren Oxyden des Kaliums, dem Kaliumdioxid und Kaliumtetroxid¹⁾.

Neben diesem zweifellos neuen Kaliumoxyd, welches durch seine intensive Farbe ausgezeichnet ist und nach dem Vorschlage von Baeyer und Villiger als ozonsaures Kalium bezeichnet werden soll, enthält das »ozonisierte Kali« noch geringe Mengen eines Kaliumoxyds, welches mit Wasser zusammengebracht Wasserstoffhyperoxyd bildet. Als letzteres Kaliumoxyd kann, wie aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird, nur Kaliumtetroxid in Frage kommen.

Bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb längerer Zeit, rascher beim Erhitzen, verliert das »ozonisierte Kali« bezw. das ozonsaure Kalium seine intensive Färbung und erfährt dabei gleichzeitig in seiner Zusammensetzung eine durchgreifende Veränderung, in dem einerseits aus ihm unter beträchtlicher Gewichtsverminderung Sauerstoff abgespalten wird, andererseits die Menge des Wasserstoffhyperoxyd bildenden Oxyds sich vermehrt (Vers. 7—12).

Schließlich stellt sich wieder Gewichtskonstanz ein, das verbleibende Produkt zeigt aber ganz andere Eigenschaften als das frisch ozonisierte Kali, es verhält sich in jeder Beziehung wie ein Gemisch von Kaliumhydroxyd und Kaliumtetroxid. Bei der Zersetzung mit Wasser oder Säure liefert es nämlich H_2O_2 und molekularen Sauerstoff annähernd im Verhältnis 1 : 1, welches die Theorie für Kaliumtetroxid fordert (Vers. 13—17).

Daß sich dieses Verhältnis in den meisten Analysen etwas größer, nämlich wie 1 : 1.2 bis 1 : 1.5 ergibt, liegt an der Schwierigkeit, die unter sehr starker Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion zwischen Wasser und den festen Kaliumoxyden so zu mildern, daß auch nicht ein Teil des entstehenden Wasserstoffhyperoxyds infolge von Überhitzung sekundär unter Sauerstoffentwicklung sich zersetzt.

Auch Schöne²⁾ fand bei der Analyse eines auf nassem Wege dargestellten, Kaliumhydroxyd enthaltenden, Tetroxyds das Verhältnis von H_2O_2 zu O_2 aus dem gleichen Grunde öfter um einige Zehntel größer als 1 : 1.

¹⁾ Daß das beim Ozonisieren des Kalis entstehende Reaktionsprodukt nicht etwa ein Gemisch von KOH mit K_2O_4 oder K_2O_2 ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß es beim Lösen in Wasser H_2O_2 und molekularen Sauerstoff im Verhältnis von 1 Mol. zu mindestens 23 Mol. entstehen läßt, während K_2O_4 diese Zerfallsprodukte im Verhältnis von 1 : 1 liefert und K_2O_2 sich ohne Sauerstoffentwicklung in Wasser löst.

²⁾ A. 193, 241 [1878].

Hiernach ist, wie ich glaube, ein Zweifel nicht wohl möglich, daß es sich bei der in Rede stehenden Substanz tatsächlich um das Kaliumtetroxyd handelt.

Es ist offenbar auch in dem nach obiger Vorschrift frisch dargestellten ozonisierten Kali enthalten, jedoch nur in Spuren, entsprechend der geringen Menge Wasserstoffhyperoxyd, die ein solches Präparat, auch beim vorsichtigen Lösen in Wasser, entstehen läßt. Erst allmählich nimmt es an Menge zu, und zwar in dem Maße, wie das zuerst vorhandene, noch sauerstoffreichere, ozonsaure Kalium verschwindet.

Diese Auffassung von der Zusammensetzung und den Metamorphosen des mit Ozon behandelten Ätzkalis steht mit den bisher an dieser Substanz gemachten Beobachtungen im besten Einklang.

Insbesondere ist die Ermittlung der Tatsache, daß das primäre Reaktionsprodukt, das sog. ozonsaure Kalium, allmählich in Kaliumtetroxyd übergeht, geeignet, einen auffallenden Widerspruch aufzuklären, der zwischen den Beobachtungen Baeyers und Villigers und den meinigen scheinbar besteht.

Baeyer und Villiger hatten, wie oben erwähnt ist, gefunden, daß »ozonisiertes Kali« mit Wasser kein Wasserstoffhyperoxyd liefert, während bei meinen obigen Versuchen immer wenigstens geringe Mengen davon entstanden. Dies liegt nun daran, daß meine Versuche über eine viel längere Zeit sich hinzogen, als augenscheinlich die Versuche von Baeyer und Villiger, so daß schon während der Dauer der ersteren die Bildung von Kaliumtetroxyd aus primär entstandenem ozonsaurem Kalium beginnen konnte. Beim Lösen eines so dargestellten Produkts in Wasser müssen dann natürlich Spuren von H_2O_2 entstehen, während beim Zusammenbringen eines nur kürzere Zeit ozonisierten Kalis mit Wasser auch nach meinen Beobachtungen in Übereinstimmung mit den Versuchen von Baeyer und Villiger die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nie erfolgt.

Was die atomistische Zusammensetzung des ozonsauren Kaliums anbetrifft, so wird sie sich mit Sicherheit erst ermitteln lassen, wenn es gelungen sein wird, die Verbindung in reinerem Zustande zu gewinnen, auf welches Ziel meine weiteren Versuche gerichtet sind¹⁾.

¹⁾ Einen gewissen Anhalt für die Beurteilung der Zusammensetzung des neuen Kaliumoxydes, des ozonsauren Kaliums, können vielleicht die folgenden Überlegungen bieten.

Wie aus zahlreichen, hier nur zum Teil publizierten Versuchen hervorgeht, verliert das mit Ozon beladene Kali bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig annähernd die Hälfte des vorher aufgenommenen Sauerstoffes, bis sich

Für diese sollen auch die Hydroxyde des Rubidiums und Caesiums, sowie die verschiedenen Oxyde des Kaliums Verwendung finden.

Daß Rubidiumhydroxyd sich dem Ozon gegenüber wie Ätzkali verhält, haben, wie oben erwähnt, schon Baeyer und Villiger ermittelt. Für das Caesiumhydroxyd konnte ich neuerdings das gleiche feststellen.

Bei den vorstehenden Versuchen bin ich in ganz ausgezeichneter Weise von Hrn. Dr. F. Hahn unterstützt worden und sage ihm hierfür auch an dieser Stelle besten Dank.

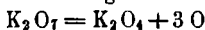
dann Gewichtskonstanz einstellt. Nach den obigen Auseinandersetzungen verschwindet hierbei das primär entstehende, labile ozonsaure Kalium, und es erscheint an seiner Stelle das beständige Kaliumtetroxyd.

Wenn man nun annehmen dürfte, daß es sich bei diesem Übergang um eine einheitliche Reaktion handelt, derart, daß jedes Molekül des primären Oxyds unter Sauerstoffabgabe in ein Molekül des Tetroxyds übergeht, und daß nicht etwa nebenher auch aus dem ersteren unter stärkerem Sauerstoffverlust direkt Kaliumoxyd bzw. -hydroxyd entsteht, so würde daraus zu folgern sein, daß im ozonsauren Kalium ein Kaliumheptoxyd, K_2O_7 , vorliegt.

Die Einwirkung des Ozons auf das Hydroxyd bzw. Oxyd des Kaliums verlief dann so, daß 1 Molekül des letzteren mit 2 Ozonmolekülen zu Heptoxyd sich verbindet:



Das letztere würde dann die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs, nämlich die einem Mol. Ozon entsprechende Menge, freiwillig wieder abgeben, und es entstünde gemäß der Gleichung



Kaliumtetroxyd.

Um die Zulässigkeit dieser mit Vorbehalt gegebenen Hypothese zu prüfen, soll jetzt mit möglichster Genauigkeit festgestellt werden, in welchem Verhältnis die vom Kali aufgenommene Ozonmenge erstens zu der freiwillig wieder abgegebenen Sauerstoffmenge und zweitens zu der Menge des Wasserstoffhyperoxyds steht, welches bei der Zersetzung des Endproduktes entsteht.