

180. Wilhelm Traube: Über die sogenannten ozonsauren Alkalien.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, die angestellt worden waren zur Ermittlung der chemischen Eigenschaften der bei der Einwirkung von Ozon auf festes Kaliumhydroxyd entstehenden, intensiv gefärbten Verbindung, des ozonsauren Kaliums A. v. Baeyers²⁾. Die Reindarstellung der Substanz ist mir zwar ebensowenig gelungen, wie den Chemikern, die sich früher mit dem Gegenstand beschäftigten³⁾, da das Ozon nur auf die Oberfläche des Alkalihydroxydes einzuwirken vermag, und die entstehende Verbindung andererseits sehr zersetzlich ist; immerhin konnte ich das ozonsaure Kalium aber in solcher Menge und Beschaffenheit darstellen, daß eine quantitative Untersuchung ermöglicht wurde, während man bis dahin sich nur mit der qualitativen Prüfung der Substanz hatte begnügen müssen.

Es galt vor allem festzustellen, welche Sauerstoffmenge bei der Ozonisierung von dem Alkali aufgenommen wird und sodann die sauerstoffhaltigen Zersetzungsprodukte quantitativ zu bestimmen, die das ozonsaure Kali umgekehrt bei seinem Übergange in gewöhnliche Kaliumsalze bzw. Kaliumhydroxyd liefert.

Aus meinen Versuchen ergab sich, daß mit Ozon behandeltes Kaliumhydroxyd, wenn es unmittelbar nach seiner Darstellung — auch noch so vorsichtig — mit Wasser oder verdünnter Säure zersetzt wird, nicht mehr als Spuren Wasserstoffhyperoxyd liefert, zugleich aber die bei der Ozonisierung gebundene Sauerstoffmenge so gut wie vollständig als Gas wieder abgibt. Durch diese Reaktion war das ozonsaure Kalium als eine besondere, von den bekannten Kaliumoxyden sich wohl unterscheidende Verbindung charakterisiert, denn von diesen letzteren löst sich das Oxyd K_2O ohne Sauerstoffentwicklung und ohne Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, das Dioxyd K_2O_2 ohne Sauerstoffentwicklung, aber unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und das Tetroxyd K_2O_4 , indem gasförmiger indifferenter Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd in äquimolekularen Mengen entstehen.

Wie jetzt noch besonders festgestellt wurde (vergleiche Nr. 4 u. 5 der nachfolgend beschriebenen Versuche), besitzt auch der bei der

¹⁾ B. 45, 2201 und 3319 [1912].

²⁾ B. 35, 3038 [1902].

³⁾ Wurtz, Dictionnaire im Artikel »Ozone«, A. v. Baeyer, a. a. O.; W. Manchot und W. Kampschulte, B. 40, 4984 [1907], 41, 471 [1908].

Zerlegung des ozonsauren Kaliums durch Wasser oder verdünnte Säure sich abspaltende Sauerstoff keine stärker oxydierenden Eigenschaften. WederausangesäuerternochausneutralerJodkaliumlösung wird mehr Jod in Freiheit gesetzt, als den Spuren Wasserstoffhyperoxyd entspricht, die, wie schon erwähnt, bei der Zersetzung auch des frisch dargestellten ozonsauren Kaliums fast immer entstehen.

Es konnte ferner bereits früher gezeigt werden, daß ozonsaures Kalium beim Lagern zum erheblichen Teil in Kaliumtetroxyd übergeht. Ozonsaures Kalium, welches seine Farbe verloren hat, was bei guten Präparaten erst nach einer Reihe von Stunden der Fall ist, liefert bei der Zersetzung durch Wasser oder Säure nunmehr gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd in angenähert äquimolekularem, d. h. in demselben Verhältnis wie Kaliumtetroxyd.

Dieser allmählich fortschreitenden Umwandlung in das Tetroxyd ist es zweifellos zuzuschreiben, wenn bei den hier beschriebenen Versuchen das ozonsaure Kalium meist auch schon unmittelbar nach seiner Darstellung geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd liefert, denn die Darstellung guter Präparate des ozonsauren Kalis erfordert immerhin eine nicht unerhebliche Zeit.

Neben dieser Umwandlung in Tetroxyd erfährt das ozonsaure Kalium beim Lagern noch eine andere freiwillige Zersetzung, indem es nämlich den aufgenommenen Sauerstoff einfach wieder abgibt unter Rückverwandlung in Hydroxyd.

Diese beim ozonsauren Kalium erhaltenen Resultate wurden bestätigt und befestigt durch eine neuerdings nach gleichen Methoden durchgeführte Untersuchung des ozonsauren Rubidiums und Caesiums, deren Entstehung bei der Einwirkung von Ozon auf die entsprechenden Hydroxyde bereits von A. v. Baeyer und von W. Manchot und Kampschulte beobachtet worden war.

Die Färbungen des ozonsauren Rubidiums und Caesiums sind noch gesättigter als die der Kaliumverbindung; ihre Farbe ist am ehesten der der frisch gefällten Antimonsulfide zu vergleichen.

Die gewonnenen Präparate enthielten beim Rubidiumhydroxyd im Maximum 4.9 % seines Gewichtes an Sauerstoff, der dem Ozon entnommen war (Versuch 1), beim Caesiumhydroxyd 2.2 % (Versuch 11). Aus Kaliumhydroxyd waren früher Präparate gewonnen worden, die 8% fixierten Sauerstoff enthielten.

Das ozonsaure Rubidium und Caesium geben dieselben charakteristischen Reaktionen wie die Kaliumverbindung. Werden sie unmittelbar nach ihrer Darstellung in Wasser oder Säure gelöst, so wird fast der ganze bei der Ozonisierung gebundene Sauerstoff

als Sauerstoffgas frei, und es entsteht nur sehr wenig Wasserstoffhyperoxyd (Versuch 1, 2 und 3). Durch Lagern entfärbte Präparate liefern dagegen bei der gleichen Behandlung Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd annähernd in dem Verhältnis, wie sie bei der Zersetzung der entsprechenden Tetroxyde entstehen müßten (Versuch 13, 14 und 15)¹⁾. Wie ozonsaures Kalium zersetzen sich andererseits die Rubidium- und Caesiumverbindung auch in der Weise, daß sie einen Teil des aufgenommenen Sauerstoffs einfach wieder abgeben.

Die letztere Reaktion überwiegt bei weitem, wenn es sich um Präparate handelt, die aus nicht hinreichend entwässerten Alkalihydroxyden dargestellt sind. Durch größeren Wassergehalt der verwendeten Alkalihydroxyde wird überhaupt, worauf schon Manchot und Kampschulte hingewiesen haben, der Verlauf der Ozonisierung und die Beständigkeit der ozonsauren Salze ungünstig beeinflusst und zwar wirkt der gleiche prozentische Wassergehalt beim Rubidium- und Caesiumhydroxyd, entsprechend deren höheren Molekulargewichten, noch schädlicher als beim Kaliumhydroxyd. Hydroxyde namentlich des Rubidiums und Caesiums, die nicht bis zu einem gewissen Grade entwässert sind, entfärben sich, wenn sie aus der ozonhaltigen Atmosphäre gebracht werden, sehr rasch. Andererseits kann die Entfärbung bezw. Zersetzung auch sauerstoffreicher Präparate durch Aufbewahren derselben bei tieferer Temperatur verzögert werden. Im Eisschrank behalten gute Präparate zumal der Caesiumverbindung viele Tage hindurch ihre intensive Färbung.

Es zeigte sich, daß, je langsamer die Entfärbung verläuft, ein relativ um so beträchtlicher Teil der ozonsauren Alkalien in Alkalitetroxyde sich verwandelt. Ozonisiert man ozonsaures Kalium, nachdem es seine Farbe verloren hat, von neuem und wiederholt dies einige Male, so erhält man, namentlich wenn man die Entfärbung der Präparate bei tieferer Temperatur hat vor sich gehen lassen, Substanzen, die bis etwa 10% Kaliumtetroxyd enthalten (Versuch 18), ein Gehalt, der in den früheren Versuchen bei weitem nicht erreicht worden war. Daß nicht an Tetroxyd noch reichere Präparate erhalten werden konnten, liegt offenbar daran, daß, wie schon erwähnt, das Ozon nur auf die Oberfläche des Alkalis einzuwirken, nicht aber die einzelnen Partikel zu durchdringen vermag.

Es wurde weiter untersucht, ob auch Salze der Alkalimetalle, insbesondere solche mit schwachen Säuren, imstande sind, mit Ozon

¹⁾ Die Gründe, weshalb das von der Theorie geforderte Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoffhyperoxyd wie 1:1 im Experiment nie ganz exakt erhalten wird, habe ich in der früheren Publikation bereits auseinandergesetzt.

unter Bildung sauerstoffreicherer gefärbter Verbindungen zu reagieren. Ein positives Resultat wurde mit Caesiumcarbonat erhalten, welches durch gelindes Glühen gut entwässert worden war. Wurde es der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, so nahm es alsbald eine gelbrote Farbe an, die nach Abstellen des Ozonstroms rasch wieder verschwand. Um sicher zu sein, daß diese Färbung nicht etwa auf einen Gehalt des Carbonats an Caesiumhydroxyd bezw. -oxyd zurückzuführen sei, das beim Erhitzen des Carbonats sich gebildet haben konnte, war das Caesiumcarbonat vor der Ozonisierung längere Zeit mit Kohlendioxyd behandelt worden.

Versucht man auf Grund der hier geschilderten Eigenschaften der ozonsauren Alkalien sich eine Vorstellung davon zu machen, in welche Klasse von Verbindungen sie einzureihen seien, so muß ohne Zweifel die Analogie ihrer Bildungs- und Zersetzungsreaktionen mit denen der Alkalitetroxyde, besonders des am besten untersuchten Kaliumtetroxydes, auffallen, in welches speziell das ozonsaure Kalium ja auch freiwillig sich zu verwandeln vermag.

Wie das Kaliumtetroxyd aus dem Dioxyd durch weitere Sauerstoffaufnahme entsteht, so das ozonsaure Kalium aus dem Hydroxyd. Bezüglich dieses sekundär aufgenommenen Sauerstoffs zeigt nun das Kaliumtetroxyd wie das ozonsaure Kalium bezw. die analogen Rubidium- und Caesiumverbindungen das gleiche, sehr charakteristische und bei keiner andern Sauerstoffverbindung eines Metalls sich wiederfindende Verhalten: dieser Sauerstoff wird nämlich beim Lösen der Substanzen in Wasser wieder abgespalten, und zwar als indifferentes, Jodwasserstoff nicht oxydierendes Sauerstoffgas.

Die Frage nach der Natur der ozonsauren Alkalien erscheint hiernach eng verknüpft mit derjenigen der Alkalitetroxyde, speziell des am besten untersuchten Kaliumtetroxyds.

Was die Konstitution des Kaliumtetroxyds betrifft, so ist in demselben nach allgemeiner Annahme dem Kalium keine höhere Wertigkeit zuzuschreiben, ebensowenig wie im Kaliumtrijodid resp. überhaupt den Alkalimetallen in ihren Tri- und Pentahalogeniden. Auch eine kettenförmige Bindung der Sauerstoffatome im Tetroxyd ist nicht anzunehmen wegen seiner großen Beständigkeit auch bei erhöhter Temperatur.

Das Kaliumtetroxyd, bezw. die Alkalitetroxyde und ebenso die Alkalipolyhalogenide und Polysulfide müssen vielmehr nach dem Vorgang A. Werners¹⁾ als Verbindungen höherer Ordnung

¹⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 121—122.

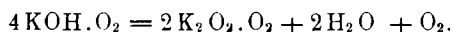
oder, wie man früher sagte, Molekülverbindungen aufgefaßt werden. An Stelle der von Werner für die Tetroxyde gebrauchten Formel $R_2O.O_3$ möchte ich allerdings die Formulierung $R_2O_2.O_2$, für das Kaliumtetroxyd also $K_2O_2.O_2$ setzen. Durch diese Formel soll zum Ausdruck gebracht werden, daß das Tetroxyd ein Anlagerungsprodukt eines Moleküls Sauerstoff an ein Molekül Kaliumdioxyd ist. Die Konstitution des Kaliumdioxyds, K_2O_2 , als eines Wasserstoffhyperoxyd liefernden Dioxyds, entspricht zweifellos der Formel $K-O-O-K$, so daß $K-O-O-K.O_2$ als aufgelöste Formel für das Tetroxyd sich ergibt. Diese Formulierung scheint insbesondere geeignet, die verschiedenen Funktionen der beiden O_2 -Gruppen im Tetroxyd anschaulich zu machen.

Die durch Hauptvalenzen an die beiden Kaliumatome gebundene zweiwertige $-O-O-$ -Gruppe geht bei der Zersetzung durch Wasser wie bei den analog konstituierten Dioxyden in Wasserstoffhyperoxyd über; die durch Nebenvalenzen gebundene O_2 -Gruppe wird dagegen als molekularer Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

In ganz ähnlicher Weise wie das Kaliumtetroxyd muß nun, wie ich glaube, auch das ozonsaure Kalium als eine Verbindung höherer Ordnung angesehen werden, und zwar als eine Verbindung, in der ein Sauerstoffmolekül durch Nebenvalenzen mit einem oder zwei Molekülen Kaliumhydroxyd vereinigt ist. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln $KOH.O_3$ und $(KOH)_2.O_2$ dürfte die letztere den Vorzug verdienen; in beiden kommt die Analogie zum Ausdruck, die zwischen dem ozonsauren Kali und Kaliumtetroxyd insofern besteht, als beide Verbindungen bei der Zersetzung durch Wasser in gleicher Weise indifferenten Sauerstoff abspalten, eine Reaktion, welche, wie schon erwähnt, diese und die ihnen entsprechenden Verbindungen der übrigen Alkalimetalle von allen anderen Sauerstoffverbindungen unterscheidet.

Der vorgeschlagenen Formel entsprechend könnte man in rationaler Weise die ozonsauren Alkalien etwa als Oxyhydroxyde, die Kaliumverbindung also als Oxykaliumhydroxyd bezeichnen.

Was den Übergang des ozonsauren Kaliums in Kaliumtetroxyd anbelangt, so ist derselbe wohl zurückzuführen auf eine oxydierende Wirkung der O_2 -Gruppen eines Teiles des ozonsauren Kalis auf die KOH -Gruppen benachbarter Moleküle, etwa entsprechend den Gleichungen: $3(KOH)_2.O_2 = 2K_2O_2.O_2 + 2KOH + 2H_2O$ oder

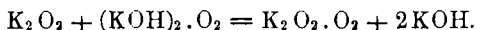


Daß Alkalihydroxyde durch gasförmigen gewöhnlichen Sauerstoff unter Umständen in Alkaliperoxyde übergeführt werden können, ist durch die Arbeiten Franz Fischers bewiesen¹⁾.

Man könnte sich auch eine nach der Gleichung:



verlaufende intramolekulare Oxydation des ozonsauren Kaliums vorstellen, indem dann das zunächst entstehende Kaliumdioxyd sekundär mit noch vorhandenem ozonsauren Kalium unter Bildung von Kaliumtetroxyd und Hydroxyd reagiert:



Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Erklärung der Tatsache, daß durch Einwirkung des stark oxydierend wirkenden Ozons auf ein Alkali eine trotz des hohen Sauerstoffgehalts nur schwach oxydierend wirkende Verbindung hervorgeht.

Wenn man nicht die Bildung eines stärker oxydierend wirkenden Anlagerungsproduktes des Ozons an die Alkalihydroxyde annehmen will, die derjenigen der sogenannten ozonsauren Salze vorausgeht, kann man sich folgende Vorstellung machen.

Ozon wird, wie schon Soret feststellte, wie durch viele andere Stoffe, so auch durch festes Kaliumhydroxyd in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Nur unter bestimmten Bedingungen wird Ozon, und auch dann nur ein kleiner Teil, von dem Alkali unter Bildung des ozonsauren Salzes gebunden.

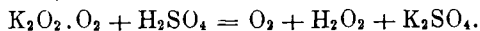
Es wäre sehr wohl möglich, daß der beim Zerfall des Ozons entstehende molekulare Sauerstoff gewissermaßen in statu nascendi die Fähigkeit besitzt, mit dem Alkali zu reagieren, eine Fähigkeit, die dem gewöhnlichen gasförmigen Sauerstoff fehlt.

Faßt man, wie hier geschehen, die Alkalitetroxyde und die sogenannten ozonsauren Alkalien als Verbindungen höherer Ordnung auf, so muß man nunmehr 4 Gruppen von Sauerstoffverbindungen der Metalle unterscheiden:

1. die gewöhnlichen salzbildenden Oxyde,
2. die Oxyde vom Typus des Mangansuperoxyds, die mit Salzsäure Chlor entwickeln,
3. die Oxyde vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds, die beim Behandeln mit Säuren in dieses übergehen,
4. die zu den Verbindungen höherer Ordnung zu zählenden Oxyde, welche wie die Alkalitetroxyde und die sogenannten ozonsauren Alkalien beim Behandeln mit Säure indifferenten Sauerstoff.

¹⁾ Franz Fischer und Ploetze, Z. a. Ch. **75**, 30 [1912].

abspalten. Daneben entstehen aus den ozonsauren Alkalien gewöhnliche Alkalisalze, aus den Tetroxyden gewöhnliche Alkalisalze und Wasserstoffhydroxyd:



Die Färbung, die Caesiumcarbonat im Ozonstrom annimmt, deutet auf die Existenz einer Verbindung $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{O}_2$ hin.

Eine Sauerstoffverbindung, allerdings viel komplizierterer Struktur, die vielleicht auch zu dieser Körperklasse zu zählen wäre, ist das Oxyhämoglobin, das hinsichtlich seines locker gebundenen Sauerstoffs ein an das der letztgenannten Oxyde erinnerndes Verhalten zeigt.

Experimentelles.

Für die folgenden Versuche wurden die käuflichen Hydroxyde des Rubidiums und Caesiums durch Schmelzen im Nickeltiegel entwässert, die Schmelzen in einen hohen, vorher gut getrockneten Eisenmörser gegossen und darin möglichst fein gepulvert. Der Mörser war vermittle einer Gummikappe verschließbar, durch welche das Pistill und ein Gaszuleitungsrohr ging. Vermittels des letzteren wurde während aller Operationen ein rascher Strom sorgfältig getrockneten, kohlenstofffreien Sauerstoffs geleitet und dadurch der Zutritt der Luftfeuchtigkeit so gut wie ausgeschlossen¹⁾.

Die gepulverten Hydroxyde wurden in dem früher beschriebenen Apparat unter den gleichen Umständen wie früher der Einwirkung des Ozons ausgesetzt. Auch die früher angewandten Analysenmethoden wurden beibehalten.

Versuch 1. 1.021 g Rubidiumhydroxyd wurden etwa 80 Minuten lang ozonisiert (das für diese und die folgenden Versuche dienende Gas enthielt 6—8% Ozon), wobei sie 48 mg an Gewicht zunahmen. Bei der alsbald vorgenommenen Zersetzung mit Wasser wurden erhalten 35.8 ccm O (19°, 751 mm) = 46.5 mg O und 1.1 mg H₂O, von dessen Sauerstoff die Hälfte dem Ozon entstammte. Von den bei der Ozonisierung aufgenommenen 48.5 mg Sauerstoff wurden bei der Zersetzung also 47 mg wiedergefunden. Das molekulare Verhältnis des bei der Zersetzung der Substanz entstandenen Wasserstoffhydroxyds zu gasförmig abgegebenem Sauerstoff ist 1 : 44.

Versuch 2. Angewendet 1.658 g RbOH; Gewichtszunahme bei der Ozonisierung 30 mg. Beim alsbald vorgenommenen Zersetzen entstanden 22.7 ccm O (18°, 758 mm) = 29.6 mg O und kein H₂O₂. Differenz zwischen Gewichts- und volumetrischer Bestimmung 0.4 mg.

¹⁾ Die erhaltenen Pulver der Hydroxyde zeigten eine hellgraue Farbe; ein Gehalt an Eisen oder Nickel war in ihnen indessen nicht nachzuweisen.

Versuch 3. Angewendet 3.002 g CsOH; Gewichtszunahme bei der Ozonisierung 26 mg. Bei der Zerlegung der Substanz durch Wasser entstanden 20 ccm O (21°, 763 mm) = 26.0 mg O und 0.8 mg H₂O₂. Molekularverhältnis von H₂O₂ : O = 1 : 37.

Versuch 4. Angewendet 1.546 g KOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 42 mg. Die erhaltene Substanz wurde aus dem Ozonisierungsgefäß geschüttet, gepulvert, gemischt und auf zwei Wägegläschen verteilt. Der Inhalt des einen im Gewicht von 0.737 g wurde langsam in verdünnte eiskalte Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung entfärbte 0.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganat. Der Inhalt des zweiten Gläschens, 0.753 g, wurde in eiskalte, mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung gebracht und die Lösung mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat bis zur Entfärbung versetzt, wobei 0.3 ccm des letzteren verbraucht wurden.

Versuch 5. Angewendet 2.189 g KOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 41 mg. Weitere Behandlung wie Versuch 4. Die Lösung von 1.102 g Substanz entfärbte 0.45 ccm $\frac{1}{10}$ -Permanganat; 1.039 g wurden in neutrale Jodkaliumlösung eingetragen und die Lösung nach dem Ansäuern mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat bis zur Entfärbung titriert. Es wurden 0.3 ccm des letzteren verbraucht.

Versuch 6. Angewendet 1.262 g RbOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 43 mg. Das Präparat wurde möglichst rasch und vollständig aus dem Apparat geschüttet, gut durchgemischt und auf zwei Wägegläschen verteilt. Der Inhalt des einen im Gewichte von 0.450 g wurde sofort sehr langsam in Wasser eingetragen und die Menge des entstandenen H₂O₂ festgestellt, die 0.85 mg betrug; der andere Teil der Substanz, 0.420 g, blieb 4 Tage im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach Verlauf welcher Zeit er seine Farbe verloren hatte, und wurde dann ebenfalls vorsichtig in Wasser gelöst. Die Lösung enthielt 1.53 mg H₂O₂. Die Menge der Wasserstoffhyperoxyd liefernden Substanz hatte sich in 4 Tagen etwa verdoppelt.

Versuch 7. Angewandt 1.111 g RbOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 43 mg. Weitere Ausführung wie Versuch 6. 0.560 g Substanz ergaben sofort nach der Darstellung 1.1 mg H₂O₂, d. h. 0.2 % H₂O₂; 0.438 g, nachdem sie beim Stehen im Eisschrank nach 6 Tagen ihre Farbe verloren hatten, 3.7 mg H₂O₂, d. h. 0.83 % H₂O₂.

Versuch 8. Angewandt 1.933 g RbOH, Gewichtszunahme beim Ozonisieren 62 mg. Weitere Ausführung wie Versuch 6. 0.941 g gaben sofort nach der Darstellung 1.7 mg, d. h. 0.18 % H₂O₂; 0.919 g, nachdem sie 8 Tage im Eisschrank verweilt hatten, 5 mg, d. h. 0.54 % H₂O₂.

Versuch 9. Angewandt 2.570 g CsOH, Gewichtszunahme beim Ozonisieren 31 mg. 1.169 g ergaben sofort nach der Darstellung 0.5 mg, d. h. 0.04 % H₂O₂; 1.229 g, nachdem sie 5 Tage im Eisschrank gelagert hatten, 4.1 mg, d. h. 0.3 % H₂O₂.

Versuch 10. Angewandt 1.916 g CsOH, Gewichtszunahme 16 mg. 0.919 g sofort 0.5 mg, d. h. 0.05 % H₂O₂; 0.764 g nach 6-tägigem Stehen im Eisschrank 1.3 mg, d. h. 0.18 % H₂O₂.

Versuch 11. Angewandt 1.165 g CsOH, Gewichtszunahme 27 mg. 0.642 g sofort 1.1 mg, d. h. 0.17 % H_2O_2 ; 0.478 g, nachdem sie sich nach 14-tägigem Verweilen im Eisschrank entfärbt hatten, 3.6 mg, d. h. 0.75 % H_2O_2 .

Versuch 12. Angewandt 1.557 g CsOH, Gewichtszunahme 22 mg. 0.756 g sofort 0.7 mg, d. h. 0.1 % H_2O_2 ; 0.751 g nach 10-tägigem Stehen im Eisschrank 4 mg, d. h. 0.5 % H_2O_2 .

Versuch 13. Angewandt 2.372 g RbOH, Gewichtszunahme 67 mg. Die Substanz verblieb in dem mittels eines Hahnes geöffneten, vor Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure aber gesicherten Apparat. Nach 3 Tagen wurde, nachdem die Substanz ihre intensive Farbe verloren hatte, der Apparat von neuem mit Sauerstoff gefüllt und gewogen und dadurch festgestellt, daß die Substanz 52 mg des aufgenommenen Sauerstoffs wieder abgegeben hatte. Die Substanz wurde, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, im Apparat zersetzt und dabei 8 ccm O (22° , 751 mm) = 10.1 mg O und 7.1 mg H_2O_2 erhalten. Das molekulare Verhältnis von H_2O_2 zu gasförmig abgegebenem Sauerstoff wie 1 : 1.5.

Versuch 14. Angewandt 1.909 g CsOH, Gewichtszunahme 23 mg. Nachdem die Substanz nach 4 Tagen ihre Farbe eingebüßt und dabei 10 mg an Gewicht verloren hatte, wurde sie zersetzt. Erhalten wurden 6.6 ccm O, (20° , 751 mm) = 8.4 mg O und 6.6 mg H_2O_2 . Molekularverhältnis H_2O_2 zu O = 1 : 1.3.

Versuch 15. Angewandt 1.671 g CsOH, Gewichtszunahme 20 mg. Das Präparat wurde nach 6 Tagen zersetzt und dabei 5.8 ccm O (17° , 746 mm) = 7.5 mg O und 6.6 mg H_2O_2 erhalten. $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O} = 1 : 1.2$.

Versuch 16. 1.142 g KOH wurden ozonisiert, wobei sie 38 mg an Gewicht zunahm. Die Substanz blieb in dem Absorptionsrohr bei 0° sich selbst überlassen, bis sie ihre Farbe eingebüßt hatte, was mit einem Gewichtsverlust von 15 mg verknüpft war. Als die Substanz dann von neuem ozonisiert wurde, nahm sie wieder um 31 mg zu, verlor hiervon aber beim darauffolgenden Ausbleichen der Farbe 19 mg. Das so erhaltene Präparat wurde noch zweimal ozonisiert und blieb darauf jedesmal bis zur Entfärbung sich selbst überlassen. Die Gewichtszunahmen betrugen dabei 37.5 bzw. 31.5 mg, die Gewichtsverluste 33 mg und 31.5 mg. Die Substanz wurde schließlich möglichst vollständig aus dem Apparat genommen und durch Wasser zersetzt in einem Apparate, der, ähnlich dem früher beschriebenen, es gestattete, die Zersetzung langsam vor sich gehen zu lassen und den entwickelten Sauerstoff zu messen. Es wurden 15 ccm O (20° , 754 mm) = 19.3 mg O und 15.4 mg H_2O_2 erhalten. $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O} = 1 : 1.3$.

Versuch 17. 1.644 g KOH wurden fünfmal ozonisiert und nach jedem Ozonisieren bis zum Ausbleichen der Farbe im Eisschrank sich selbst überlassen. Von der erhaltenen Substanz wurden 1.502 g zersetzt und dabei 15 ccm O (22° , 762 mm) = 19.3 mg O und 16.1 mg H_2O_2 erhalten. $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O} = 1 : 1.28$. Gehalt des Präparates an $\text{K}_2\text{O}_4 = 5\%$.

Versuch 18. 1.503 g KOH wurden sechsmal ozonisiert und nach jedemmaligem Ozonisieren bis zum Ausbleichen der Farbe im Eisschrank belassen. Von der schließlich erhaltenen Substanz wurden 1.437 g zersetzt und dabei

28.4 ccm O (24°, 756 mm) = 35.8 mg O und 31.1 mg H₂O₂ erhalten. H₂O₂:O₂ = 1:1.25.

Der Gehalt der Substanz an K₂O₄ betrug etwa 10 %.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich nach einander von Hrn. Dr. A. Vockerodt und von Hrn. Dr. L. Lock unterstützt worden. Beiden Herren sage ich für die vortreffliche, mir geleistete Hilfe auch an dieser Stelle besten Dank.

181. Wilhelm Traube und Alice Goodson: Über die elektrolytische Darstellung von Chromoxydul-Salzen aus Chromoxyd-Salzen und über einige neue Salze des zwei- wertigen Chroms.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

Die elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen zum Zwecke der Gewinnung von metallischem Chrom ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen¹⁾; über die Darstellung von Salzen des zweiwertigen Chroms aus denen des dreiwertigen auf elektrolytischem Wege liegt in der Literatur nur eine einzige Mitteilung, nämlich eine Patentschrift der Firma Boehringer & Söhne²⁾ vor. In dieser wird angegeben, daß bei der Elektrolyse konzentrierter, sehr stark saurer Chromoxydsulfat-Lösungen Reduktion zu Chromoxydul-sulfat eintritt, das sich nach einiger Zeit krystallinisch ausscheidet. Nähere Angaben über die Stromausbeute, sowie über den Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf den Reduktionsprozeß finden sich in der Patentschrift jedoch nicht.

Wir berichten nachstehend über eine Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um die Abhängigkeit des Verlaufes der elektrolytischen Reduktion der Chromoxydsalze zu Oxydulsalzen von einigen der in Betracht kommenden Faktoren zu studieren.

Wir wählten hierbei die Versuchsbedingungen von vornherein so, daß nicht, wie bei dem Verfahren der Boehringerschen Patentschrift, feste Chromoxydulsalze sich ausscheiden konnten, sondern daß nur Lösungen solcher Salze, vor allem des Sulfats und Chlo-

¹⁾ K. Neumann, Z. El. Ch. 7, 656; Carveth u. Mott, Journ. of phys. chem. 9, 231 [1905] u. a.

²⁾ D. R.-P. 115464 [1899].