

Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer
Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Die Bildung von Ozon beim Erhitzen schwefelsaurer Per- sulfatlösungen in Abhängigkeit von der Säure- konzentration und in Gegenwart von Cellulose

Von **Friedrich Ullrich**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. April 1939)

In einer vor etwa 3 Jahren veröffentlichten Arbeit über: „Die Bildung von Ozon bei der Oxydation von Eisen(III)-hydroxyden und Eisen(III)-oxyden. Zur Existenz von Eisenperoxydverbindungen“ wurde von Alfons Krause¹⁾ bei Untersuchung des Systems Kaliumpersulfat-Schwefelsäure festgestellt, daß das siedende Reaktionsgemisch bei niedriger Säurekonzentration nur Sauerstoff entwickelt. Bei steigender Schwefelsäurekonzentration erfolgt daneben Bildung von Ozon in zunehmender Menge; nach Überschreitung einer optimalen Schwefelsäurekonzentration nimmt die Ozonmenge wieder ab, während gleichzeitig im Destillat Wasserstoffperoxyd auftritt. Bei Zusatz von Eisen(III)-verbindungen [Eisen(III)-hydroxyd und Eisen(III)-sulfat] tritt Ozon auch bei solchen Schwefelsäurekonzentrationen auf, bei welchen in Abwesenheit der Eisen(III)-verbindung keine Ozonbildung erfolgt. Der beobachtete Einfluß der Ferriverbindungen auf die Ozonbildung wird von Krause auf die Bildung einer vorübergehend auftretenden, zersetzlichen Eisen(III)-peroxydverbindung zurückgeführt, deren Konstitution ähnlich der der Caroschen Säure formuliert wird und bei deren Zerfall Ozon entstehen soll. In einer folgenden

¹⁾ A. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1734 (1935).

Arbeit von A. Krause und Gr. Szmidt¹⁾ wurden die Verbindungen von Elementen aus allen Gruppen des periodischen Systems in gleicher Richtung untersucht mit dem Ergebnis, daß nur einige Metalle die Fähigkeit besitzen, analoge Peroxydsulfatverbindungen wie das Eisen zu bilden. Der „Ozoneffekt“ konnte bei Ag, Ti, Zr, Fe und Co festgestellt werden.

Bezüglich des Einflusses der Ferriverbindungen auf die Ozonbildung wurde in quantitativer Hinsicht festgestellt, daß z. B. bei der Destillation von 3 g Kaliumpersulfat mit 40 ccm 0,3/n-H₂SO₄ kein oder nur spurenweise Ozon gebildet wird (für das in der vorgelegten Kaliumjodidlösung innerhalb 5 Minuten ausgeschiedene Jod wurden 0—0,05 ccm n/50-Thiosulfatlösung verbraucht), während in Gegenwart von 0,05—0,10 g Fe(III)-hydroxyd (γ -FeO.OH) unter sonst gleichen Verhältnissen ozonhaltiger Sauerstoff entsteht (entsprechend einem Verbrauch von rund 0,7 ccm n/50-Thiosulfatlösung).

Die Versuchsergebnisse von Krause weisen eine in mehrfacher Hinsicht überraschende Ähnlichkeit mit älteren Beobachtungen von H. Ditz²⁾ auf, der bei der Einwirkung von heißen, schwach schwefelsauren Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose feststellte, daß sich dabei neben Sauerstoff auch Ozon („aktivierter Sauerstoff“) in relativ größeren Mengen entwickelt, während beim Erhitzen der gleichen Lösungen in Abwesenheit von Cellulose höchstens ein ganz schwacher Geruch nach Ozon auftritt.

Wurde eine 20%-ige Ammoniumpersulfatlösung zum Sieden erhitzt, „so riecht der entwickelte Sauerstoff nur sehr schwach, stärker, wenn vor dem Erhitzen verd. Schwefelsäure zugesetzt wird. Wird die Persulfatlösung mit Filtrierpapier erhitzt, so ist der Geruch des Gases schwach; wird die Lösung vorher mit verd. Schwefelsäure versetzt, so hat das fortgehende Gas einen sehr intensiven, zum Husten reizenden Geruch; die Gase wurden ferner in eine KJ-Stärkelösung geleitet, wobei sich letztere intensiv blau färbte. Wurde vergleichsweise die angesäuerte Persulfatlösung allein erhitzt, so wurde durch den sich entwickelnden Sauerstoff in einer JK-Stärkelösung nur eine ganz schwache Violettfärbung hervorgerufen. Dies beweist, daß bei Gegenwart von Filtrierpapier relativ größere Mengen von aktiviertem Sauerstoff entwickelt werden. Eine 10%-ige Ammoniumpersulfatlösung für sich erhitzt, lieferte ein Gas, das auch bei längerem Einleiten in KJ-Stärkelösung keine Bläuung hervorrief. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Persulfatlösung

¹⁾ A. Krause u. G. Szmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 805 (1936).

²⁾ H. Ditz, Chemiker-Ztg. **31**, 833, 844, 857 (1907); J. prakt. Chem. [2] **78**, 343 (1908); vgl. auch H. Ditz, Z. angew. Chem. **40**, 1476 (1927); H. Ditz u. F. Ullrich, J. prakt. Chem. [2] **147**, 167 (1936).

gab bei längerem Erhitzen und Einleiten der Gase in eine KJ-Stärkelösung nur eine schwache Violettfröbung. Übereinstimmend mit den Versuchen mit 20%-iger Lösung ergab sich wieder, daß beim Erhitzen der angesäuerten, 10%-igen Persulfatlösung bei Gegenwart von Filtrierpapier die Blaufärbung der KJ-Stärkelösung schon nach kurzer Zeit eine sehr intensive war. Viel schwächer war wieder die Färbung, wenn die Persulfatlösung ohne Zusatz von Schwefelsäure erhitzt wurde“. — „Damit ist bewiesen, daß bei der Einwirkung von mit Schwefelsäure angesäuerten Persulfatlösungen auf Cellulose aktivierter Sauerstoff in größerer Menge entsteht als beim Erhitzen der Lösungen ohne Cellulose. Die Bildung des aktivierten Sauerstoffs wäre dadurch zu erklären, daß gebildetes Peroxyd bei höherer Temperatur sich unter Abgabe von aktiviertem Sauerstoff wieder zersetzt“.

„Ähnlich wie bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfatlösungen verhielt sich Cellulose gegenüber Kaliumpersulfatlösung. Die beobachteten Färbungen in KJ-Stärkelösung bei Filtrierpapier und Leinwand sind etwas schwächer, als bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfatlösungen . . .“.

Die qualitativ beobachteten Unterschiede in dem Verhalten der Persulfatlösung beim Erhitzen für sich, bei Gegenwart von Schwefelsäure und in Anwesenheit von Schwefelsäure und Cellulose konnten auch in quantitativer Hinsicht bestätigt werden¹⁾.

„4 g Filtrierpapier wurden mit 100 ccm 10%-iger Ammoniumpersulfatlösung und 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 4) in einem Zersetzungskolben, wie er zur Schwefelbestimmung im Eisen nach Schulte²⁾ verwendet wird, erhitzt, und die sich entwickelnden Gase (ohne Verwendung des Zwischengefäßes) in die (von Schulte vorgeschlagene) Vorlage geleitet, welche mit einer mit etwas Stärkelösung versetzten, etwa 10%-igen KJ-Lösung (4 g KJ, 36 ccm Wasser, 5 ccm Stärkelösung) beschickt war. Das Gaszuleitungsrohr der Vorlage war durch ein Knierohr (Glas an Glas) mit dem Ableitungsrohr des Zersetzungskolbens verbunden. 8 Minuten nach Beginn des Erhitzens wurde die Flüssigkeit in der Vorlage violett gefärbt. Die Färbung nahm nun fortwährend an Intensität zu. Nach weiteren 7 Minuten war die Flüssigkeit ganz dunkel gefärbt und die Erhitzung wurde eingestellt. Das ausgeschiedene J wurde durch 0,3 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$ abtitriert“. Bei einem unter den gleichen Umständen ohne Filtrierpapier, also nur mit 100 ccm Ammoniumpersulfatlösung und 5 ccm H_2SO_4 (1 : 4) durchgeführten Versuch trat erst nach 11 Minuten eine schwache Färbung der KJ-Stärkelösung auf, die auch bei weiterem Erhitzen nicht wesentlich intensiver wurde. Die nach insgesamt 25 Minuten durch das ausgeschiedene Jod hervorgerufene Färbung wurde durch einen Tropfen n/10-Thiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht. Bei einem mit 10%-iger Ammoniumpersulfatlösung allein (ohne Schwefelsäure und Filtrierpapier) unter sonst gleichen Verhältnissen durchgeführten Versuch wurde keine Spur Jod zur Ausscheidung gebracht.

¹⁾ H. Ditz, J. prakt. Chem. [2] 78, 343 (1908); vgl. S. 355 ff.

²⁾ W. Schulte, Stahl und Eisen 26, 985 (1906).

Auch bei niedrigerer Temperatur konnte vergleichsweise festgestellt werden, daß z. B. eine Mischung von 50 ccm einer 10%-igen Ammoniumsulfatlösung mit 1 ccm Schwefelsäure (1 : 4) unter Zusatz von 2 g Filtrierpapier beim Erwärmen auf etwa 80° einen starken Geruch nach Ozon aufwies, während der aus einer gleichen Mischung ohne Cellulosezusatz sich entwickelnde Sauerstoff dem Geruch nach kein Ozon enthielt. In der bei 80° mit Persulfatlösung behandelten Cellulose konnte nach dem vollständigen Auswaschen des Persulfats die Anwesenheit einer aus KJ-Lösung Jod in Freiheit setzenden Substanz nachgewiesen werden, die als Peroxyd (der Cellulose oder der im Oxydationsprodukt auch enthaltenen „Oxycellulose“) angesprochen wurde. Kochend mit Persulfat behandelte Cellulose gab keine Reaktion mit Kaliumjodidlösung, da durch Kochen das Peroxyd zerstört wird¹⁾. Auf die Zwischenbildung der in der Siedehitze zersetzlichen peroxydischen Verbindung wurde die Aktivierung des Sauerstoffs (Ozonbildung) zurückgeführt.

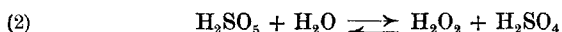
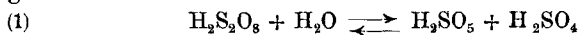
Die weitgehende Ähnlichkeit der Ergebnisse dieser Untersuchungen von H. Ditz mit den von A. Krause beobachteten Erscheinungen bei der Zersetzung schwefelsaurer Persulfatlösungen in Gegenwart so verschiedenartiger Stoffe wie Cellulose einerseits und Metallverbindungen andererseits gaben Veranlassung, die bei der Zersetzung von Persulfatlösungen mit verschiedenem Schwefelsäuregehalt sich abspielenden Reaktionen quantitativ, besonders hinsichtlich der beim Kochen stattfindenden Ozonbildung sowie der nach dem Erhitzen in der Lösung noch verbleibenden aktiven Sauerstoffverbindungen, und zwar zuerst für das System Persulfat-Schwefelsäure (innerhalb gewisser Konzentrationen) und dann weiterhin auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cellulose eingehender zu studieren, um aus den Ergebnissen vielleicht nähere Aufschlüsse über den Verlauf der Ozonbildung und deren Beeinflussung durch die Gegenwart der Cellulose ziehen zu können.

Obwohl über die Zersetzung der Perschwefelsäure, ihrer Salze und Hydrolysenprodukte, der Caroschen Säure und des Wasserstoffperoxydes, bzw. ihrer Lösungen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen eine Fülle von Veröffentlichungen vorliegt und die Frage auch, da die Persulfate wichtige Ausgangsprodukte bei der Wasserstoffperoxydherstellung sind, von technischer Bedeutung ist, so sind doch die Ver-

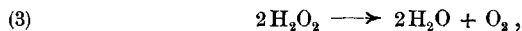
¹⁾ Wurde die bei 80° oxydierte Cellulose z. B. 2 Minuten lang mit Wasser gekocht, so trat mit KJ-Stärkelösung auch bei $\frac{1}{4}$ -stündiger Einwirkung keine Färbung mehr auf.

hältnisse, besonders bei der Zersetzung in schwächer sauren Lösungen, durchaus nicht vollständig geklärt. Es dürfte dies hauptsächlich damit zusammenhängen, daß gerade bei der Zersetzung der Persulfate, wie kaum bei einer anderen Verbindung, eine solche Mannigfaltigkeit in der Art und Richtung der möglichen Reaktionen herrscht, welche wiederum von verschiedenen primären Zusätzen und auch von den bei der Zersetzung selbst entstehenden Umsetzungsprodukten beeinflußt werden, so daß es nicht leicht ist, aus den überaus zahlreichen und mitunter sich auch widersprechenden Veröffentlichungen sich ein richtiges Bild von der bei der Zersetzung der Persulfate sich abspielenden Reaktionsfolge zu machen. Es würde den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten, das gesamte einschlägige Schrifttum zur Besprechung heranzuziehen, und es sollen daher hier nur die Arbeiten, soweit sie mit der Frage in unmittelbarem Zusammenhang stehen, kurz behandelt werden.

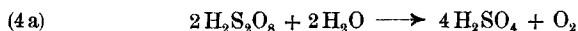
In relativ stark schwefelsaurer Lösung führt die Zersetzung der Persulfate bzw. der aus ihnen durch die Schwefelsäure freigemachten Perschwefelsäure zu folgenden Gleichgewichten:



Nach Untersuchungen von H. Palme¹⁾, der die Gleichgewichte von der linken Seite her²⁾ studierte, indem er Schwefelsäure (5 n, 7,53 n, 10 n) bei 50°C auf Kaliumpersulfat einwirken ließ und die Lösungen nach bestimmten Zeiten untersuchte, verlaufen beide Reaktionen monomolekular. Das nach Gleichung (2) entstehende Wasserstoffperoxyd erfährt bei entsprechender Versuchsdauer eine weitere Zersetzung nach



so daß sich als Summe der drei Reaktionsgleichungen folgende Bruttogleichung ergibt:



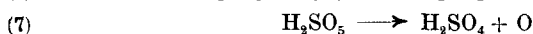
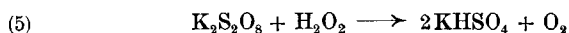
¹⁾ H. Palme, Z. anorg. allg. Chem. 112, 97 (1920).

²⁾ Bezüglich der Erreichung des Gleichgewichtes von der rechten Seite her, also der Herstellung von Caroscher Säure aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd vgl. z. B. H. Ahrle, Z. angew. Chem. 22, 1713 (1909).

bzw. wenn man von einem Persulfat, z. B. Kaliumpersulfat ausgeht:



Obwohl eine Lösung von Kaliumpersulfat durch genügend langes Kochen nach Gleichung (4b) vollständig zersetzt wird, man also annehmen könnte, daß die angegebene Reaktionsfolge tatsächlich durchlaufen wird, so muß doch der Verlauf der Einzelreaktionen, worauf schon H. Palme hinwies, teilweise ein anderer sein, da die Zersetzung einer Wasserstoffperoxydlösung entsprechender Konzentration nach Gleichung (3) wesentlich langsamer erfolgt als die einer Kaliumpersulfatlösung. Es mußte daher angenommen werden, daß neben den Hauptreaktionen 1 und 2 (bzw. 3) noch Nebenreaktionen einsetzen, die unter Umständen, besonders in neutralen und schwach sauren Lösungen, derart in den Vordergrund treten, daß sie den für stark schwefelsaure Lösungen von H. Palme festgelegten Reaktionsablauf vollständig verdecken können. Als solche Reaktionen kommen in Betracht:

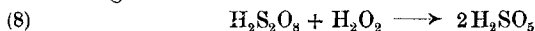


Die Reaktion nach Gleichung (5) wurde von J. A. N. Friend¹⁾ bei 25°C untersucht; er stellte fest, daß sie im Gegensatz zur bimolekularen Formulierung der Gleichung monomolekularen Charakter hat, was er darauf zurückzuführen versuchte, daß sich aus dem Persulfat und dem Wasserstoffperoxyd eine intermediäre Verbindung bildet, die sich dann nach einer monomolekularen Reaktion zersetzt. Demgegenüber machte H. Palme²⁾ die Annahme, daß die hypothetische Zwischenverbindung Friends die aus dem Persulfat nach Gleichung (1) entstehende Carosche Säure sei, die ihrerseits nach Gleichung (6) durch das Wasserstoffperoxyd reduziert werden soll. Palme versuchte auch auf Grund von reaktionskinetischen Berechnungen den nur scheinbar monomolekularen Verlauf der Reaktion nach Friend zu erklären.

¹⁾ J. A. N. Friend, J. chem. Soc. London 89, 1092 (1906); vgl. auch die Besprechung dieser Arbeit bei H. Palme, a. a. O. S. 127.

²⁾ H. Palme, a. a. O. S. 127.

Eine ähnliche Reduktion wie die Perschwefelsäure durch Wasserstoffperoxyd erfährt nach T. S. Price¹⁾ auch die Carosche Säure gemäß Gleichung (6). Von Interesse ist hier auch eine Angabe von F. Krauss und C. Oettner²⁾, nach der gemäß der Gleichung



aus Perschwefelsäure und Wasserstoffperoxyd Carosche Säure entstehen soll. Ob diese Reaktion, von der die genannten Autoren keine näheren Angaben machen, vielleicht in der Richtung in Frage kommt, daß Reaktion 5 über die Reaktion 8 und 6 als Zwischenstufen verläuft, bedarf noch der Klärung vgl. S. 106).

Die Kinetik der Zersetzung von Persulfaten in neutraler oder schwach saurer Lösung wurde von N. Tarugi³⁾ und ferner von M. G. Levi und E. Migliorini⁴⁾ studiert und übereinstimmend ihr monomolekularer Verlauf festgestellt. Durch Schwefelsäure wird die Reaktion ungefähr proportional dem Zusatz beschleunigt. Da man, trotzdem bei der Reaktion selbst Schwefelsäure entsteht, die Lösung im Verlauf der Reaktion daher immer saurer wird, dennoch gute Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhält, nahmen L. Green und O. Masson⁵⁾ an, daß die Schwefelsäure unter den Versuchsbedingungen als einbasische Säure wirkt, daß also nur freie Schwefelsäure, nicht aber Bisulfat katalytisch wirkt.

A. Kailan und L. Olbrich⁶⁾ und A. Kailan und E. Leisek⁷⁾ untersuchten gleichfalls diese Reaktion und ihre Beeinflussung durch verschiedene Säuren, Basen und Salze (bei mittlerer und höherer Temperatur), wobei sie die Ergebnisse der Versuche von Levi und Migliorini sowie von Green und Masson im wesentlichen bestätigen konnten. Sie stellten die Hypothese auf, daß jedes SO_4^{--} -Ion eine der beschleunigenden Wirkung eines H^+ -Ions ungefähr gleichkommende verzögernde Wirkung ausübt, die jedoch nicht in einem bloßen Abfangen der H^+ -Ionen durch SO_4^{--} -Ionen unter Bildung von HSO_4^- -Ionen bestehen könne. Ihrer Ansicht nach kommt ein stufen-

¹⁾ T. S. Price, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 291 (1902).

²⁾ F. Krauss u. C. Oettner, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 21 (1934) vgl. S. 24; vgl. auch T. S. Price u. A. D. Denning, Z. physik. Chem. **46**, 89 (1904) [C. **1904**, I, 426].

³⁾ N. Tarugi, Gazz. chim. ital. **32**, II 383 (1902) [C. **1903**, I, 616].

⁴⁾ M. G. Levi u. E. Migliorini, Gazz. chim. ital. **36**, II 99 (1906) [C. **1907**, I, 322].

⁵⁾ L. Green u. O. Masson, J. chem. Soc. London **97**, 2083 (1910) [C. **1911**, I, 373].

⁶⁾ A. Kailan u. L. Olbrich, Mh. Chem. **47**, 449 (1926).

⁷⁾ A. Kailan u. E. Leisek, Mh. Chem. **50**, 403 (1928).

weiser Zerfall der Persulfate über die Carosche Säure, wie ihn H. Palme¹⁾ auch für neutrale und schwach saure Lösungen als wahrscheinlich angenommen hatte, unter ihren Versuchsbedingungen nicht oder nur in ganz untergeordnetem Ausmaß in Betracht. Bei steigender Säurekonzentration verschiebt sich jedoch der Zerfall immer mehr zugunsten der über die Carosche Säure führenden Reaktionsfolge.

Bezüglich der Ozonbildung bei der Zersetzung von Perverbindungen sind die Angaben im Schrifttum ziemlich spärlich. Außer den erwähnten Untersuchungen von H. Ditz und von A. Krause und Mitarbeitern finden sich z. B. die Angaben, daß reine krystallisierte Carosche Säure beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt (45° C) unter starker Ozonentwicklung zerfällt²⁾ und daß die krystallisierte, bei 65° C unter starker Ozonentwicklung schmelzende Perschwefelsäure oberhalb 0° C stets nach Ozon riecht. Von P. Malaquin³⁾ wurde ferner ein auf der Zersetzung von Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von Salpetersäure in der Wärme basierendes Verfahren zur Herstellung von ozonreichem Sauerstoff angegeben.

Welche Verbindung auch immer als Ursache der Ozonbildung angenommen wird, sicher scheint die Tatsache, daß der Ozonbildung die Entstehung atomaren Sauerstoffs vorangeht, der dann mit molekularem Sauerstoff gemäß $O_2 + O = O_3$ oder weniger wahrscheinlich gemäß $3O = O_3$ Ozon gibt, wobei natürlich daneben nach $2O = O_2$ auch molekularer Sauerstoff entstehen wird.

Nach E. H. Riesenfeld⁴⁾ soll sich Ozon auch bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd neben molekularem Sauerstoff, allerdings nur in ganz geringen Mengen, bilden. Seiner Ansicht nach ist „die Zersetzung von primär gebildetem Wasserstoffsperoxyd auch verantwortlich für die Ozonbildung, die beim Zerfall von Superoxyden, Persäuren usw. oder bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf diese Stoffe beobachtet ist, denn bei all diesen Reaktionen kann und wird sich voraussichtlich primär Wasserstoffsperoxyd bilden.“

¹⁾ H. Palme, a. a. O. S. 130.

²⁾ J. D'Ans u. W. Friederich, Z. anorg. allg. Chem. 73, 325 (1912); vgl. auch H. Ahrle, J. prakt. Chem. [2] 79, 129 (1909).

³⁾ P. Malaquin, J. Pharm. et Chim. 3, 329 (1911), [C. 1911, I, 1574].

⁴⁾ E. H. Riesenfeld, Z. angew. Chem. 42, 729 (1929).

A. Die Zersetzung von Persulfatlösungen beim Kochen

Die Zersetzungsversuche wurden mit einigen Abänderungen, besonders hinsichtlich der Apparatur, unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie von A. Krause vorgenommen. Für die ersten Versuchsreihen, die mehr orientierenden Charakter hatten, diente eine Apparatur, deren Hauptbestandteil in einem Zersetzungskolben mit Destillationsaufsatz und Tropftrichter bestand, wie er bei der Schwefelbestimmung nach Schulte¹⁾ üblich ist. An das horizontale Ableitungsrohr des Aufsatzes wurde ein kurzer, senkrecht absteigender Liebigkühler angeschlossen, wobei der Anschluß, um zu verhindern, daß die Dämpfe mit Kautschuk in Berührung kommen, in der Weise bewerkstelligt wurde, daß über die gleich dimensionierten und am Zusammenstoß glatt geschliffenen Anschlußröhren ein kurzes, genau passendes Glasrohr übergeschoben wurde, das an den beiden Röhren mittels Gummischläuchen festgehalten wurde. Als Vorlage zur Absorption des übergehenden Ozons diente ein mit verd. Kaliumjodidlösung beschickter Kolben, in den das Kühlerrohr mit seinem unteren Ende bis fast zum Boden reichte. Zur Sicherheit wurde an diese Vorlage noch ein ebenfalls mit Kaliumjodidlösung gefülltes Peligotrohr angeschlossen.

Der Zersetzungskolben wurde auf einem Asbestdrahtnetz mit einem Teclubrenner erhitzt, wobei zwecks Vermeidung von Überhitzungen der Kolbenwände durch die aufströmenden Verbrennungsgase diese durch einen auf das Drahtnetz aufgelegten Ring aus starker Asbestpappe abgehalten wurden.

In den Kolben wurden in der Regel genau 3 g Kaliumpersulfat (Merck, pro analysi stickstofffrei, dessen Gehalt an $K_2S_2O_8$ durch Titration mit Ferrosulfat und Permanganat zu 100⁰/₀ ermittelt wurde) gebracht und aus Büretten bestimmte Mengen von destilliertem Wasser und verd. Schwefelsäure (mit 20 g H_2SO_4 /100 ccm) zulaufen gelassen, wobei die Flüssigkeitsmenge (ohne Berücksichtigung des Volumens des Salzes) stets 50 ccm betrug.

Die Erhitzung des Kolbens erfolgte in stets gleichbleibender Weise (durch Festlegung der Höhe und Stärke der Flamme und ihrer Ent-

¹⁾ Vgl. z. B. Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. 1932, II/2, S. 1416.

fernung vom Drahtnetz) in der Weise, daß die Flüssigkeit nach 3 Minuten zu sieden begann. Die Gesamtdauer des Erhitzens betrug genau 8 Minuten, wovon daher 5 Minuten auf das Kochen entfielen, worauf nach Öffnung des Tropftrichterhahns und Entfernung der Flamme der Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser zunächst nur äußerlich und nach etwa 15 Sekunden auch durch Verdünnung des Kolbeninhaltes mit kaltem destilliertem Wasser gekühlt wurde, um die Zersetzung zu unterbrechen. Hierauf wurde sofort die durch das Ozon aus dem Kaliumjodid der Vorlage ausgeschiedene Jodmenge nach Ansäuern der Lösung mit verd. Schwefelsäure mittels einer 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung und Stärkelösung titriert.

Da die beschriebene Apparatur (bezeichnet mit I) infolge gewisser Mängel nicht ganz entsprach, wurden die weiteren Versuchsreihen mit einer etwas abgeänderten Apparatur (bezeichnet mit II) durchgeführt, die aus einem Destillationskolben von 550 ccm Inhalt und einem auf dem Kolben mit Normalschliffen aufsetzbarem T-Stück bestand, in das ein mit seinem Ablaufrohr bis zum Boden des Kolbens reichender Tropftrichter mittels Normalschliffs eingesetzt, und an welches seitlich unter einem Winkel von etwa 75° (gegen die Senkrechte) ebenfalls mittels Normalschliffs ein Liebigkühler angeschlossen wurde. Der Kühler stand durch den Vorstoß (Normalschliffverbindung) mit der mit Kaliumjodidlösung beschickten Vorlage, einem 250 ccm-Kolben, in den der Vorstoß bis zum Boden reichte und an welchen noch ein mit Kaliumjodidlösung gefülltes Peligotrohr angeschlossen wurde, in Verbindung. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den Versuchen mit Apparatur I, insbesondere auch hinsichtlich der Anheizdauer und Kochzeit.

Die bei den meisten Versuchsreihen durchgeführte Bestimmung der im Destillationsrückstand verbleibenden aktiven Sauerstoffverbindungen, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 und H_2O_2 , erfolgte nach der von H. Palme¹⁾ angegebenen Methode mit je 100 ccm der im Destillationskolben selbst auf 550 ccm aufgefüllten Lösung. Die erhaltenen Werte wurden auf Prozente des ursprünglichen (als Persulfat) vorhandenen aktiven Sauerstoffs (O) umgerechnet und sind so in den Zahlentafeln angegeben. Bei einigen Versuchen mit niedriger Anfangssäurekonzentration wurde der

¹⁾ H. Palme, a. a. O. S. 101 ff.

Gesamtumsatz auch aus der Aciditätszunahme der Lösung gemäß Gleichung 4b berechnet.

I. Versuchsreihe
Apparatur I. 3 g Kaliumpersulfat

Vers.-Nr.	g $H_2SO_4/50$ ccm	ccm 0,02 n- $Na_2S_2O_8$ (Ozonbildung)
1	1	0,06
2	3	0,65
3	4	2,29
4	5	3,60

In Abb. 1 sind die von A. Krause¹⁾ gefundenen Ozonausbeuten in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration dargestellt und gleichzeitig die Ergebnisse der Versuchsreihe I eingezeichnet. Trotz der verschiedenen Apparaturen ergibt sich danach eine gute Übereinstimmung der Ozonwerte mit den von A. Krause erhaltenen. Die Werte sind bei diesen niedrigen Säurekonzentrationen gemäß hier nicht angeführter Parallelversuche gut reproduzierbar, wie ebenfalls schon A. Krause angegeben hatte.

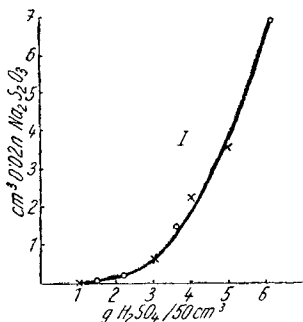


Abb. 1. Ozonwerte der Versuchsreihe I

In ähnlicher Weise wurden auch einige Versuche mit einer Ammoniumpersulfatlösung durchgeführt. Die Lösung wurde aus einem einige Jahre alten Präparat von Kahlbaum (Ammoniumpersulfat rein) hergestellt, das, wie nachträglich gefunden wurde, infolge teilweiser Zersetzung nur mehr einen Gehalt von 86,1% $(NH_4)_2S_2O_8$ aufwies. Je 10 ccm dieser Lösung mit einem analytisch ermittelten Gehalt von 2,152 g $(NH_4)_2S_2O_8$ wurden für die einzelnen Versuche mit der entsprechenden Menge 20,00%iger Schwefelsäure und Wasser auf ein Volumen von 50 ccm gebracht und der Destillation unterworfen. Auch hier wurde (II. Versuchsreihe) ein Ansteigen der Ozonwerte mit steigender Säurekonzentration festgestellt.

¹⁾ A. Krause, a. a. O. S. 1737, Tab. 1, Nr. 1—5.

II. Versuchsreihe
Apparatur I. 2,152 g Ammoniumpersulfat

Vers.-Nr.	g H_2SO_4 /50 ccm	ccm 0,02 n- $Na_2S_2O_3$ (Ozonbildung)
1	1	0,07
2	2	0,22
3	3	0,59
4	4	1,49

Die nun folgenden Versuchsreihen wurden mit der Apparatur II durchgeführt.

III. Versuchsreihe
Apparatur II. 3 g Kaliumpersulfat

Vers.-Nr.	g H_2SO_4 in 50 ccm	ccm 0,02 n- $Na_2S_2O_3$ (Ozon- bildung)	Aktiver Sauerstoff (O) im Destillations- rückstand in Prozenten der eingewogenen Menge. In Form von			
			$H_2S_2O_8$	H_2SO_5	H_2O_2	Gesamt-O
1	0	0,02	75,5	0,0	0,0	75,5
2	1	0,02	34,0	1,3	0,0	35,3
3	2	0,10	14,3	1,7	0,0	16,0
4	3	0,28	4,6	2,2	0,0	6,8
5	4	0,55	1,1	2,8	0,0	3,9
6	5	1,28	0,0	7,5	0,1	7,6
7	6	1,66	0,0	15,6	3,1	18,7
8	8	3,34	0,0	28,6	21,0	49,6
9	10	3,53	0,0	33,5	37,7	71,2

Auffallend ist, daß bei dieser Versuchsreihe (vgl. Abb. 2) die Ozonausbeute wesentlich geringer ist als bei den mit der

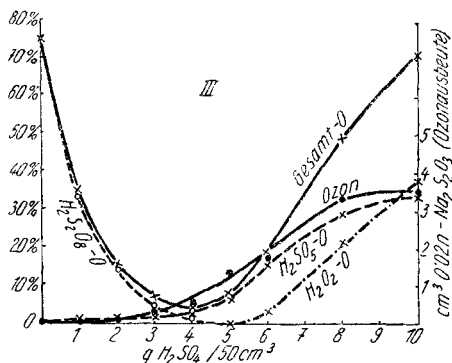
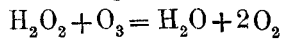


Abb. 2. Ozonwerte und Gehalte an aktiven Sauerstoffverbindungen d. Versuchsreihe III

Apparatur I durchgeführten Versuchen. Die Vermutung, daß die Verminderung der Ozonausbeute durch Sekundärreaktionen des Ozons z. B. mit Wasserstoffperoxyd gemäß der Gleichung



bedingt wird, war nahe liegend, da der tote Raum bei Apparatur I

wesentlich kleiner war als bei Apparatur II, so daß die aus dem Destillationskolben abziehenden Gase und Dämpfe im ersten Fall einen viel kürzeren Weg zurückzulegen hatten, daher rascher in die Vorlage gelangen konnten und nachträglichen Reduktionen nicht in dem Maße wie bei Verwendung der Apparatur II unterlagen. Bei Zutreffen dieser Hypothese sollte durch rasches Ableiten der Gase aus dem Kolben die sekundäre Zersetzung des Ozons verhindert oder wenigstens eingeschränkt werden können. Um dies zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der unter sonst völlig gleichen Bedingungen ein rascher, gleichmäßiger Luftstrom (etwa $\frac{3}{4}$ Liter in der Minute) durch die Apparatur geleitet wurde.

IV. Versuchsreihe

Apparatur II. 3 g Kaliumpersulfat. Durchleiten von Luft

Vers.- Nr.	g H ₂ SO ₄ in 50 ccm	ccm 0,02 n- Na ₂ S ₂ O ₃ (Ozon- bildung)	Aktiver Sauerstoff (O) im Destillations- rückstand in Prozenten der eingewogenen Menge. In Form von				
			H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₅	H ₂ O ₂	Ges.-O	Ges.-O acid. ¹⁾
1	0	0,03	81,8	0,0	0,0	81,8	82,0
2	1	0,26	54,4	0,4	0,0	54,8	54,6
3	2	0,45	23,4	1,6	0,0	25,0	25,5
4	3	0,97	9,9	1,9	0,0	11,8	11,4
5	4	2,09	4,7	3,1	0,0	7,8	7,1
6	5	5,28	0,0	9,2	0,2	9,4	nicht
7	6	8,69	0,0	20,9	1,6	22,5	be-
8	8	10,62	0,0	36,0	17,8	53,8	stimmt

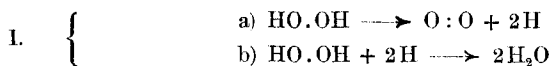
Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bestätigten hiermit die Richtigkeit obiger Annahme hinsichtlich des Einflusses, den ein rasches Entfernen der Gase aus dem Reaktionsraum auf die Ozonausbeute hat. Mit der sekundären Reduktion des Ozons durch Wasserstoffperoxyd steht auch die Tatsache im Zusammenhang, daß bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen (von etwa 8 g H₂SO₄/50 ccm an) die Ozonwerte ziemlich schwanken, wie an einigen hier nicht angeführten Parallelversuchen festgestellt wurde. Daß nach Überschreiten einer bestimmten Säurekonzentration

¹⁾ Aus der durch Titration mit 0,1 n-Natronlauge gegen Methylorange ermittelten Aciditätszunahme nach Gleichung 4b berechneter Umsatz.

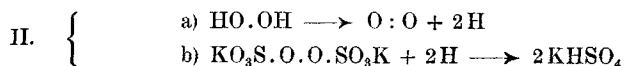
tration die Ozonausbeuten wieder kleiner werden, wurde übrigens auch schon von A. Krause beobachtet und auf die reduzierende Wirkung des bei diesen Säurekonzentrationen auch im Destillat in geringen Mengen nachweisbaren Wasserstoffperoxyds zurückgeführt.

Als Ursache der Ozonbildung ist von A. Krause der Zerfall der Caroschen Säure angesehen worden. Für diese Annahme würden, ohne daß aber ein zwingender Beweis erbracht werden könnte, auch die Ergebnisse der Versuchsreihen III und IV sprechen. Es läßt sich aus dem ähnlichen Verlauf der Kurven für die Carosche Säure und die Ozonausbeute mit einigem Vorbehalt folgern, daß zwischen diesen beiden ein ursächlicher Zusammenhang besteht, und es ist daher naheliegend, die Ozonbildung auf den teilweisen Zerfall der Caroschen Säure nach Gleichung 7 zurückzuführen.

Die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd (vgl. Gleichung 3) erfolgt bekanntlich monomolekular, andererseits tritt jedoch der dabei entstehende Sauerstoff nicht atomar¹⁾, sondern molekular auf, was wieder mit der monomolekularen Formulierung der Zersetzungsgleichung in Widerspruch steht. H. Wieland²⁾ nahm daher an, daß der Zerfall so verläuft, daß sich das Wasserstoffperoxyd nach einer monomolekularen Reaktion (Ia) unter Bildung eines Mols Sauerstoff und zweier freier Atome Wasserstoff zerlegt, wobei der letztere mit unmeßbar rascher Geschwindigkeit mit einem zweiten Mol Wasserstoffperoxyd (dem „Wasserstoffacceptor“) unter Bildung von Wasser (nach Gleichung Ib) weiterreagiert.



Diese „Dehydrierungstheorie“ wurde von Wieland auch auf die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Wasserstoffperoxyd (vgl. Gleichung 5) angewandt, die demnach analog zu formulieren wäre:



¹⁾ Vgl. dagegen E. H. Riesenfeld a. a. O. S. 729.

²⁾ H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2353 (1921).

Die Zersetzung von Kaliumpersulfatlösungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd wurde, wie schon einleitend erwähnt wurde, zuerst von J. A. N. Friend, und zwar bei 25° C untersucht. Über die Zersetzung beim Kochen solcher Lösungen finden sich keine Literaturangaben. Um zu prüfen, ob und wie weitgehend diese Reaktion unter den bei den Zersetzungsversuchen mit Kaliumpersulfat gewählten Bedingungen verläuft, wurden zwei Versuche in folgender Weise angestellt:

3 g Kaliumpersulfat wurden im Zersetzungskolben (Apparatur II) mit einer (gemäß Gleichung 5) äquivalenten Menge einer Wasserstoffperoxydlösung (bereitet aus Perhydrol Merck pro analysi absolut säurefrei) unter Ergänzung des Flüssigkeitsvolumens auf 50 ccm versetzt und wie bei den anderen Versuchsreihen nach 3 Minuten Anheizen genau 5 Minuten unter Durchleiten von Luft gekocht. Bei dem ersten Versuch wurden für 3 g $K_2S_2O_8$ (entsprechend 0,1775 g aktiven Sauerstoffs) 11,10 ccm der verd. Wasserstoffperoxydlösung entsprechend einem kurz vorher permanganometrisch ermittelten Gehalt von ebenfalls 0,1775 g aktiven Sauerstoffs zugesetzt, beim zweiten Versuch betrug die Menge Wasserstoffperoxydlösung 11,21 ccm (die Menge war etwas größer, da die Lösung gemäß der unmittelbar vorher erfolgten Titration durch Selbstzersetzung etwas schwächer geworden war). Bei beiden Versuchen wurde die Ozonausbeute und im Destillationsrückstand die Menge der einzelnen aktiven Sauerstoffverbindungen, bei Versuch 2 auch noch die Acidität der Lösung bestimmt. In Zahlentafel V sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

V. Versuchsreihe

Apparatur II. 3 g Kaliumpersulfat u. äquiv. Menge Wasserstoffperoxyd

Versuchs-Nr.	ccm 0,02 n- $Na_2S_2O_3$		Aktiver Sauerstoff (O) im Destillationsrückstand in Prozenten der eingewogenen Menge. In Form von			
	(Ozonbildung)	(für Nachbläuung nach 20 Min.)	$H_2S_2O_8$	H_2SO_5	H_2O_2	Gesamt-O
1	0,10	0,18	2,0	0,2	1,9	4,1
2	0,20	0,20	1,6	0,3	1,1	3,0

Bei der Bestimmung der Ozonausbeute wurden nach dem sofortigen Titrieren der schwach angesäuerten Kaliumjodidlösung

Nachbläunungen beobachtet, die nach 20 Minuten zu Ende titriert wurden und die auf geringe Mengen übergegangenen Wasserstoffperoxyds zurückzuführen waren¹⁾.

Aus der bei Versuch 2 durchgeführten Aciditätstitation (entsprechend 214,06 ccm 0,1 n-NaOH, bezogen auf die Gesamtmenge der Lösung, gegenüber einer berechneten Acidität von 221,95 ccm 0,1 n-NaOH für den Fall der vollständigen Umsetzung gemäß Gleichung 5) berechnet sich die Menge an noch vorhandenem aktiven Sauerstoff ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_6$) zu 0,0063 g, während die direkte Bestimmung 0,0065 g, also praktisch völlige Übereinstimmung ergab.

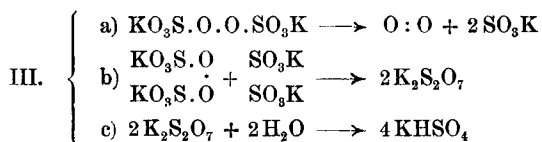
Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Wasserstoffperoxyd unter den gewählten Versuchsbedingungen fast vollständig verläuft, Wasserstoffperoxyd daher bei der Zersetzung von Persulfatlösung erst dann in den Lösungen auftreten kann, wenn die Perschwefelsäure vollständig zersetzt ist.

Carosche Säure war bei den Versuchen 1 und 2 nur in ganz geringen Mengen vorhanden. Da aber bei den Versuchsreihen III und IV im Gebiete höherer Säurekonzentration (oberhalb etwa 5 g $\text{H}_2\text{SO}_4/50$ ccm) Carosche Säure und Wasserstoffperoxyd nebeneinander in beträchtlichen Mengen auftraten, unter den Versuchsbedingungen daher nebeneinander relativ beständig sind, ist wohl anzunehmen, daß die Zersetzung des Persulfats durch das Wasserstoffperoxyd nach Gleichung 5 direkt und nicht über den Umweg über die Carosche Säure (vgl. S. 97) erfolgt.

Rein formal ließe sich das oben besprochene Reaktionsschema (II) auch auf die Zersetzung anderer Perverbindungen sowohl für sich allein als auch in Wechselwirkung mit einer zweiten Perverbindung anwenden, wie z. B. für die Zersetzung von Kaliumpersulfat, bei der die monomolekulare Formulierung der Reaktionsgleichung ja ebenfalls im Widerspruch damit steht, daß der dabei auftretende Sauerstoff nicht atomar ist. Nach dieser Anschauung (Reaktion III) würde ein Mol Kaliumpersulfat monomolekular zerfallen unter Bildung eines Mols Sauerstoff und Freiwerden von zwei Radikalen SO_3K , entsprechend

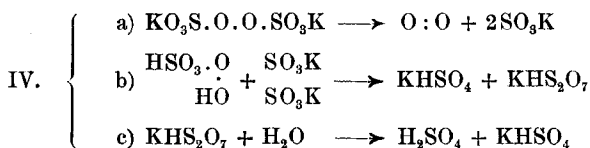
¹⁾ A. Krause, a. a. O. S. 1738.

dem freien H beim Wasserstoffperoxydzerfall, welche nun momentan mit einem zweiten Mol Persulfat (gemäß III b) weiterreagieren würden:



Das nach b) entstehende Pyrosulfat, das in wäßriger Lösung unbeständig ist, müßte sich nach c) sofort in Bisulfat¹⁾ umlagern.

Als weitere Kombination nach diesem Schema läßt sich auch eine Reaktionsgleichung zwischen Persulfat und Caroscher Säure aufstellen:



Über eine solche Reaktion zwischen Persulfat und Caroscher Säure konnten Literaturangaben nicht gefunden werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihen III und IV würden die Möglichkeit einer Mitwirkung dieser Reaktion bei der Zersetzung saurer Persulfatlösungen nicht ausschließen; es ist jedenfalls bemerkenswert, daß erst nach dem Verschwinden des Persulfats die Menge an Caroscher Säure in den Lösungen stärker ansteigt. Untersuchungen über die Möglichkeit und den Verlauf dieser Reaktion wurden nicht angestellt, sie dürften auch auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen in Hinblick darauf, daß die Reaktionsteilnehmer nicht nur miteinander, sondern auch mit den aus ihnen durch Hydrolyse entstehenden Umsetzungsprodukten und auch diese selbst wieder untereinander weiterreagieren können.

Auf Grund der eingangs besprochenen Literatur und den daraus gefolgerten Anschauungen, sowie unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Versuchsreihen III und IV läßt sich der

¹⁾ Vgl. z. B. W. Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chemie, 4. Aufl. 1919, S. 333.

Verlauf der Zersetzung beim Kochen von (neutralen und schwefelsauren) Kaliumpersulfatlösungen unter den gewählten Versuchsbedingungen in folgender Weise erklären:

Die Zersetzung neutraler Lösungen erfolgt relativ langsam nach Schema III (Summengleichung 4 b).

In schwach sauren Lösungen wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Säuregehalt ziemlich rasch bis zu etwa 5 g $H_2SO_4/50$ ccm (etwa 10⁰/₀-iger Schwefelsäure). Neben der Reaktion nach Schema III tritt in dem Maße, als die Schwefelsäurekonzentration ansteigt, die nach Gleichung (1) aus der Perschwefelsäure durch Hydrolyse entstehende Carosche Säure mit Persulfat gemäß Schema IV in Reaktion und verhindert dadurch ein Ansteigen des Gehalts der Lösung an Caroscher Säure. Bei diesen Säurekonzentrationen ist Wasserstoffperoxyd in den Lösungen nicht nachweisbar¹⁾. Ob die Abwesenheit von Wasserstoffperoxyd in den zersetzten Lösungen darauf zurückzuführen ist, daß es, sobald es durch Hydrolyse der Caroschen Säure entsteht, sofort mit noch vorhandenem Persulfat nach Schema II reagiert²⁾,

¹⁾ Die Schwefelsäurekonzentration, von der an Wasserstoffperoxyd in den Lösungen auftritt, spielt auch in der analytischen Chemie eine Rolle, z. B. bei der Chrombestimmung in Stahl nach dem Persulfat-Silbernitrat-Verfahren. Wie vor kurzem Th. Döring [Z. analyt. Chem. 111 (1937), 49] zeigte, dürfen die zur Oxydation mit Persulfat gelangenden Lösungen an Schwefelsäure höchstens 2,3—2,4 n sein, was also etwa 6 g $H_2SO_4/50$ ccm entspricht, da sonst schon gebildetes Bichromat durch das bei höherer Säurekonzentration auftretende Wasserstoffperoxyd wieder zu Chromisalz reduziert werden kann. Bei Abwesenheit von Silbersalz tritt die Reduktion schon bei einer etwas niedrigeren Säurekonzentration ein, die Grenze würde dann mit der bei den vorliegenden Versuchen gefundenen Grenzzahl für das Auftreten von Wasserstoffperoxyd von etwa 5 g $H_2SO_4/50$ ccm zusammenfallen. Vgl. diesbezüglich auch N. D. Podobed, C. 1938, I, 3316, und die älteren Angaben von G. v. Knorre, Z. angew. Chem. 10 (1897) 717, über die Rolle der Schwefelsäurekonzentration bei der Oxydation von Cersalzlösungen durch Persulfat.

²⁾ Aus der Tatsache der vollständigen Oxydation von Cr(III) zu Cr(VI) unterhalb der kritischen Säurekonzentration [vgl. Anm. 1, S. 108] kann nicht zwangsläufig darauf geschlossen werden, daß sich Wasserstoffperoxyd unter diesen Bedingungen überhaupt nicht bildet, denn es besteht die Möglichkeit, daß das durch Verseifung der Caroschen Säure entstehende Wasserstoffperoxyd mit dem bei diesen Säurekonzentrationen

oder ob es bei dieser Acidität sich überhaupt noch nicht bildet, läßt sich nicht unmittelbar entscheiden, obwohl die erste Annahme mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat. Jedenfalls tritt aber Wasserstoffperoxyd in den Lösungen erst von dem Moment auf, wenn das Persulfat eben verschwunden ist, und auch die Menge der Caroschen Säure nimmt erst von diesem Punkt an deutlich zu.

In stärker sauren Lösungen erfolgt die Hydrolyse der Perschwefelsäure unter Bildung von Caroscher Säure und deren weitere Hydrolyse zu Wasserstoffperoxyd immer rascher¹⁾, so daß diese Reaktionsprodukte nur noch wenig unzersetztes Persulfat vorfinden, mit dem sie nach den obigen Reaktionsfolgen in Reaktion treten könnten. Die Folge davon ist, daß nach dem Überschreiten der Säurekonzentration von etwa 5 g $H_2SO_4/50$ ccm die Gesamtmenge an aktivem Sauerstoff in der zersetzten Lösung bei weitersteigender Säurekonzentration rasch zunimmt, wobei jedoch im Gegensatz zur Zersetzung in schwächer sauren Lösungen, in denen das Persulfat vorherrscht, der aktive Sauerstoff hier in Form von Caroscher Säure und Wasserstoffperoxyd bei Abwesenheit von Persulfat vorliegt.

trationen noch vorhandenem Persulfat rascher reagiert als mit dem Cr(VI) bzw., wenn schon eine teilweise Reduktion zu Cr(III) erfolgt wäre, dieses durch das noch im Überschuß vorhandene Persulfat wieder aufoxydiert wird.

¹⁾ Aus der von H. Palme (a. a. O. S. 123) angegebenen, zwischen 0 und 5 n-Schwefelsäure allerdings nur extrapolierten Kurve für die Geschwindigkeitskonstante K_1 der Reaktion nach Gleichung (1) (bei 50° C) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration läßt sich als Beispiel für die starke Verlangsamung der Reaktion bei abnehmender Säurekonzentration die Halbwertszeit (Zeit in Sekunden, innerhalb der die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Perschwefelsäure in Carosche Säure übergeführt wird) wie folgt berechnen:

H_2SO_4 -Konzentration	$K_1 \cdot 10^3$	Halbwertszeit in Sekunden
5 n	10,43	66
2 n	4,17	384
1 n	1,0	692
0,5 n	0,5	1384
0,1 n	0,1	6920

B. Die Zersetzung von Persulfatlösungen in Gegenwart von Cellulose

Bei den nun zu besprechenden Versuchen, die den Einfluß der Cellulose auf den quantitativen Verlauf der Ozonbildung beim Kochen von Persulfatlösungen in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration der Lösungen zeigen sollten, und welche ansonsten unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden wie die vorhergehenden Versuchsreihen, erhielten die zur Zersetzung gelangenden Persulfatlösungen Zusätze von je 1 g Cellulose in Form von Filtrierpapier (Marke Schwarzband von Schleicher-Schüll) bzw. eines reinen, gebäuchtes Baumwollgewebes, das für andere Untersuchungen vorbereitet und verwendet worden war¹⁾.

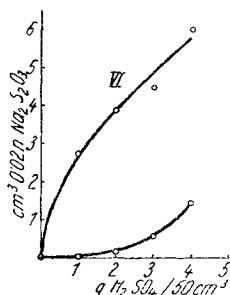


Abb. 3. Einfluß der Cellulose auf die Ozonwerte. Versuchsreihen II u. VI

erhaltenen Ozonwerte sind nachstehend angegeben und zum Vergleich in Abb. 3 den Ozonwerten der Versuchsreihe II gegenübergestellt.

VI. Versuchsreihe

Apparatur I. 2,152 g Ammoniumpersulfat, 1 g Filtrierpapier

Versuchs-Nr.	g $H_2SO_4/50$ ccm	ccm 0,02 n- $Na_2S_2O_8$ (Ozonbildung)
1	0	0,04
2	1	2,75
3	2	3,90
4	3	5,49
5	4	7,05

In ähnlicher Weise wie die Versuchsreihen III und IV wurden die beiden folgenden VII und VIII, jedoch mit 3 g Kaliumpersulfat unter Zusatz von 1 g des gebäuchtes Gewebes in der Apparatur II durchgeführt, wobei bei der Versuchsreihe VIII zum Unterschied von VII ein Luftstrom (etwa $\frac{3}{4}$ Liter/Minute) durch die Apparatur geleitet wurde.

¹⁾ Vgl. H. Ditz u. F. Ullrich, J. prakt. Chem. [2] 147, 167 (1936); vgl. ebenda S. 174. Dort bezeichnet als „Gebäuchtes Gewebe B“.

VII. Versuchsreihe
Apparatur II. 3 g Kaliumpersulfat, 1 g gebäuchtes Gewebe

Vers.- Nr.	g H ₂ SO ₄ in 50 ccm	ccm 0,02n- Na ₂ S ₂ O ₃ (Ozon- bildung)	Aktiver Sauerstoff (O) im Destillationsrückstand in Prozenten der eingewogenen Menge In Form von			
			H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₅	H ₂ O ₂	Gesamt-O
1	0	0,00	70,0	0,0	0,0	70,0
2	1	0,32	34,2	0,4	0,0	34,6
3	2	0,75	14,4	1,2	0,0	15,6
4	3	1,10	5,8	2,2	0,0	8,0
5	4	1,47	1,4	5,0	0,0	6,4
6	5	2,08	0,2	11,8	0,0	12,0
7	6	2,10	0,0	20,2	2,2	22,4
8	8	3,26	0,0	34,8	14,7	49,5
9	10	2,88	0,0	34,2	32,6	66,8
9a	10	3,28	0,0	34,9	32,7	67,6

VIII. Versuchsreihe
Apparatur II. 3 g Kaliumpersulfat, 1 g gebäuchtes Gewebe, Durchleiten
von Luft

Vers.- Nr.	g H ₂ SO ₄ in 50 ccm	ccm 0,02n- Na ₂ S ₂ O ₃ (Ozon- bildung)	Aktiver Sauerstoff (O) im Destillationsrückstand in Prozenten der eingewogenen Menge In Form von			
			H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₅	H ₂ O ₂	Gesamt-O
1	0	0,22	70,9	0,0	0,0	70,9
2	1	2,24	33,4	0,2	0,0	33,6
3	2	3,35	9,7	1,1	0,0	10,8
4	3	4,55	5,7	2,2	0,0	7,9
5	4	5,65	1,9	5,3	0,0	7,2
6	5	7,64	0,0	13,4	0,8	14,2
7	6	8,16	0,0	19,6	2,5	21,1
8	7	9,77	0,0	31,2	8,7	39,9
9	8	8,74	0,0	34,7	14,0	48,7

Bei Versuchsreihe VIII zeigte sich der Einfluß des Luftdurchleitens (gegenüber Versuchsreihe VII) in gleicher Weise wie bei der Versuchsreihe IV (gegenüber III), daß nämlich dadurch die Ozonausbeuten wesentlich erhöht werden. Auch konnte bei diesen Versuchen wieder die Erscheinung beobachtet werden, daß bei erhöhter Schwefelsäurekonzentration und damit bei stärkerer Ozonbildung die Ozonausbeuten selbst ziemlichen Schwankungen unterworfen sind (vgl. z. B. die Versuche VII 8, 9, 9a und VIII 7, 8, 9). In Abb. 4 sind zum Vergleich die Ozonausbeuten in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration der Lösung für die Versuchsreihen III, IV, VII und VIII

ingezeichnet, woraus deutlich einerseits der Einfluß der Cellulose auf die Ozonbildung und andererseits die Beeinflussung der Ozonausbeuten durch das Durchleiten von Luft hervorgeht.

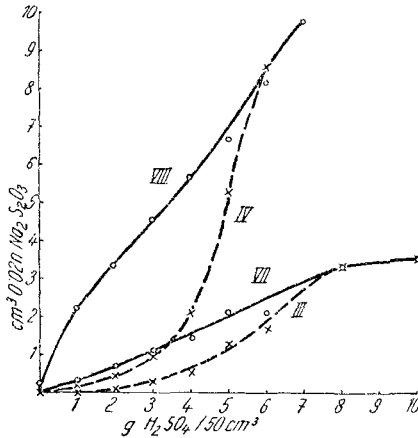


Abb. 4. Einfluß der Cellulose und des Luftdurchleitens auf die Ozonwerte. Versuchsreihen III und VII sowie IV und VIII

Abb. 5 zeigt die Verteilung der einzelnen aktiven Sauerstoffverbindungen in den Versuchslösungen von Versuchsreihe VII

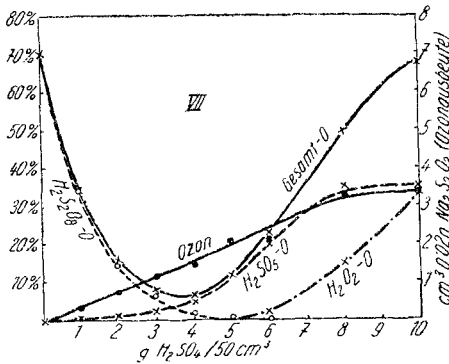


Abb. 5. Ozonwerte und Gehalte an aktiven Sauerstoffverbindungen der Versuchsreihe VII

in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Wesentliche Unterschiede gegenüber der Versuchsreihe III (vgl. Abb. 2) sind nicht vorhanden, woraus zu schließen wäre, daß die Gegenwart von Cellulose auf den Verlauf der Zersetzung des Persulfats und

dessen Zersetzungsprodukte anscheinend nur einen geringen Einfluß ausüben kann.

Welche Rolle die Cellulose hinsichtlich der Steigerung der Ozonbildung spielt, läßt sich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial unmittelbar nicht folgern, es ist jedoch anzunehmen, daß die Carosche Säure als das am raschesten wirkende Oxydationsmittel von den drei vorhandenen Perverbindungen zunächst auf die Cellulose einwirkt, wobei neben anderen Oxydationsprodukten unbeständige Zwischenverbindungen auftreten, durch deren weiteren Zerfall atomarer Sauerstoff und in der Folge Ozon entsteht. Ob dabei nach H. Ditz ein Peroxyd (der Cellulose oder der „Oxycellulose“) oder analog der von A. Krause bei Eisen- und anderen Metallverbindungen angenommenen Verbindung vielleicht eine entsprechende Verbindung der Cellulose oder deren Oxydationsprodukte mit der Caroschen Säure anzunehmen wäre, ferner über die sich daraus ergebenden Folgerungen hinsichtlich der Einwirkung von Persulfatlösungen auf Cellulose und andere damit im Zusammenhang stehende Fragen soll später berichtet werden.

Zusammenfassung

Von H. Ditz war die Bildung von Ozon beim Erhitzen schwach schwefelsaurer Lösungen von Persulfaten in Gegenwart von Cellulose bei Säurekonzentrationen beobachtet worden, bei denen in Abwesenheit von Cellulose Ozonbildung noch nicht auftritt. Diese Erscheinung wird der von A. Krause und Mitarbeitern festgestellten, ganz ähnlichen Beeinflussung der Ozonbildung beim Erhitzen schwach schwefelsaurer Kaliumpersulfatlösungen durch verschiedene Metallverbindungen, besonders Eisen-III-verbindungen, gegenübergestellt.

Nach Besprechung des einschlägigen Schrifttums über die Zersetzung von Persulfatlösungen wird zuerst über die Ergebnisse von eigenen Versuchen berichtet, durch die der Verlauf der Zersetzung von Kaliumpersulfatlösungen mit verschiedenem Gehalt an Schwefelsäure bei 5 Minuten andauerndem Kochen in der Weise untersucht wurde, daß die Menge des während der Zersetzung sich bildenden Ozons und ferner die nach dem Kochen in den Lösungen noch vorhandenen Perverbindungen quantitativ ermittelt wurden. Auf Grund dieser Versuche und

aus der Literatur gefolgelter Anschauungen wird für den Verlauf der Zersetzung eine Deutung gegeben, und für die von A. Krause gemachte Annahme, daß das beim Kochen entwickelte Ozon durch teilweisen Zerfall der Caroschen Säure entsteht, ein Beweis dadurch zu erbringen gesucht, daß die auf Grund dieser Versuchsreihen aufgestellten Kurven für den Gehalt der Lösungen an Caroscher Säure und für die Ozonausbeute in Abhängigkeit von der Säurekonzentration einen gleichartigen Verlauf aufweisen. Durch einige Versuchsreihen wurde auch der Einfluß des Luftdurchleitens durch die Lösungen beim Kochen auf die Ozonbildung studiert und festgestellt, daß dadurch die Ozonausbeuten wesentlich erhöht werden, was auf die durch die rasche Entfernung des Ozons aus dem Reaktionsraum bewirkte Verminderung der sekundären Reduktion des primär gebildeten Ozons zurückgeführt wird.

Ferner wurde der Einfluß der Gegenwart von Cellulose auf die Zersetzung von Persulfatlösungen hinsichtlich der Ozonbildung in der Art geprüft, daß den zur Zersetzung gelangenden Lösungen mit verschiedenem Schwefelsäuregehalt Mengen von 1 g Cellulose (in Form von Filtrierpapier bzw. gebäuchtem Baumwollgewebe) zugesetzt und wieder die Menge des entwickelten Ozons und die nach dem Kochen zurückgebliebenen Perverbindungen bestimmt wurden. In Kurvenform werden die Ozonausbeuten, die sich bei diesen Versuchen mit und ohne Cellulosezusatz beim Kochen allein wie auch bei gleichzeitigem Luftdurchleiten in Abhängigkeit vom Schwefelsäuregehalt der Lösungen ergeben hatten, einander gegenübergestellt.

Im Zusammenhang mit der Zersetzung von Persulfatlösungen beim Kochen wurde auch die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Wasserstoffperoxyd unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Persulfatzersetzungsversuchen untersucht, wobei festgestellt wurde, daß die schon von anderer Seite bei niedriger Temperatur untersuchte Reaktion gemäß $K_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2KHSO_4 + O_2$ unter diesen Bedingungen (5 Minuten langes Kochen) fast vollständig verläuft. Damit wird auch der Befund erklärt, daß in den zersetzten Lösungen der Kaliumpersulfatversuche erst dann Wasserstoffperoxyd nachzuweisen ist, wenn die Perschwefelsäure eben verschwunden ist.

Da auch die Menge der Caroschen Säure in den Lösungen nach dem Kochen erst dann eine wesentliche Steigerung erfährt, wenn Perschwefelsäure nicht mehr vorhanden ist, wird die Möglichkeit einer ähnlichen Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Caroscher Säure erörtert.

Weitere Untersuchungen sollen einen näheren Einblick in den Chemismus der bei der Einwirkung von Persulfatlösungen auf Cellulose und deren Oxydationsprodukte stattfindenden Vorgänge, besonders auch die etwaige Bildung einer Perverbindung, deren Zwischenbildung vielleicht die Ozonbildung beeinflusst, sowie andere mit der Oxydation der Cellulose durch Persulfat in Zusammenhang stehende Fragen zum Gegenstand haben.