Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd;

von *Em. Schöne.*

F ü n f t e A b h a n d l u n g .

Ueber das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zum Ozon und Chlor.

(Eingelaufen den 30. December 1878.)

I. Verhalten zum Ozon.

Dafs Wasserstoffhyperoxyd und Ozon sich gegenseitig zersetzen, ist 1858 zuerst von Schönbein *) beobachtet worden. Derselbe zeigte bald darauf, dafs die Hyperoxyde von Baryum **), Kalium und Natrium ***) sich gleichfalls mit Ozon „gegenseitig katalysiren.“

Meissner †) sagt: „ . . . darüber, ob beide (Wasserstoffhyperoxyd und freies Ozon) sich gegenseitig zerstören, will ich mir noch kein bestimmtes Urtheil erlauben . . . Ozonwasser ††) und Wasserstoffsuperoxyd können in grosser Menge zugleich entstehen und nebeneinander bestehen, wenigstens für eine gewisse Zeit.“

Nach C. Hoffmann †††) scheinen beide Körper nicht auf einander zu wirken.

*) Schönbein, Journal für praktische Chemie 33, 130.

**) Daselbst 33, 143.

***) Daselbst 33, 264.

†) Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863, S. 256.

††) Was Meissner unter seinem „Ozonwasser“ versteht, ist in derselben Schrift S. 243 ff. nachzusehen.

†††) C. Hoffmann, Pogg. Ann. 133, 617.

Engler und Nasse *) fanden, daß beim Durchleiten von ozonisirtem Sauerstoff durch eine concentrirte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd (dargestellt aus BaO_2 durch CO_2), in welcher außerdem Chlorkalium bis zur Sättigung gelöst war, nicht alles Ozon zerstört wurde, worin sie den Beweis erblicken, daß das Ozon nicht sehr energisch auf Wasserstoffhyperoxyd wirkt.

Den Erfahrungen zufolge, welche ich bei meinen sogleich mitzutheilenden quantitativen Versuchen gesammelt habe, ist die Einwirkung ozonisirten Sauerstoffs auf verdünnte Lösungen des Hyperoxyds allerdings keine sehr energische. So fand ich, daß beim Schütteln von Sauerstoffgas, welches 5,20 Volumprocent Ozon (O_3) enthielt, mit einer solchen Menge einer etwa 0,4 pC. H_2O_2 enthaltenden Lösung, in welcher sich 3 bis 4 Mal mehr Hyperoxyd befand, als zur Zerstörung sämmtlichen Ozons erforderlich war, nach einer halben Stunde erst etwa die Hälfte des letzteren zerstört war. Allein bei längerer Berührung wird die gegenseitige Zersetzung vollständig. Nach einstündigem Schütteln mit überschüssiger, 0,1- bis 0,2procentiger Wasserstoffhyperoxydlösung blieben in der Regel nur Spuren von Ozon zurück und bei noch längerer Einwirkung verschwand das letztere ganz.

Literaturangaben über die *quantitativen* Verhältnisse, in welchen Ozon und Wasserstoffhyperoxyd auf einander wirken, lagen mir, als ich meine Untersuchungen über diesen Gegenstand ausführte, nicht vor. Erst längere Zeit, nachdem meine Arbeiten im Laboratorium beendet waren, gelangte ich in den Besitz von Brodie's **) ausführlicher Abhandlung : „*An Experimental Inquiry on the Action of Electricity on*

*) Engler und Nasse, diese Annalen **154**, 222.

) Brodie, Philos. Transact. **162, II, 485.

Gases. — *I. On the Action of Electricity on Oxygen*“, in welcher S. 454 ff. auch einige Versuche über das Verhalten des Ozons zu einer Lösung von Natriumhyperoxyd mitgetheilt sind. Da bei der Einwirkung von Ozon auf ein alkalisches Hyperoxyd caustisches Alkali entsteht, welches letztere, wie Soret *) und Meissner **) gezeigt haben, das Ozon zerstören, so wandte Brodie, um durch diesen Umstand bedingte Irrthümer zu vermeiden, Lösungen von Natriumhyperoxyd an, welche mit Kohlensäure behandelt und in einigen Fällen mit derselben gesättigt waren. In den letzteren Fällen entstand aber neben Dicarbonat (welches eben so wie das Carbonat, nach Brodie, nicht auf Ozon wirkt) Wasserstoffhyperoxyd, und Brodie hat hier also eigentlich nicht die Einwirkung des Ozons auf Natriumhyperoxyd, sondern vielmehr auf eine Mischung von Wasserstoffhyperoxyd und Carbonat oder Dicarbonat des Natriums untersucht.

Der englische Chemiker ist zu denselben Resultaten gelangt, die auch ich erhalten habe. Da mein Verfahren jedoch ganz anderer Art war und ich mit *reinen* Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd gearbeitet habe, so wird es nicht überflüssig sein, wenn ich meine Versuche mittheile.

Da zu diesen Versuchen nur wässerige Lösungen des Hyperoxyds angewandt werden konnten, das Wasser aber, wie bereits Andrews ***), Andrews und Tait †), Soret ††) und Meissner †††) gefunden hatten, vermin-

*) Soret, Pogg. Ann. 131, 279.

**) Meissner, Neue Untersuchungen über den electricisirten Sauerstoff, Göttingen, 1869, S. 44 ff.

***) Andrews, Pogg. Ann. 99, 452.

†) Andrews und Tait, Pogg. Ann. 113, 252.

††) Soret, Pogg. Ann. 131, 272.

†††) Meissner, Neue Untersuchungen u. s. w. 1869, S. 63 und 108.

dernd auf den Ozongehalt eines Gases einwirkt, so erschien es geboten, genauere Aufklärung über die Wechselwirkung zwischen Ozon und Wasser zu erhalten. Zu diesem Behuf habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche von mir in einer besonderen Abhandlung *) bereits veröffentlicht sind. Von den bei diesen Versuchen erhaltenen Resultaten sind in Rücksicht auf die gegenwärtig in Rede stehende Untersuchung von Bedeutung folgende :

1) Der Ozongehalt eines trockenen Gases wird, wenn letzteres in Berührung mit Wasser kommt, sehr bedeutend vermindert ;

2) nachdem ein ozonhaltiges Gas aber einmal in Berührung mit Wasser gekommen ist und mit ihm in Berührung bleibt, wird sein Ozongehalt nur langsam vermindert (im Laufe von 3 Tagen wurde der Ozongehalt auf die Hälfte reducirt, nach 15 Tagen waren nur noch Spuren von Ozon zurückgeblieben) ;

3) bei der Verwandlung feuchten Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff (bei Zimmertemperatur) dehnt sich sein Volum im Verhältniß 2 : 3 aus.

Hieraus ergab sich erstens, dafs für die quantitativen Untersuchungen über das Verhalten des Ozons zum Wasserstoffhyperoxyd ein bereits in Berührung mit Wasser gebrachtes Gas zu nehmen war. Ausserdem erschien es geboten, gleichzeitig mit der Einwirkung einer Wasserstoffhyperoxydlösung unter genau denselben Versuchsbedingungen die Einwirkung reinen Wassers auf ozonisirtes Sauerstoffgas quantitativ zu untersuchen, um festzustellen, in wie weit die Gegenwart des Wassers die Genauigkeit der Bestimmung bezüglich der Wechselwirkung zwischen dem Hyperoxyd und Ozon beeinflusst.

*) Schöne, diese Annalen **171**, 87.

Die zu diesen Versuchen angewandte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd enthielt weniger als ein Procent H_2O_2 und eine sehr geringe Spur Schwefelsäure.

Das Sauerstoffgas wurde durch Electrolyse schwefelsauren Wassers erhalten und ozonisirt durch eine Röhre nach von B a b o, wobei genau so verfahren wurde, wie in meiner oben citirten Abhandlung über das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander ausführlich beschrieben ist.

Das ozonisirte Gas wurde in eine Wasserwanne geleitet, in welcher sich drei Sammelkolben von ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt befanden. Zwei derselben, A und B, trugen auf ihrem langen und engen Halse, welcher mit einem sehr gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden konnte, eine Millimetertheilung und waren genau calibriert; der dritte Kolben C war gleichfalls mit einem Glasstöpsel versehen. Wanne (ein niedriger breiter Glascylinder) und Kolben wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, durch welches kurz vor jedem Versuch längere Zeit ozonisirtes Sauerstoffgas geleitet war und welches den Geruch des Ozons angenommen hatte. Die Wanne mit den drei Kolben befand sich auf einer beweglichen Unterlage, durch deren Verschiebung man das ozonisirte Gas in jeden der drei Kolben leiten konnte; nach je 5 oder 3 Minuten (die Zeit wurde vermittelt einer mit Secundenzeiger versehenen Uhr genau bestimmt) wurde immer ein anderer Kolben über die Gaszuführungsröhre gebracht, so zwar, daß die Sammlung des schließlic in jedem der Kolben erhaltenen Gases genau ein und dieselbe Zeit gedauert hatte.

Bei dieser Art des Sammelns, welche im Wesentlichen die von Soret *) bei seinen Versuchen „über das volumetrische Verhalten des Ozons“ angewandte ist, erhält man in den Kolben so wenig unter einander differirende Volume der

*) Soret, Pogg. Ann. **121**, 268.

Gase sowohl wie der Ozongehalte in denselben, daß man, ohne einen in's Gewicht fallenden Fehler zu machen, beide als gleich in allen drei Kolben annehmen konnte. Die Genauigkeit der von mir angewandten Methode hängt vor Allem davon ab, ob diese Annahme begründet ist. Daß sie dies aber in Bezug auf die Volume ist, zeigt ein Blick auf die weiterhin folgende Tabelle b; die Unterschiede betrugen höchstens etwas mehr als ein Hundertel des ganzen Volums, in der Mehrzahl der Fälle aber weniger. Was die Ozongehalte anlangt, so theile ich folgende Resultate einiger mit denselben drei Kolben ausgeführten Controlversuche mit.

Tabelle a.

Nr. des Versuchs.	Das ozonisirte Gas schied aus Jodkalium so viel Jod aus, als folgender Anzahl CC. einer titrirten Lösung von Natrium- hyposulfit entspricht :		
	in A. CC.	in B. CC.	in C. CC.
1.	45,87	45,11	45,20
2.	39,91	40,12	40,21
3.	34,11	34,20	33,98

Die Unterschiede in den Ozongehalten sind so gering, daß die dadurch bedingten Versuchsfehler gleichfalls innerhalb der zulässigen Grenzen bleiben.

Sogleich nach Sammlung des Gases in den drei Kolben wurde in dem einen der letzteren C der Gehalt an Ozon bestimmt, in den beiden anderen A und B aber das Gas gemessen.

Die Ozonbestimmung geschah folgendermaßen. Der Kolben wurde unter Wasser verstopft, aus der Wanne genommen und aufrecht in Eiswasser gestellt, um eine Verminderung des Drucks des im Innern befindlichen Gases herbeizuführen. Dann wurde zwischen Stöpsel und Halsrand so viel als möglich einer concentrirten Jodkaliumlösung gegossen und durch vorsichtiges Lüften des Stöpsels in den Kolben eingeführt, derart,

dafs keine Luft mit eindrang. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation wurden etwa 5 CC. der Jodkaliumlösung eingelassen. Dann wurde die Lösung einige Zeit mit dem Gase geschüttelt, durch Wasser auf ungefähr 300 CC. verdünnt, vorsichtig verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction zugefügt und schliesslich das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit titirt.

In Bezug auf die Gasmessungen bemerke ich, dafs ich immer die Correctionen für den Meniskus gemacht habe, welche sich aus der von Ed. Desains *) berechneten Tabelle ergeben, ebenso diejenigen, welche, auf Grund der Bestimmungen von Gay-Lussac **), die Capillarattraction erheischt. Die Kolben wurden während der Gasmessung nicht mit Wasser von bestimmter Temperatur umgeben. Diefs war nicht erforderlich, da die Temperatur des Arbeitszimmers, in welchem die Versuche ausgeführt wurden, während der 4 bis 5 Stunden, welche jeder der Versuche beanspruchte, höchstens um 1° C. schwankte. Ueberdies wurden jedesmal mindestens 2 Messungen vorgenommen, zwischen denen 10 bis 15 Minuten vergingen. Dieselben unterschieden sich niemals um mehr als 0,15 CC. (auf 500 CC.). Als Temperatur des Gases wurde diejenige angenommen, welche ein unmittelbar neben dem Kolben in der Luft befindliches Thermometer angab.

Sofort nach der Gasmessung wurden beide Kolben A und B unter dem Wasser der Wanne verstöpselt. Dann wurde Kolben A herausgehoben, unter frischem, nicht mit Ozon behandeltem Wasser wieder geöffnet, die Wasserstoffhyperoxydlösung von bekanntem Gehalt in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen von gleichfalls bekanntem Rauminhalt (9,15 CC.) mit der Vorsicht eingeführt, dafs keine Luft mit eintrat und

*) Ed. Desains, Annales de chimie et de physique [8] 51, 428.

**) Gay-Lussac, Gilbert's Annalen 33, 816.

schliesslich der Stöpsel wieder eingesetzt, welche Operationen alle unter Wasser vorgenommen wurden.

Dann wurden beide Kolben, sowohl der die Hyperoxydlösung (*A*), wie der reines Wasser (mit ein wenig absorbiertem Sauerstoff und Ozon) enthaltende (*B*), längere Zeit — im ersten Versuch eine halbe Stunde, in den drei anderen eine Stunde — in ganz gleicher Weise, nämlich abwechselnd je 5 Minuten lang, geschüttelt.

Hierauf wurden beide Kolben wieder in die Wannen gebracht, *A* in diejenige, in welcher die Hyperoxydlösung eingeführt war, *B* in die ursprüngliche Wanne mit ozonhaltigem Wasser, und beide geöffnet, wobei man aus *A* das Glasröhrchen herausfallen liess. Sobald man dann sicher sein konnte, dass die Gase die Temperatur der Luft angenommen hatten, wurden die Volume von Neuem bestimmt.

Sodann wurde in dem Controlkolben *B* in angegebener Weise das Ozon titirt.

In den andern Kolben *A* wurde dagegen so viel reines electrolytisches Sauerstoffgas eingeleitet, als erforderlich war, um die in ihm noch befindliche Flüssigkeit so weit zu verdrängen, dass nach dem Einsetzen des Stöpsels nur das zurückblieb, was an den Wänden haftete. Um jedoch auch dieses herauszubringen, ohne aber dabei das Gas mit der Atmosphäre in Communication zu bringen, wurde folgendermassen verfahren. Der Kolben wurde unter Wasser verstöpselt, aus der Wanne herausgenommen, aufrecht in Eiswasser gestellt und durch vorsichtiges Lüften des Stöpsels vorher zwischen ihn und den Halsrand gegossenes reines Wasser eingeführt, ohne dass gleichzeitig Luft mit eindrang. Dann wurde umgeschwenkt, der Kolben in die Wanne zurückgebracht, unter Wasser geöffnet und schliesslich durch Erwärmen mit den Händen das Heraustreten des Spülwassers bewirkt. Diese Operationen wurden mehrere Male wiederholt, so dass einem Verlust an

Wasserstoffhyperoxyd sowohl wie einer Mischung des im Kolben verbliebenen Gases mit Luft vorgebeugt wurde.

Endlich wurde auch in *A* das der Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds entgangene Ozon bestimmt, ebenso das unzersetzt gebliebene Wasserstoffhyperoxyd, letzteres in dem Wasser, in welchem das Einführen sowie auch das Wiederherauslassen der Hyperoxydlösung vorgenommen war.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Beobachtungs- und Rechnungsergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle b.
Gasometrische Bestimmungen.

Nr.	Temperatur		Barometer		Wasser- säule i. Kol- benhalse		Volum				Das Volum des Gases hat sich ausge- dehnt um
	vor nach		vor nach		vor nach		beobachtet		corrigirt		
	dem Versuch	dem Versuch	dem Versuch	dem Versuch	dem Versuch	dem Versuch	dem Versuch	dem Versuch			
	°C.	°C.	MM.	MM.	MM.	MM.	CC.	CC.	CC.	CC.	CC.
a) In Kolben A.											
									$\overbrace{V}$	$\overbrace{v}$	$\overbrace{D}$
1	19,6	18,1	736,1	736,1	110,0	86,0	499,0	504,2	435,6	442,9	7,3
2	20,4	20,0	740,9	741,3	115,5	86,8	493,5	503,1	431,7	442,6	10,8
3	19,5	19,5	743,0	743,5	113,0	50,1	494,1	507,8	435,6	450,8	15,2
4	17,9	18,8	743,2	743,0	104,8	38,8	494,2	511,3	439,6	455,7	16,2
b) In Kolben B.											
									$\overbrace{V_1}$	$\overbrace{v_1}$	$\overbrace{A}$
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	20,4	20,0	740,9	741,3	110,6	111,1	487,8	487,0	427,0	427,8	0,8
3	19,5	19,5	741,0	743,5	108,5	83,5	491,3	490,7	438,6	434,2	0,6
4	17,9	18,8	743,2	743,0	90,0	84,8	490,6	493,6	437,0	437,9	0,9

Tabelle c.
Maßanalytische Bestimmungen des Ozons.

Nr.	T_1	m_1 (in C)	μ_1 (in A)	μ_2 (in B)	o (in A)	o_1 (in B)	δ (in A)	δ_1 (in B)
	Grm.	CC.	CC.	CC.	Grm.	Grm.	CC.	CC.
1	0,005044	34,65	1,80	31,75	0,01701	0,00276	3,97	0,64
2	0,0051248	28,30	5,31	25,40	0,02227	0,00281	5,19	0,65
3	"	36,00	2,11	33,00	0,03292	0,00290	7,67	0,68
4	"	38,70	0,53	34,55	0,03694	0,00402	8,61	0,94

Tabelle d.

Maßanalytische Bestimmungen des Wasserstoffhyperoxyds.

Nr.	T	m	μ	Z	d
	Grm.	CC.	CC.	Grm.	CC.
1	0,010026	28,20	24,16	0,01230	4,05
2	"	11,78	7 10	0,01409	4,64
3	"	11,57	4,31	0,02210	7,27
4	"	11,43	3,70	0,02353	7,74

Somit ist gefunden :

Tabelle e.

Nr.	$\frac{\delta}{d}$	$\frac{D}{\delta + d}$
1	0,98	0,91
2	1,12	1,11
3	1,06	1,02
4	1,11	0,99
Mittel	1,07	1,01

Zur Vergleichung theile ich in folgender Tabelle *f* die Zahlenresultate mit, welche von Brodie erhalten sind.

Tabelle f.

Nr.	D	δ	d	$\frac{\delta}{d}$	$\frac{D}{\delta + d}$
1	7,56	3,92	4,19	0,94	0,93
2	14,81	7,42	8,70	0,85	0,92
3	—	3,23	3,26	0,99	—
4	—	3,34	3,61	0,92	—
5	—	4,02	3,99	1,01	—
6	—	2,33	2,57	0,91	—
7	—	1,22	1,28	0,95	—
Mittel				0,94	0,925

In diesen Tabellen bedeutet :

V das auf 0° und 760 MM. reducirte Volum des Gases im Kolben *A* vor dem Versuch;

v dasselbe ebendasselbst nach dem Versuch;

V_1 dasselbe im Kolben *B* vor dem Versuch;

v_1 dasselbe ebendasselbst nach dem Versuch;

$D = v - V$, d. i. das Volum, um welches das Gas im Kolben A in Folge der Einwirkung der Wasserstoffhyperoxydlösung auf das Ozon sich ausgedehnt hatte;

$A = v_1 - V_1$, d. i. das Volum, um welches das Gas im Kolben B beim Schütteln des Ozons mit reinem Wasser sich ausgedehnt hatte;

T diejenige Menge Eisen, welche 1 CC. der Chamäleonlösung entsprach;

m die Anzahl Cubikcentimeter dieser Chamäleonlösung, welche zur Titrirung des im Kolben A eingeführten (in 9,15 CC. der Lösung enthaltenen) Wasserstoffhyperoxyds erforderlich waren;

μ die Anzahl Cubikcentimeter derselben Lösung, welche in demselben Kolben A nach dem Versuch zur Titrirung des der Einwirkung des Ozons entgangenen Wasserstoffhyperoxyds gebraucht wurden;

Z die durch Ozon in A zersetzte Menge Wasserstoffhyperoxyd;

d das auf 0° und 760 MM. reducirte Volum, welches von der Hälfte des in Z enthaltenen Sauerstoffs eingenommen würde.

T_1 diejenige Menge Jod, welche 1 CC. der titrirten Natriumhyposulfitlösung entspricht;

m_1 die Anzahl Cubikcentimeter dieser Lösung, welche erforderlich waren zur Titrirung des vom Ozon des Kolbens C ausgeschiedenen Jods;

μ_1 dieselbe bezüglich des im Kolben A nach der Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds zurückgebliebenen Ozons;

μ_2 dieselbe bezüglich des im Kolben B nach dem Schütteln mit reinem Wasser noch vorhandenen Ozons;

o die Menge Ozon (O_3), welche in A durch Schütteln mit der Wasserstoffhyperoxydlösung zerstört ist;

o_1 dieselbe, welche in B beim Schütteln mit reinem Wasser verschwunden ist;

δ das Volum, um welches sich o bei der Verwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff ausgedehnt haben würde *);

δ_1 dasselbe bezüglich o_1 .

Wenn wir nun zunächst unsere Aufmerksamkeit auf den Einfluss des Schüttelns von reinem Wasser mit ozonisirtem Sauerstoff richten, so zeigt sich, dass die Größen von o_1 und

*) Unter der Annahme, dass 2 Vol. Ozon 3 Vol. gewöhnlichen Sauerstoff geben.

folglich auch δ_1 verhältnißmäfsig nicht sehr hoch gefunden sind; denn die Mengen Ozon, welche im Kolben *B* im Laufe von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde zerstört sind, betragen :

1.	8,4	} Procente von der ganzen ursprünglich vorhanden gewesenen Menge Ozon,
2.	10,2	
3.	8,8	
4.	10,6	

während die gleichzeitig im Kolben *A* durch Schütteln mit Wasserstoffhyperoxydlösung bewirkte Ozonverminderung beträgt :

1.	51,4 pC.
2.	81,3 "
3.	94,4 "
4.	98,5 "

Es fragt sich nun, welchen Antheil hat an der Zerstörung des Ozons bei der Behandlung mit Wasserstoffhyperoxydlösung das Wasser der letzteren und welchen das Hyperoxyd. Diefs mit Sicherheit zu entscheiden dürfte schwierig sein. Jedenfalls hat im Kolben *A* das Wasser eine geringere absolute Menge Ozon zerstört, als im Kolben *B*, weil dasselbe offenbar viel weniger energisch auf Ozon einwirkt, als das Hyperoxyd und weil in dem Mafse, als der Ozongehalt eines gegebenen Gasvolums geringer wird, auch eine geringere absolute Menge Ozon in derselben Zeiteinheit vernichtet wird, von welcher letzteren Thatsache ich häufig Gelegenheit gehabt habe mich bei meinen Versuchen zu überzeugen. Daher kann diejenige Menge Ozon, welche in dem Kolben *A* nicht durch Hyperoxyd, sondern durch Wasser zerstört ist, nur einen nicht grofsen Bruchtheil von derjenigen betragen, welche gleichzeitig im Kolben *B* zerstört wurde *).

*) Ich habe oben den Inhalt meiner im Jahre 1875 erschienenen russischen Abhandlung unverändert wiedergegeben. Seit jener Zeit sind jedoch einige Mittheilungen bezüglich der Beständigkeit des Ozons gemacht, welche es wahrscheinlich machen, daß die Beschleunigung der Verminderung des Ozongehalts eines Gases beim Schütteln mit Wasser anders zu erklären ist, als ich es

Aus diesem Grunde und weil es an sicheren Grundlagen zur Bestimmung des dadurch bedingten Fehlers mangelte, habe

früher auf Grund der damals bekannten Thatsache thun zu müssen glaubte.

So hat Berthelot (Compt. rend. **88**, 76 und Ann. chim. phys. [5] **14**, 361) kürzlich angegeben, daß trockenes Ozon sich ebenso schnell zersetzt, wie solches welches in Berührung mit Wasser ist, „wenigstens in den ersten zwei Wochen“. Brodie (Philosoph. Transact. **182**, Part II, S. 445 f.) beobachtete bereits früher gleichfalls eine allmähliche Ozonabnahme in trockenem, über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrtm Gase, allerdings in einem Versuch, bei welchem keine besonderen Vorsichtsmaßregeln zur Conservirung des Ozons genommen waren; und er hält es für wahrscheinlich, daß ozonisirter Sauerstoff über vollkommen reiner Schwefelsäure in der Kälte sich nur sehr unbedeutend und langsam verändert.

Ich stelle die Beobachtungsdaten, welche Brodie und Berthelot mit trockenem Gase erhielten, mit denjenigen, welche ich mit feuchtem erhielt, im Folgenden zusammen.

Der „Titer“ (Ozongehalt) eines Gases, welchen Brodie ausdrückt durch die Anzahl Cubikcentimeter einer Natriumhyposulfitlösung, welche zur Titirung des von dem Ozon aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods erforderlich sind, nahm (wie es scheint, bei Zimmertemperatur) in folgender Weise ab.

Der Titer betrug :

28,25 CC. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	24 Stunden	
23,00 „	66 „	
20,00 „	90 „	
18,75 „	114 „	

nach der Electrisirung des Sauerstoffgases.

(Es ist aus der Abhandlung nicht ersichtlich, welchen Procentgehalt diese Zahlen entsprechen; Brodie wandte zu seinen Versuchen Gas an, welches meistentheils 6 bis 8 Volumprocente oder 9 bis 12 Gewichtsprocente O_3 enthielt.)

Berthelot beobachtete folgende Abnahme des Ozongehalts eines trockenen Gases bei 12°C . Das Gas enthielt :

2,2 pC. O (= 4,4 Volumprocente O_3)	nach 0 Stunden.	
2,1 „ (= 4,2 „ O_3)	24 „	
1,2 „ (= 2,4 „ O_3)	120 „	
0,4 „ (= 0,8 „ O_3)	336 „	

Mit feuchtem Gase beobachtete ich bei ungefähr 20°C . folgende Ozonabnahme (berechnet aus den von mir diese Annalen **171**, 106 f. mitgetheilten Beobachtungsdaten) :

1,75 pC. O (= 3,50 Volumprocente O_3)	nach 0 Stunden.	
0,75 „ (= 1,50 „ O_3)	90 „	
0,04 „ (= 0,08 „ O_3)	357 „	

ich ihn bei meinen Berechnungen *nicht* berücksichtigt, in Folge wovon das Verhältniß $\frac{\delta}{\alpha}$ um ein Geringes größer gefunden werden mußte und in der That durchschnittlich größer gefunden wurde, als es der Theorie zufolge sein sollte.

Die von Brodie für das Verhältniß $\frac{\delta}{\alpha}$ erhaltenen Werthe stimmen, wie man aus den Tabellen e und f ersieht,

Vergleicht man meine Versuchszahlen mit denjenigen von Berthelot, so zeigt sich, daß die Ozonabnahme bei mir, bei ungefähr demselben Ozongehalt des zur Untersuchung verwandten Gases, allerdings, wenn auch nur sehr wenig, schneller erfolgte, als bei Berthelot. Da der letztere sein Gas jedoch bei bedeutend niedrigerer Temperatur (12° C.) hielt, als ich das meinige (bei 20° C.) und da der Einfluß der Temperatur auf die Schnelligkeit der Zersetzung des Ozons feststeht, so erklärt sich der Unterschied in den Beobachtungsergebnissen von Berthelot und mir genügend durch diesen Umstand allein, und es erscheint nicht nöthig anzunehmen, daß auf die Verminderung des Ozongehalts eines Gases die anwesende Feuchtigkeit irgend einen Einfluß habe. Man kann also in dem hier Gesagten eine Bestätigung der Angabe Berthelot's erblicken, daß trockenes Ozon sich bei übrigen gleichen Umständen eben so schnell zersetzt, wie feuchtes.

Gleichwohl bleibt die interessante Thatsache bestehen, daß der Ozongehalt eines *trockenen* Gases bei der *ersten* Berührung mit Wasser *momentan* sich sehr bedeutend vermindert und zwar desto bedeutender, je reicher das trockene Gas an Ozon ist. (Ich beobachtete beim Feuchtwerden des Gases eine Ozonabnahme von 26 bis 45 pC., bei Ozongehalten von beziehungsweise 8,5 bis 8,6 Volumprocenten O₃ im trockenen Gas; siehe diese *Annalen* 171, 102.)

Was nun die bei den oben beschriebenen Versuchen beobachtete, nicht unbedeutende Ozonverminderung beim Schütteln bereits feucht gewordenen Gases mit reinem Wasser betrifft, so dürfte sie vielleicht als das Resultat einer *mechanischen* Wirkung (Erschütterung) zu betrachten sein. Zu Gunsten einer solchen Erklärung sprechen schon ältere Beobachtungen von Palmieri (*Compt. rend.* 74, 1266) und Houzeau (*daselbst*), namentlich aber die neueren von Andrews (*Nature* 9, 175; 1874), welcher fand, daß ozonhaltiges Gas beim Schütteln mit grobem Glaspulver schnell die Ozonreactionen verliert.

sowohl unter sich als mit dem theoretischen Werth keineswegs besser, als die von mir gefundenen, aus welcher Thatsache ich mir erlaube den Schlufs zu ziehen, dafs meine Methode der von Brodie angewandten an Zuverlässigkeit nicht nachsteht. Dagegen gebe ich zu, dafs Brodie's Methode bequemer ist, als die meinige, vorausgesetzt, dafs die dazu erforderlichen, ziemlich complicirten Apparate gegeben sind. Ich würde sie jedoch in meinem Fall nicht haben anwenden können, weil ich mit neutralen (höchst schwach angesäuerten) Lösungen arbeitete und weil bei dem einfachen Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffs durch solche nur geringe Mengen beider Körper auf einander gewirkt haben würden. Dafs Brodie beim einfachen Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs durch concentrirtere Lösungen von Natriumhyperoxyd (welche aber durch Lösen des trockenen Hyperoxyds in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bereitet waren) eine vollständige Zerstörung des Ozons erreichte und bei Anwendung verdünnterer, jedoch mit Kohlensäure gesättigter, eine bedeutende Menge Ozon zerstört wurde, beweist, dafs das Ozon auf alkalische Hyperoxyde (oder auf Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von alkalischen Carbonaten) weit energischer einwirkt, als auf neutrales oder saures Wasserstoffhyperoxyd, dafs also das Ozon in dieser Beziehung, wie auch in vielen anderen Fällen, sich analog den Halogenen verhält.

Meine Versuche haben also für neutrale Lösungen des Wasserstoffhyperoxyds dasselbe ergeben, was Brodie für alkalische gefunden hat, nämlich :

1) *Bei der gegenseitigen Zersetzung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd verlieren beide gleiche Mengen Sauerstoff*, oder es ist :

	nach der Theorie	gefunden im Mittel
$\frac{\delta}{d}$	= 1	1,07.

Die Abweichung des Beobachtungsergebnisses von der Theorie erklärt sich vollständig durch das oben (S. 252) Bemerkte.

2) Bei der gegenseitigen Zersetzung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd dehnt sich das Gas, in welchem ersteres enthalten ist, um ein Volum aus, welches gleich ist der Summe der Sauerstoffvolumen, welche beide Körper verlieren. Es ist :

	nach der Theorie	gefunden im Mittel
$\frac{D}{d + d}$	= 1	1,01.

Nimmt man auf Grund der Untersuchungen Soret's und Brodie's an, daß das Ozonmolecul = O_3 ist, sowie daß das Wasserstoffhyperoxyd ein Dioxyd ist, so drückt sich die Wechselwirkung zwischen Ozon und Wasserstoffhyperoxyd durch folgende Gleichung aus :

II. Verhalten zu Chlor.

Brodie *) beobachtete 1850, daß Chlor aus mit Wasser übergossenem Baryumhyperoxyd eine heftige Gasentwicklung veranlaßt. Elf Jahre später gab derselbe Chemiker **) an, daß salzsaure Lösungen von Baryumhyperoxyd, also Lösungen, welche neben Chlorbaryum Wasserstoffhyperoxyd enthalten, gleichfalls mit Chlor Sauerstoff entwickeln. Brodie fügt hinzu, daß er die Reaction auch quantitativ untersucht habe und daß sie sich nach der Gleichung :

*) Brodie, Phil. Trans. 2, 800 (1850).

**) Brodie, Proceed. Roy. Soc. 11, 442; Ann. chim. phys. [8] 35, 506.

vollziehe, theilt aber, auch in der ausführlichen Abhandlung*), keine Versuchsbelege mit.

Aschoff**) hat 1860 angegeben, daß er die Reaction zwischen Chlorkalk und Wasserstoffhyperoxyd quantitativ untersucht und gefunden habe, daß sich auf jedes Molecul Calciumhypochlorit vier Atome Sauerstoff entwickelten. Da er jedoch saure Lösungen anwandte, so hat bei seinen Versuchen der Chlorkalk nur mittelbar auf das Hyperoxyd eingewirkt und in Wirklichkeit ist die Einwirkung des Chlors untersucht. Auch Aschoff hat keine näheren Angaben gemacht, auf welchem Wege er zu obigem Resultat gelangt ist und hat keine Versuchsbelege mitgetheilt.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd habe ich auch einige Versuche angestellt bezüglich der quantitativen Verhältnisse, in welchen sich dasselbe mit Chlor zersetzt; ich theile die Ergebnisse derselben hier mit.

Ich habe diesen Versuchen eine Einrichtung gegeben, welche es erlaubte, nicht nur die Mengenverhältnisse festzustellen, in welchen beide Körper in Action treten, sondern auch das Sauerstoffvolum zu bestimmen, welches bei dem Process entwickelt wird.

Der dazu benutzte Apparat war, ähnlich dem in meiner vierten Abhandlung***) beschriebenen, im Wesentlichen derselbe, welcher von W. Knop†) zur Bestimmung des Ammoniaks vorgeschlagen ist und Azotometer genannt wird.

Als Zersetzungsgefäß diente hier eine zweihalsige Woulfe'sche Flasche von 250 CC. Inhalt. Die in den einen

*) Brodie, Journ. of the chem. Soc. [2] **1**, 326; Pogg. Ann. **120**, 807.

) Aschoff, Journal für praktische Chemie **91, 487.

***) Diese Annalen **126**, 58.

†) W. Knop, Chem. Centralbl. 1860, 244 und 1861, 591.

Tubus derselben eingesetzte Stopferbürette enthielt eine verdünnte, unmittelbar vor dem Versuch titrirte Wasserstoffhyperoxydlösung. Durch den andern Tubus communicirte die Woulfe'sche Flasche mit der Mefsröhre des manometrischen Apparats. In die Flasche kam ein gemessenes Volum (200 CC.) von einer frisch bereiteten, etwa nur zu $\frac{1}{4}$ gesättigten wässerigen Lösung von Chlor, deren Gehalt unmittelbar vor dem Versuch durch Titriren mit Natriumhyposulfit festgestellt wurde.

Nach Zusammenstellung des Apparats wurde aus der Bürette ein gewisses Volum der Hyperoxydlösung in das Chlorwasser abgelassen. Im ersten Versuch wandte ich einen Ueberschufs der Hyperoxydlösung an, im zweiten dagegen einen Ueberschufs des Chlorwassers; in den beiden letzten Versuchen liefs ich fast genau ein solches Volum aus der Bürette fliefsen, welches eine dem eingeführten Chlor äquivalente Menge Hyperoxyd enthielt und zwar in einem ununterbrochenen Strahle. Dann wurde durch öfteres Umschwenken die Entwicklung des Sauerstoffgases aus der Flüssigkeit bewirkt. Der Procefs wurde dann als beendigt betrachtet, wenn zwei nach Zeitintervallen von 10 bis 15 Minuten ausgeführte Gasmessungen gleiche Resultate gaben. Schliesslich wurde in der Zersetzungsflüssigkeit der nicht in Action getretene Rest entweder des Chlors oder des Wasserstoffhyperoxyds durch Titriren bestimmt.

In allen Fällen, wo nicht mehr als 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Hyperoxyd angewandt war, erwies es sich beim Auseinandernehmen des Apparats, dafs der Geruch nach Chlor (wenigstens in der Woulfe'schen Flasche) verschwunden war; dagegen zeigte die Flüssigkeit einen andern Geruch, welcher demjenigen einer sehr schwachen Lösung von unterchloriger Säure ähnlich war.

Die Versuchs- und Rechnungsergebnisse sind zusammengestellt in folgenden beiden Tabellen, in welchen die Buchstaben dieselbe oder eine entsprechende Bedeutung haben, wie die in den Tabellen b bis f (siehe S. 248) angewandten (2 und A bezeichnen beziehungsweise die Mengen Hyperoxyd und Chlor, welche sich gegenseitig zersetzt haben und d das Volum des Sauerstoffs, welcher A äquivalent ist).

Tab& g.

dlahuaalytide Brdkmwagen

Nr.	des Wasserstoffhyperoxyds					des Chlors			
	T	c	m	μ	Z	T ₁	m ₁	μ ₁	A
	Grm.	CC.	CC.	CC.	Grm.	Grm.	CC.	CC.	Grm.
1	0,01003	25,0	3,18	45,9	0,1028	0,00544	150,4	0	0,2287
2	"	6,6	3,14	0	0,0631	"	123,0	35,4	0,1332
3	"	17,8	3,10	3,2	0,1583	"	228,0	0	0,3467
4	"	14,85	3,10	2,4	0,1393	"	193,0	0	0,2934

Tabelle h.

Gasometrische Bestimmungen und Rechnungsergebnisse.

Nr.	Temp.	Barom.	V	d	δ	D	$\frac{\delta}{d}$	$\frac{D}{\delta + d}$
	°C.	MM.	CC.	CC.	CC.	CC.		
1	—	—	—	33,66	37,16	—	1,10	—
2	17,0	732,3	51,0	20,76	21,64	40,4	1,04	0,95
3	18,2	740,7	132,6	52,07	56,33	102,7	1,08	0,95
4	18,6	740,7	111,8	45,82	47,68	86,6	1,04	0,98
Gefunden im Mittel							1,06	0,94
Die Theorie fordert							1,00	1,00

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen wohl keinen Zweifel darüber, daß die Menge Sauerstoff, welche bei der gegenseitigen Zersetzung des Wasserstoj'hyperoxyds und Chlors entwickelt wird, das Doppelte von der beträgt, welche das Wasserstoffhyperoxyd. mehr als das Wa.~er e&h&k

Die Abweichungen, welche die durch den Versuch gefundenen Werthe von % und $\frac{D}{\delta + d}$ von den theoretischen (= 1) zeigen, erklären sich wohl dadurch, daß ein geringer Theil des Chlors von dem bei den Proceß sich reichlich entwickelnden Sauerstoffgas mit fortgeführt wird, ehe er Gelegenheit Met,

auf das Hyperoxyd einzuwirken. Dafs das Verhältnifs $\frac{D}{\delta + d}$ etwas kleiner als 1 gefunden wurde, mag vielleicht ausserdem noch bedingt sein durch die Bildung einer kleinen Menge unterchloriger Säure, worauf der eben erwähnte Geruch hindeutet; in diesem Fall würden also geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd, unterchlorige Säure und Salzsäure in sehr verdünnter Lösung nebeneinander bestehen können. Ein fernerer Grund dafür, dafs etwas zu wenig Sauerstoffgas erhalten wurde, ist darin zu suchen, dafs ein Theil desselben in der Zersetzungsflüssigkeit absorbirt blieb.

Die durch diese Versuche constatirten Thatsachen lassen sich ausdrücken durch die Gleichung :

In diesem Fall rührt also der sämmtliche Sauerstoff, der sich entwickelt, aus dem Wasserstoffhyperoxyd her. Eine solche Ansicht vertheidigt Weltzien *), welcher überhaupt meint, dafs es der Wasserstoff des Hyperoxyds ist, welcher die Reduction einer anderen Verbindung bewirkt, während sein sämmtlicher Sauerstoff sich in freiem Zustande entwickelt.

Allein das Chlor kann hier, wie in allen Fällen, wo es als Oxydationsagens **) auftritt, auch durch Vermittelung von Wasser wirken :

In diesem Fall rührt der sich entwickelnde Sauerstoff nur zur Hälfte aus dem Hyperoxyd her, während die andere Hälfte von dem unter dem Einflufs des Chlors sich zersetzenden Wasser geliefert wird.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, im December 1878.

*) Weltzien, diese Annalen **115**, 127 und **128**, 141.

**) In dem hier in Rede stehenden Fall würde das Chlor die Oxydation des einen aus dem Wasserstoffhyperoxyd austretenden Atoms Sauerstoff zum Molecul bewirken.