

# Über Analyse und Herstellung von Natriumsuperoxyd.



Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich

zur Erlangung der  
**Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften**

genehmigte

**Promotionsarbeit**

vorgelegt von

**Emil Furrer, Dipl. Ing.-Chem.**  
aus Zürich.

Referent: Herr Prof. Dr. E. Bosshard.

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell.

246



ZÜRICH □ 1920.  
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.  
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

**MEINEN LIEBEN ELTERN  
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.**

Leer - Vide - Empty

Diese Arbeit wurde im technisch-chemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in den Jahren 1918/20 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

**Herrn Prof. Dr. E. Bosshard,**

spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das rege Interesse und die Ratschläge, die er meiner Arbeit jederzeit zuteil werden ließ.

Leer - Vide - Empty

## Einleitung.

---

Der wachsende Verbrauch an Natriumsuperoxyd in der Technik hat auch die Frage nach einer exakten und einfachen Methode zu seiner Gehaltsbestimmung mit sich gebracht. Für die Bleicherei und zur Herstellung von Persalzen hat nur der mit Energie beladene sog. „aktive“ Sauerstoff ein Interesse; für den Fabrikanten und als Quelle von gasförmigem Sauerstoff, der zur Regenerierung\*) von verdorbener, kohlensäurehaltiger Luft in geschlossenen Räumen gebraucht wird (wie z. B. in Unterseebooten, Taucherhelmen und für Rettungsapparate), kommt die Gesamtheit des über die Natriumoxydstufe enthaltenen Sauerstoffes in Betracht. Daher wird der Fabrikant natürlich denjenigen Sauerstoffbestimmungsmethoden den Vorzug geben, die den ganzen Sauerstoffgehalt bestimmen, während für den Bleicher nur die Wasserstoffsperoxydstufe im Natriumsuperoxyd von Bedeutung ist. Diesem Umstand war daher in den Analysenmethoden besondere Bedeutung beizulegen.

In einem weiteren Abschnitt wurde die Herstellung von Natriumsuperoxyd, sowie der Einfluß der Atmosphärien untersucht.

---

\*) Die Niagara Electrical Chemical Co. bringt unter dem Namen Oxon zu diesem Zwecke ein Natriumsuperoxyd in den Handel.

Leer - Vide - Empty



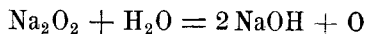
# Allgemeiner Teil.

## I. Analyse von Natriumsuperoxyd.

Die quantitative Bestimmung des Natriumsuperoxydes bietet einige Schwierigkeit. Wird nämlich festes Natriumsuperoxyd mit Wasser in Berührung gebracht, so färbt es sich tief orange und entwickelt unter starker Erwärmung lebhaft freien Sauerstoff.

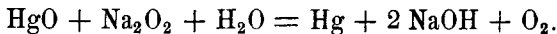
### Gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung.

Archbutt<sup>1)</sup> ist deshalb bei seiner Sauerstoffbestimmungsmethode darauf ausgegangen, diesen Fehler zu vermeiden und hat den Sauerstoff gasvolumetrisch gemessen. Er verwendete dazu das Lunge'sche Nitrometer mit Anhängefläschchen und stellte fest, daß man mit Wasser allein das Natriumsuperoxyd nicht vollständig zersetzen könne, wohl aber, wenn eine Spur Kobaltnitrat die Sauerstoffabgabe katalytisch befördere. Er fand, daß dann die Reaktion



quantitativ verlaufe.

Wesentlich auf dem gleichen Prinzip beruht die gasvolumetrische Bestimmungsmethode von Wolfrum.<sup>2)</sup> Dieser vermischte eine abgewogene Probe von Natriumsuperoxyd mit der vierfachen Menge an Quecksilberoxyd und bewirkte durch Wasser die Zersetzung in dem Entwicklungsgefäß eines Wagner'schen Azotometers. Bei diesem Vorgang entsteht jedoch die doppelte Menge Sauerstoff, als im Natriumsuperoxyd enthalten ist:



<sup>1)</sup> Analyst. 20, 3 (1895).

<sup>2)</sup> Dissertation, Erlangen (1896).

Großmann<sup>3)</sup> hat im Jahre 1905 die Sauerstoffbestimmungsmethode nach Archbutt einer Prüfung unterzogen und als wesentliche Verbesserung die Zersetzung von Natriumsuperoxyd mit verdünnter Säure anstatt Wasser und 3 Tropfen Kobaltnitratlösung empfohlen. Dabei wird natürlich das Karbonat, das in jedem käuflichen Natriumsuperoxyd in geringen Mengen vorhanden ist, auch zersetzt und die Kohlensäure mitgemessen. Ein Beschmutzen der Gefäßwände durch Kobaltsuperoxyd wird durch die Schwefelsäure vermieden.

Herbig<sup>4)</sup> weist als erster darauf hin, daß bei der gasvolumetrischen Methode in manchen Fällen schlecht übereinstimmende Resultate erhalten würden, und daß die erhaltenen Sauerstoffmengen oft über 100%, z. B. bis 114%, Superoxyd anstiegen. Als erste Fehlerquelle erwähnt er, daß bei der Zersetzung in saurem Medium die Kohlensäure mitgemessen werde. In zweiter Linie enthalte fast jedes technische Natriumsuperoxyd kleine Mengen von metallischem Natrium eingeschlossen, das bei der Zersetzung mit Wasser eine äquivalente Menge Wasserstoff entwickle. Ferner enthielten gewisse Natriumsuperoxydpräparate schwarze Körner, die sich bei einer Untersuchung als Natriumferrat herausstellten. Durch Absieben entfernte er bei einem Produkte das eisensaure Natrium und damit auch gleichzeitig das metallische Natrium; aber trotzdem erhielt er bei der gasvolumetrischen Bestimmung mehrere Resultate mit 112% an Natriumsuperoxyd. Herbig zieht deshalb zur Erklärung die Annahme der Gegenwart von höheren Oxyden des Natriums heran. Er schreibt: „Diese Beobachtungen bei der gasvolumetrischen Analyse des Natriumsuperoxydes lassen die so überaus einfache, schnell durchführbare, elegante Methode für das Natriumsuperoxyd nicht anwendbar erscheinen, da für den Bleicher nur der Gehalt an Superoxyd von der Verbindung  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , nicht der an höheren Oxydationsstufen in Betracht kommt.“

Milbauer<sup>5)</sup> und Dimmer wollen durch Anwendung von Kupfersulfat an Stelle von Kobaltnitrat die Archbutt-Großmann'sche Sauer-

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. 29, p. 137 (1905).

<sup>4)</sup> Färberzeitung (1912), p. 193.

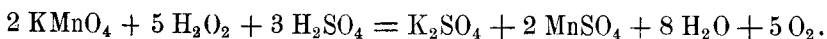
<sup>5)</sup> J. pr. 98, 1 (1918).

stoffbestimmungsmethode sowohl verbilligen als damit wesentlich besser übereinstimmende Resultate erzielen. Sie arbeiten mit geringen Mengen Kupfersulfat in alkalischer Lösung und setzen daher die Kohlensäure nicht in Freiheit.

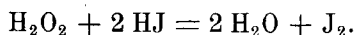
### Sauerstoffbestimmung durch Titration.

Einen andern Weg beschreiten alle Titrationsverfahren zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Natrium-superoxyd. Es wird dabei das Superoxyd durch ein wässriges Agens in Wasserstoffs-superoxyd oder dessen Derivate verwandelt und diese entweder mittelst Kaliumpermanganat oder auf jodometrischem Wege gemessen.

Wasserstoffs-superoxyd setzt sich mit Permanganat nach folgender Gleichung um:



In neutraler oder schwach saurer Lösung oxydiert Wasserstoffs-superoxyd Jodwasserstoffsäure und das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titriert.



Alle Autoren, die sich mit diesen Verfahren beschäftigt haben, stimmen darin überein, daß die Resultate viel, (meist 6—11%), niedriger ausfallen, als nach der gasvolumetrischen Methode.

Archbutt,<sup>6)</sup> Wolfrum,<sup>7)</sup> Rupp,<sup>8)</sup> Großmann,<sup>9)</sup> Laseker,<sup>10)</sup> Niemeyer,<sup>11)</sup> Herbig<sup>12)</sup> fanden, daß bei der Titration des Natrium-superoxydes gewisse Vorsichtsmaßregeln getroffen werden müssen, damit die Resultate wenigstens unter sich übereinstimmend ausfallen.

---

<sup>6)</sup> Analyst. 20, 3 (1895).

<sup>7)</sup> Dissertation, Erlangen (1896).

<sup>8)</sup> Arch. d. Pharm. 240, p. 437—49 (1902).

<sup>9)</sup> Chem. Ztg. 29, p. 137 (1905).

<sup>10)</sup> Österr. Chem. Ztg. (1906), p. 164.

<sup>11)</sup> Chem. Ztg. 31, p. 1257 (1907).

<sup>12)</sup> Färberzeitung 1912, p. 193.

Rupp<sup>8)</sup> übergießt die gewogene Natriumsuperoxydprobe mit gesättigter Barytlaug und bestimmt das entstandene Bariumsuperoxydhydrat auf jodometrischem Wege.

Großmann<sup>9)</sup> verdünnt das Natriumsuperoxyd mit der 50-fachen Menge von scharf getrocknetem Kochsalz und trägt dieses Gemisch unter gutem Umrühren in eine Kältemischung von  $-15^{\circ}\text{C}$ . Das Gemisch überläßt er sich selbst, bis es Zimmertemperatur angenommen hat, säuert an und titriert das entstandene Wasserstoffsperoxyd mit Permanganatlösung.

Außerdem hat Großmann bei der Anwendung der Rupp'schen Methode beim Übergießen mit gesättigter Barytlaug nachgewiesen, daß ein Teil des Sauerstoffes im Natriumsuperoxyd in molekularer Form entweicht und schlägt deshalb vor, daß das Übergießen im Anhängeläschen eines Lunge'schen Nitrometers auszuführen sei, damit dieser Sauerstoff gemessen werden kann, und erst nachher die Titration auszuführen. Die Differenz schreibt er, sowie Rupp,<sup>13)</sup> dem Vorhandensein höherer Oxyde im Natriumsuperoxyd zu.

Herbig<sup>14)</sup> empfiehlt die direkte Titration mit Permanganat; und zwar kühlt er durch Kunsteis ein Gemisch von 200 ccm Wasser und 200 ccm verdünnter Schwefelsäure auf  $0^{\circ}$  und bringt in diese Kältemischung das abgewogene Natriumsuperoxyd, das sich in einem besonders engen Wägegläschen befindet, so unter das Wasser, daß es möglichst langsam zersetzt wird. Doch hebt er hervor, daß die Resultate je nach der Geschicklichkeit des Eintragens ziemlichen Schwankungen unterworfen sind.

Milbauer<sup>15)</sup> und Dimmer bringen das Natriumsuperoxyd in ein Gemisch von 100 ccm Wasser, 5 g Borsäure und 5 ccm reiner Schwefelsäure, titrieren mit Permanganat und heben den günstigen Einfluß der Borsäure als „negativer Katalysator“ als Grund für die gute Übereinstimmung der Resultate hervor. Sie vermögen aber die Differenz zwischen der gasvolumetrischen Methode und der titrimetrischen Bestimmung, die erheblich kleiner wird, als mit den andern titrimetrischen Verfahren, nicht gänzlich aufzu-

<sup>13)</sup> Chem. Ztg. 29, p. 443 (1905).

<sup>14)</sup> Färberzeitung 1912, p. 193.

<sup>15)</sup> J. pr. 98, p. 1 (1918).

heben. Wie die andern Autoren, neigen sie deshalb auch der Ansicht zu, daß das Natriumsuperoxyd immer noch geringe Mengen eines höheren Oxydes enthalte.

### **Bestimmung der übrigen Bestandteile im Natriumsuperoxyd.**

Für die Wertbestimmung des Natriumsuperoxydes sind die Bestimmung der Gesamtalkalität, sowie der Verunreinigungen Kohlensäure, Wasser, Aluminium und Eisen nur von untergeordneter Bedeutung.

#### **Alkalibestimmung.**

Nach Archbutt<sup>16)</sup> zersetzt man das in Wasser eingetragene Natriumsuperoxyd durch Kochen und titriert nach dem Erkalten das Gesamtalkali unter Verwendung von Methylorange als Indikator mit einer eingestellten Säurelösung.

Die Bestimmung des Gehaltes an Aluminium und Eisen geschieht am besten in einer größeren Einwage nach den gewöhnlichen analytischen Methoden durch Fällen mit Ammoniak. Geringe Mengen an Tonerde sind in jedem Natriumsuperoxyd vorhanden, während der Eisengehalt eines guten Produktes minimal sein soll. Die Kohlensäure bestimmt man vorteilhaft im Anschluß an die gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung, indem man das Kohlendioxyd durch Stehen über Kalilauge aus dem Gasgemisch absorbiert und aus der Volumkontraktion deren Gehalt berechnet.

---

## **II. Darstellung von Natriumsuperoxyd.**

Um über die Entstehung der höheren Oxyde in den technischen Natriumsuperoxydpräparaten Aufschluß zu erhalten, war es unbedingt notwendig, das Natriumsuperoxyd selber darzustellen und dann nach der Oxydation sofort zu analysieren. Wie schon früher erwähnt, gibt die Wertbestimmung nach der gasvolumetrischen und der titrimetrischen Methode bei den technischen Natriumsuperoxyden eine erhebliche Differenz, die ohne die An-

---

<sup>16)</sup> Analyst. 20, p. 3 (1895).

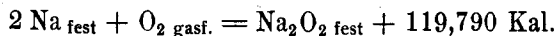
nahme von höheren Oxyden über die Natriumsuperoxydstufe nicht erklärt werden kann.

In der Technik geschieht die Darstellung von hochprozentigem Natriumsuperoxyd ausschließlich durch Oxydation von metallischem Natrium im Luftstrom.

Das Verfahren von Castner<sup>18)</sup> verwendet zur Aufnahme des metallischen Natriums besondere Aluminiumschiffchen. Eine größere Anzahl solcher mit Natrium beschickter Behälter wird in einer Röhre mit einem von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreiten, heißen Luftstrom nach dem Gegenstromprinzip in Berührung gebracht und so der Betrieb der Verbrennung zu einem kontinuierlichen gemacht. Das Rohr wird von außen auf ca. 300° C. erhitzt.

Neuendorf<sup>19)</sup> benutzt zur Oxydation des Natriums einen Ofen, dessen Heizkammern durch absperrbare Kanäle untereinander, nach Art eines Ringofens, in Verbindung stehen. Er verbrennt das in flachen Blechkasten liegende Natrium in den Heizkammern mit einem von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreiten Luftstrom. Wie beim Ringofen und dem Castner'schen Verfahren gelangt das Gegenstromprinzip zur Anwendung. Auf diese Weise wird der Luft der Sauerstoff allmählich und fast quantitativ entzogen, da die zuletzt beschickten Heizkammern zuerst mit der an Sauerstoff ärmsten Luft in Berührung kommen. Durch diese langsame Oxydation steigt die Reaktionswärme nie zu hoch und es findet keine Zersetzung des gebildeten Natriumsuperoxydes statt.

Nach de Forcrand<sup>20)</sup> ist die Wärmetönung bei der Verbrennung von Natrium:



Nach dem gleichen Forscher ist die Bildungswärme von Natriumsuperoxyd aus Natriumoxyd und Sauerstoff hingegen nur 19,390 Kalorien.

<sup>18)</sup> D. R. P. 67 094.

<sup>19)</sup> D. R. P. 95 063.

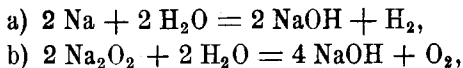
<sup>20)</sup> Compt. rend. 127, p. 515 (1898).

Schon Harcourt <sup>21)</sup> fand, daß bei der Verbrennung von Natrium im Sauerstoff eine wechselnde Menge von Natriumoxyd und Natriumsuperoxyd erhalten wird, und daß man den Körper  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nicht rein darstellen könne.

Holt und Sims <sup>22)</sup> geben an, daß sie bei der raschen Oxydation von größeren Mengen Natrium eine gelbliche Substanz erhielten, die der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}_2$  entsprach. Sie bestimmten jedoch die Zusammensetzung nur nach der gasvolumetrischen Methode und konnten deshalb nicht entscheiden, ob nicht ein Gemenge von allen Oxyden des Natriums, hauptsächlich aber Natriumsuperoxyd, vorlag. Bei der langsamen Verbrennung im Luftstrom wie in reinem Sauerstoff kamen sie nie zu einem 100prozentigen Natriumsuperoxyd, sondern sie fanden, daß ein hochprozentiges Natriumsuperoxyd bei einer Temperatur von 300—350° C. sogar im Sauerstoffstrom etwas an Gewicht verlor.

Wenn man nun der Frage näher geht, wie ein technisches Natriumsuperoxyd nach der gasvolumetrischen Bestimmungsmethode höherprozentig ausfallen kann als nach der titrimetrischen, so kommen hauptsächlich folgende Fälle in Betracht. Das technische Natriumsuperoxyd ist kein Produkt von der festen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , sondern es sind immer noch mehr oder weniger Verunreinigungen darin enthalten.

1. Da das Natriumsuperoxyd durch Oxydation von metallischem Natrium entsteht, so ist es möglich, daß in der lockeren Masse, die bei lokaler Überhitzung zum Schmelzen kommen kann, noch metallisches Natrium eingeschlossen ist. Bei der Zersetzung mit Wasser oder verdünnter Säure entwickeln diese Spuren von Natrium eine äquivalente Menge Wasserstoff, der dann, wenn keine besondere Wasserstoffbestimmung vorgenommen wird, bei der gasvolumetrischen Analyse als Sauerstoff mitgemessen wird. Vergleicht man die Reaktionsgleichungen:



---

<sup>21)</sup> Chem. Soc. Journ. 14, p. 267 (1862).

<sup>22)</sup> J. Chem. Soc. 65, p. 432 (1894).

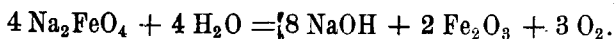
so gibt ein Mol. Natrium ein gleiches Volumen Wasserstoff, wie ein Mol. Natriumsuperoxyd Sauerstoff gibt. Das gleiche Gewicht Natrium entwickelt somit ungefähr das  $3\frac{1}{2}$ fache Volumen an Wasserstoff, wie Natriumsuperoxyd Sauerstoff.

Obwohl bei den heutigen Natriumsuperoxydpräparaten ein Vorkommen von größeren Mengen metallischen Natriums ausgeschlossen ist, so ist doch diese Fehlerquelle nicht aus dem Auge zu lassen, wie Herbig<sup>23)</sup> als erster bei einem Kahlbaum'schen Präparat nachgewiesen hat. Eine Verunreinigung durch Natrium läßt sich leicht daran erkennen, daß solches Natriumsuperoxyd beim Eintragen in Wasser sich unter Feuererscheinung auflöst.

2. Als weitere Fehlerquelle käme der Gehalt an Kohlendioxyd in Frage. Diese gebundene Kohlensäure wird allerdings bei der gasvolumetrischen Bestimmung nur in dem Falle einen Gasüberschuß erzeugen, sofern die Zersetzung mit verdünnten Säuren vorgenommen wird. Da jedoch in jedem Natriumsuperoxyd ein Kohlendioxydgehalt vorhanden ist, so ist es unerlässlich, dieses Kohlendioxyd durch Absorption mit Kalilauge zu entfernen.

3. Am schwersten zu beurteilen ist der Fall, wo der Gasüberschuß zwischen der gasvolumetrischen und titrimetrischen Bestimmung nur Sauerstoff ist. Dieser Sauerstoff wird in der Mehrzahl der Fälle aus den sog. „höheren“ Oxyden des Natriums stammen; in den wenigsten Fällen aus eisensaurem Natrium, das bei einer Verunreinigung durch Eisen während der Oxydation entstehen muß. Herbig<sup>24)</sup> formuliert das eisensaure Natrium als  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ , während es Schramm<sup>25)</sup> als Perferrit von der Formel  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  auffaßt. Beide Autoren beschreiben es als tiefschwarze Verbindung.

Daß bei Gegenwart von eisensaurem Natrium im Natriumsuperoxyd eine Differenz zwischen der gasvolumetrischen und titrimetrischen Sauerstoffbestimmung auftreten muß, ist sofort klar; denn bei der Zersetzung mit Wasser gibt eisensaures Natrium molekularen Sauerstoff ab.



<sup>23)</sup> Färberzeitung 1912, p. 193.

<sup>24)</sup> Färberzeitung 1912, p. 193.

<sup>25)</sup> Chem. Ztg. 43, p. 70 (1919).



Ist jedoch das zu oxydierende Natrium mit Kalium verunreinigt, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei der Oxydation aus dem Kalium Kaliumtetroxyd entsteht, welches in Berührung mit Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff in Kaliumdioxyd übergeht.



De Forcrand<sup>26)</sup> nimmt sogar an, daß die gelbe Farbe bei jedem Natriumsuperoxyd auf die Anwesenheit von Kaliumtetroxyd zurückzuführen sei, was sehr unwahrscheinlich erscheint.

Sind Fremdmetalle hingegen ausgeschlossen, so kann ein Sauerstoffüberschuß einzig von höheren Oxyden des Natriums im Natriumsuperoxyd herrühren. Der Fall, daß Natriumsuperoxyd Sauerstoff okkludiere, wie Palladium Wasserstoff, ist unwahrscheinlich, da ein Natriumtrioxyd bekannt ist. Joannis<sup>27)</sup> hat diese Verbindung durch Einleiten von Sauerstoff auf Natriumoxyd-Ammoniak in flüssigem Ammoniak als schwach roten Körper erhalten, welcher bei der Behandlung mit Wasser Natriumdioxyd und gasförmigen Sauerstoff gibt. Durch direkte Oxydation konnte dieses Natriumtrioxyd bisher nicht rein dargestellt werden.

---

### III. Einwirkung der Atmosphärien auf Natriumsuperoxyd.

---

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Natriumsuperoxyd beim Lagern allmählich an aktivem Sauerstoff verliert. Ein gut verschlossenes Präparat verändert sich nur wenig, während ein Natriumsuperoxyd, das den Atmosphärien ausgesetzt wird, begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, sich infolge der Sauerstoffentwicklung aufbläht und als ein Gemisch von Soda und Natron zurückbleibt.<sup>28)</sup>

---

<sup>26)</sup> Compt. rend. 132, p. 31 (1902).

<sup>27)</sup> Compt. rend. 116, p. 1370 (1893).

<sup>28)</sup> Compt. rend. 132 (1901), p. 35 u. 131.

Schöne<sup>29)</sup> sagt, daß bei der Einwirkung von Wasser auf Natriumsuperoxyd sich dieses gelb färbt; und er deutet diese Gelbfärbung analog dem gelben Kaliumtetroxyd als ein Tetroxyd des Natriums. Er hebt allerdings hervor, daß diese Verbindung weit weniger beständig sei, als die entsprechende des Kaliums, und betrachtet sie deshalb als intermediäre Zersetzungsstufe beim Freiwerden des aktiven Sauerstoffes aus Natriumsuperoxyd.

In welchem Maße sich hierbei das Verhältnis zwischen Natriumdioxyd und den höheren Natriumoxyden verschiebt, das hat er aber beim Natriumsuperoxyd nicht näher untersucht.

Jaubert<sup>30)</sup> fand, daß Natriumsuperoxyd in einer kohlendioxid-freien Atmosphäre langsam, aber quantitativ, in Natriumsuperoxydhydrat übergeht, welches sich nach einiger Zeit in Natronlauge und Sauerstoff zersetzt.

Sind Kohlensäure und Feuchtigkeit zugleich anwesend, wie es bei der atmosphärischen Luft der Fall ist, so ist das Natriumsuperoxyd einer viel schnelleren Zersetzung unterworfen.

Zenghelis und Horsch<sup>31)</sup> nehmen an, daß die Zersetzung beim Natriumsuperoxyd durch Kohlendioxyd aus dem Grunde rascher verläuft, weil als Zwischenstufe die Bildung eines unbeständigen Perkarbonates auftritt, das in Soda, Kohlendioxyd und Sauerstoff zerfällt.

Milbauer und Dimmer<sup>32)</sup> haben ebenfalls den zersetzenden Einfluß von Feuchtigkeit und Kohlensäure beim Natriumsuperoxyd nachgewiesen, aber nur den Gesamtsauerstoffverlust dabei betrachtet.

---

<sup>29)</sup> Lieb. Ann. 193, p. 241 (1878).

<sup>30)</sup> Chem. Ztg. 25, p. 89 (1901).

<sup>31)</sup> Chem. C. 1917, I, p. 63.

<sup>32)</sup> J. pr. 98, p. 1 (1918).

# Experimenteller Teil.

## A. Analyse des Natriumsuperoxydes.

### 1. Gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung.

In erster Linie war die Methode zur Sauerstoffbestimmung nach Archbutt-Großmann<sup>1)</sup> einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. 0,2–0,6 g Natriumsuperoxyd werden nach dieser Methode im Anhängeläschchen eines Lunge'schen Nitrometers mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure und 3 Tropfen gesättigter Kobaltnitratlösung zersetzt und das Volumen des frei gewordenen Sauerstoffes nach Annahme der Zimmertemperatur gemessen.

Dabei gibt 1 g 100prozentiges Natriumsuperoxyd ein Sauerstoffvolumen von 143,39 ccm bei 0° und 760 mm Barometerstand, entsprechend 20,51% aktiven Sauerstoffes im Natriumsuperoxyd.

#### Apparatur:

Um etwaige Fehler durch Verschieben des Gummistopfens im Anhängeläschchen zu vermeiden, wählte ich ein kleines Kölbchen mit eingeschliffenem Tropftrichter mit Hahn und Gasentbindungsrohr, welches mit einer Bunte-Bürette von 110 ccm Fassungsvermögen verbunden war. Um den Temperatenausgleich rascher herbeizuführen, war die Gasbürette mit einem Wassermantel versehen. Sobald der Sauerstoff entwickelt war, wurde bei jeder Bestimmung alles Gas durch Wasserverdrängung aus dem Zersetzungskölbchen in die Gasbürette gebracht. Das Fassungsvermögen des Zersetzungskölbchens wurde durch einen blinden Versuch bestimmt und jedesmal vom erhaltenen Gasvolumen vor

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 29, p. 137 (1905).

der Reduktion abgezählt. Eine Reduktion des Kőlbchenvolumens ist nicht zulässig, da die Luft im Kőlbchen vor und nach der Messung in der Gasburette die gleiche Temperatur hat; das Gas sich also im stationären Zustand befindet. Als Sperrflüssigkeit diente gesättigte Kochsalzlösung.

Die Berechnung geschah unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck nach der Formel:

$$v_0 = v_t \frac{(b_0 - 0,8 w) \cdot 273}{760 (t + 273)}$$

wobei  $v_0$  das reduzierte,  $v_t$  das gemessene Gasvolumen,  $b_0$  der abgelesene und auf 0° C. reduzierte Barometerstand,  $w$  die Wasserdampftension und  $t$  die Wassertemperatur im Kühlmantel bedeuten.

#### Ausführung der Sauerstoffentwicklung:

Das Natriumsuperoxyd wurde in einem Glasschälchen (durch Abschneiden eines dickwandigen Reagensglases hergestellt) im Wägegglas gewogen und das Glasschälchen mittelst einer Pinzette rasch in das Zersetzungsgefäß gebracht. Nach Herstellung der Verbindung mit der Bunte-Burette und Druckausgleich wurde durch den Tropftrichter ein Gemisch von 15 ccm Schwefelsäure 1:10 und 3 Tropfen gesättigter Kobaltnitratlösung tropfenweise in das Zersetzungsgefäß zum Natriumsuperoxyd gegeben und damit die Sauerstoffentwicklung bewirkt. Das verwendete Natriumsuperoxyd enthielt nur spurenweise metallisches Natrium und die Kohlensäure, die durch die Schwefelsäure ebenfalls in Freiheit gesetzt wurde, wurde jedesmal durch 10 Minuten langes Stehen in der Kalipipette absorbiert.

Bei dieser Art der Ausführung zeigte es sich aber, daß die Zersetzung des Natriumsuperoxydes verschieden vor sich ging, je nachdem die Säure langsam oder schneller zufloß. Bei mehreren Versuchen stellte sich heraus, daß das Natriumsuperoxyd nur zum Teil in Sauerstoff zerlegt war; denn die Zersetzungsflüssigkeit enthielt immer noch geringe Mengen von Wasserstoffsperoxyd, das durch den Verbrauch von Permanganat nachgewiesen wurde. Andererseits genügte die Reaktionswärme bei einem Flüssigkeitsvolumen von 15 ccm nicht zum Austreiben des im Wasser

gelösten Sauerstoffes. Diese beiden Faktoren bewirkten, daß die Sauerstoffbestimmung schlecht übereinstimmende Resultate zeitigte.

Diese beiden Übelstände ließen sich jedoch durch kurzes Kochen der Zersetzungsflüssigkeit sofort beseitigen, da einerseits der gelöste Sauerstoff dadurch aus der Flüssigkeit vollständig ausgetrieben und andererseits das Wasserstoffsuperoxyd bei dieser Temperatur vollständig in Wasser und Sauerstoff zerlegt wird.

Dabei ist noch zu bemerken, daß durch das kurze Kochen die hellrote Farbe des Kobaltnitrates immer wieder zurückkehrt, während sonst die Zersetzungsflüssigkeit durch das entstandene Kobaltsuperoxyd braun gefärbt war.

Auf diese Art und Weise wurde die Sauerstoffbestimmung eines technischen Natriumsuperoxydes,<sup>2)</sup> das durch Beuteln von den groben Bestandteilen befreit worden war, ausgeführt und für den gasvolumetrischen Sauerstoff gefunden:

Einwage g	$v_t$ ccm	$(b_0 - 0,8 w)$ mm	$t$ Grad	$v_0$ ccm	Sauerstoff %
0,6394	82,9	699,2	17,4	71,90	16,02
0,6544	82,9	710,4	17,0	72,95	15,93
0,2958	38,0	706,5	18,7	33,05	15,97
0,2396	30,55	705,8	18,4	26,58	15,86

Im weiteren war die Frage zu beantworten, ob der gesamte Sauerstoff aus dem Natriumsuperoxyd oder vielleicht ein Teil aus dem Katalysator, dem Kobaltnitrat, herstammte.

Obleich das letztere von vornherein wenig glaubwürdig erschien, so unterzog ich die Frage doch einer eingehenden Prüfung. Zu diesem Zwecke wurden einige Bestimmungen mit wechselnden Mengen an Kobaltnitrat-Katalysator einerseits und zugleich mit dem Katalysator Kupfersulfat, den Milbauer<sup>3)</sup> und Dimmer in ihren Untersuchungen verwendeten, vorgenommen. Andererseits wurden die entwickelten Gasmengen jedesmal durch 20 Minuten langes Stehen in der Pyrogallol-Pipette vom Sauerstoff befreit und das Restvolumen gemessen, das, sofern alles Sauerstoff war,

<sup>2)</sup> Von der Firma Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover.

<sup>3)</sup> J. pr. 98, S. 1 (1918).

nach Abzug des Stickstoffgehaltes von der Luft im Zersetzungskölbchen herrührend, verschwinden mußte. Dabei wurde erhalten:

Katalysator	Einwage	v.	b—0,8 w	t	v <sub>0</sub>	O <sub>2</sub>	Restvolum
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —Lsg.	g	ccm	mm	Grad	ccm	%	ccm
3 Tropfen	0,3945	50,4	706,8	21,0	43,52	15,75	0,4
10 "	0,4984	63,3	705,7	21,7	54,45	15,61	0,5
Co(SO <sub>4</sub> )—Lsg.							
3 Tropfen	0,3726	47,2	710,6	20,6	41,01	15,73	—
10 "	0,4186	53,4	708,8	20,7	46,29	15,80	0,4
CuSO <sub>4</sub> —Lsg. <sup>4)</sup>							
3 Tropfen	0,3485	44,4	708,2	21,1	38,41	15,75	0,2
10 "	0,3713	48,1	704,8	22,1	41,27	15,88	0,3

Da kleine Restvolumina bei allen Katalysatoren im gleichen Verhältnis auftraten, so ist anzunehmen, daß der Gasrest auf das Volumen der Verbindungskapillare zwischen Zersetzungskölbchen und Bunte-Bürette zurückzuführen ist. Diese Kapillare war nämlich bei jeder Bestimmung mit Luft angefüllt und nach der Zersetzung des Natriumsuperoxydes mit dem jeweiligen Sauerstoff-Luftgemisch. Auf diese Weise kam in die Bürette jedesmal eine gleiche Menge Luft anstatt Sauerstoff. Durch Ausmessung mit Quecksilber wurde das Volumen dieser Kapillare zu 0,3 ccm gefunden, was ungefähr den Fehler kompensieren würde.

Für die Richtigkeit der modifizierten gasvolumetrischen Bestimmung nach Archbutt-Großmann ließ sich noch ein anderer Beweis erbringen. Sowohl Natriumsuperoxydhydrat (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O) wie auch Magnesiumsuperoxyd lösen sich ohne Sauerstoffverlust in verdünnter Säure auf, dabei geht der aktive Sauerstoff quantitativ in Wasserstoffsuperoxyd über, das nach der bekannten Permanganatmethode<sup>5)</sup> titriert werden kann.

Andererseits ließen sich beide Körper nach der Methode von Archbutt-Großmann zersetzen und ihren Sauerstoff bestimmen.

<sup>4)</sup> Wie aus den Ergebnissen von Milbauer und Dimmer hervorgeht, gibt der Kupfersulfat-Katalysator, ohne zum Sieden zu erhitzen, noch niedrigere Ergebnisse als Kobaltnitrat oder Kobaltsulfat.

<sup>5)</sup> Treadwell, Lehrbuch für analyt. Chemie II, 7. Aufl., p. 535.

Nur war dabei zu beachten, daß die Zersetzungswärme viel kleiner ist als beim Natriumsuperoxyd, daß man also etwas länger zum Kochen erhitzen mußte, bis das Wasserstoffsperoxyd in Sauerstoff und Wasser gespalten war.

Natriumsuperoxydotohydrat wurde nach de Forcrand <sup>6)</sup> durch Eintragen von Natriumsuperoxyd in stark gekühltes Wasser hergestellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und gut abgesaugt. Die Analyse ergab:

Titrimetrisch:

Einwage	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>	akt. Sauerstoff
1,1362 g	77,32 ccm	5,45 %
0,9932 g	69,97 „	5,64 %

Gasvolumetrisch:

Einwage	v <sub>i</sub>	b <sub>0</sub> —0,8 w	t	v <sub>0</sub>	akt. Sauerstoff
1,1811 g	52,0 ccm	705,8 mm	12,6 <sub>0</sub>	46,16 ccm	5,58 %

Magnesiumsuperoxyd wurde nach D. R. P. 168 271 von Alfred Krause durch Eintragen von Natriumsuperoxyd in eine konzentrierte Magnesiumsulfatlösung hergestellt. Das ausgefallene Magnesiumsuperoxyd wurde mit Wasser gut gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet.

Gefunden: Titrimetrisch:

Einwage	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>	akt. Sauerstoff
0,2958 g	17,84 ccm	4,82 %
0,3965 g	22,68 „	4,57 %

Gasvolumetrisch:

Einwage	v <sub>i</sub>	b <sub>0</sub> —0,8 w	t	v <sub>0</sub>	akt. Sauerstoff
0,7741 g	29,6 ccm	706,5 mm	18,3 <sup>0</sup>	25,79 ccm	4,76 %
0,7099 g	27,0 „	707,8 „	15,2 <sup>0</sup>	25,37 „	4,90 %

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, liefert die modifizierte gasvolumetrische Methode nach Archbutt-Großmann gut übereinstimmende Resultate. Sie wurde daher in dieser Form für alle gasvolumetrischen Sauerstoffbestimmungen verwendet.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 129, p. 1246.

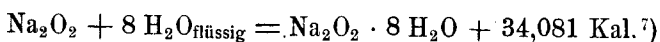
## 2. Titrimetrische Sauerstoffbestimmung.

Für eine rasche Bestimmung des aktiven Sauerstoffes im Natriumsuperoxyd kommt jedoch nur die Titration in Frage.

Wir gingen bei unseren Untersuchungen von der Tatsache aus, daß sich Natriumsuperoxyd-octohydrat ohne Sauerstoffverlust in verdünnter Säure löst und der aktive Sauerstoff sich quantitativ in Wasserstoffsuperoxyd umwandelt, das sich nach der bekannten Permanganatmethode titrieren läßt.

Bei der Umwandlung von Natriumsuperoxyd in das feste Natriumsuperoxydhydrat war zu berücksichtigen, daß sich die Hydratation unter starker Energieabgabe vollzieht, und dies bei allen bisherigen Methoden der einzige Umstand war, daß die Resultate nicht immer gut übereinstimmend ausfielen.

Natriumsuperoxyd gibt bei der Umwandlung in sein festes Octohydrat 34,081 Kalorien ab.



Andererseits wird beim Lösen dieses festen Natriumsuperoxydhydrates in Wasser noch die Lösungswärme, und wenn Säure zugegen ist, noch die Neutralisationswärme frei. Diese drei Wärmetönungen, von denen die Hydratationswärme die bedeutendste ist, verursachen, sofern nicht ganz besondere Anordnungen getroffen werden, eine Sauerstoffentwicklung, d. h. ein Teil des aktiven Sauerstoffes geht verloren.

Es wurde nun versucht, diese Hydratation von Natriumsuperoxyd so auszuführen, daß die Wärmeentwicklung langsam vorstatten ging und zu keiner Wärmestauung führte. Dabei war zweckmäßig als Wasser spendendes Agens das Kristallwasser eines Salzes oder die Hydroxylgruppe einer Säure in Anspruch zu nehmen. Wie bekannt, hat Jaubert<sup>8)</sup> eine Hydratation von Natriumsuperoxyd ohne Sauerstoffverlust dadurch erreicht, daß er das Natriumsuperoxyd ca. 3 Wochen in einer feuchten, CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre liegen ließ. Doch ist diese Methode für analytische Zwecke etwas zu umständlich.

<sup>7)</sup> Compt. rend. 129, p. 1246 (1899).

<sup>8)</sup> Chem. Ztg. 25, p. 89 (1901).



Bei einem orientierenden Versuch zeigte sich, daß beim Vermischen von ungefähr gleichen Teilen Natriumsuperoxyd und Alaun nach kurzer Zeit eine starke Selbsterwärmung eintrat, die sich so weit steigerte, daß ein Teil des Kristallwassers vom Alaun dampfförmig entwich. Damit war wenigstens erwiesen, daß festes Natriumsuperoxyd in trockenem Zustande mit einem kristallwasserhaltigen Körper sich hydratieren läßt. Der Rückstand zeigte nämlich immer noch die Wasserstoffsperoxydreaktion; er entfärbte z. B. angesäuerte Permanganatlösung.

Durch Änderung des Verhältnisses zwischen Natriumsuperoxyd und Hydratationsmittel ließ sich die Hydratationswärme auf eine beliebig große Oberfläche verteilen, sodaß infolge der großen Wärmeabgabe eine Zersetzung des gebildeten Natriumsuperoxydes nicht zu befürchten war.

Weiterhin war bei der Wahl der wasserhaltigen Substanzen darauf Rücksicht zu nehmen, daß sie erstens fein pulverisierbar sein mußten, zweitens durften sie unter keinen Umständen Kaliumpermanganat verbrauchen, und drittens war außerdem noch wichtig, daß sie keine Wasserstoffsperoxyd zersetzende Katalysatoren, sei es als Anion oder Kation oder als Verunreinigung, enthielten.

Aus diesen Erwägungen wurden ungefähr 5—10 Gramm der folgenden Substanzen mit einer gewogenen Menge Natriumsuperoxyd im Porzellanmörser verrieben und nach dem Lösen und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit  $\frac{n}{10}$  Permanganatlösung titriert:

Natriumsulfat,  $\text{NaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  
Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  
Alaun,  $\text{Na Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  
Gyps,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  
Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  
Natriumpyrophosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  
Ortho-Borsäure,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  
Kieselsäurehydrat,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

Bei dieser Untersuchung zeichneten sich Alaun, Borax und Borsäure durch die Konstanz der erhaltenen Resultate aus.

Vermischt	Einwage: Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>	akt. Sauerstoff
Alaun:	0,1763 g	25,61 ccm	11,62 %
	0,1328 g	19,35 "	11,65 %
Borax:	0,1731 g	24,92 "	11,53 %
	0,1965 g	28,48 "	11,61 %
o-Borsäure:	0,3035 g	44,18 "	11,64 %
	0,4031 g	58,60 "	11,63 %

Aus der Konstanz der erhaltenen Resultate wurde der Schluß gezogen, daß die Hydratation ohne Sauerstoffverlust stattfinden mußte, was sich später beim Vergleich mit der modifizierten gasvolumetrischen Methode an einigen Präparaten direkt nachweisen ließ.

### Titrationmethode.

Im Laufe der Untersuchung bildete sich folgendes Verfahren heraus:

In einem tarierten Wägegglas werden ungefähr 0,2—0,4 g Natriumsuperoxyd abgewogen und in einer Porzellan-Reibschale von 300—400 ccm Inhalt mit 3—5 g fester, fein pulverisierter Ortho-Borsäure mit einem glatten Pistill verrieben. Das gut gemischte Natriumsuperoxyd = Borsäuregemisch wird mit 100 ccm Wasser und 10 ccm reiner, verdünnter Schwefelsäure (1:5) übergossen und in der Reibschale das frei gewordene Wasserstoffsuperoxyd mittelst  $\frac{1}{10}$  normaler Permanganatlösung titriert. Bei der Titration ist es nicht einmal notwendig, solange zu warten, bis die Borsäure vollständig gelöst ist, da im Laufe der Titration durch gutes Umrühren nach und nach Lösung eintritt.

An Stelle von Borsäure kann ebenso gut die gleiche Menge von fein pulverisiertem Alaun<sup>9)</sup> oder Borax genommen werden.

Nach dieser Methode wurden alle späteren titrimetrischen Sauerstoffbestimmungen ausgeführt.

Bei einem Präparat von Kahlbaum wurden auf diese Art folgende Werte für den aktiven Sauerstoff gefunden:

<sup>9)</sup> Alaun und Borax wird vorteilhaft bei 30—40° etwas getrocknet, damit beim Verreiben mit Natriumsuperoxyd kein Zusammenbacken entsteht.

Einwage	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$	akt. Sauerstoff
0,1308 g	28,44 ccm	17,40 %
0,1814 g	39,38 „	17,37 %
0,1811 g	39,15 „	17,29 %

Da bei den technischen Natrium-superoxydpräparaten keine Übereinstimmung zwischen der gasvolumetrischen und titrimetrischen Bestimmung erhalten wurde, so blieb noch der Ausweg übrig, an Hand von frischen, selbst hergestellten Produkten die Frage nach den höheren Oxyden zu untersuchen. Unter ganz besonderen Umständen (siehe Seite 31) wird die Differenz zwischen der gasvolumetrischen und titrimetrischen Sauerstoffbestimmung sehr klein.

Ein Präparat, das durch Oxydation von metallischem Natrium im Sauerstoffstrom bei 300—350° C. erhalten wurde, zeigte folgende Werte für den aktiven Sauerstoff nach der gasvolumetrischen und titrimetrischen Methode:

Titrimetrisch:

Einwage	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$	akt. Sauerstoff
0,1782 g	42,20 ccm	18,94 %
0,2224 g	52,56 „	18,92 %

Gasvolumetrisch:

Einwage	$v_1$	$b_0 - 0,8 w$	$t$	$v_0$	akt. Sauerstoff
0,3510 g	52,6 ccm	707,5 mm	14,5°	46,50 ccm	18,93 %
0,3501 g	51,5 „	713,7 „	11,5°	46,41 „	18,94 %

Damit ist die Brauchbarkeit der Hydratationsmethode noch auf direktem Wege bewiesen.

Es war noch von einigem Interesse die Frage, in welcher Art und Weise die Hydratation bei der Borsäure vor sich ging. Es ist nämlich anzunehmen, daß außer der Hydratation noch eine Neutralisation in festem Zustande vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurden 12 Gramm Ortho-Borsäure mit 4 Gramm Natrium-superoxyd verrieben und nach einigem Stehen in eiskaltes Wasser eingetragen. Es trat bald ein Niederschlag auf, der abfiltriert und ausgewaschen wurde.

Analyse:	Na <sub>2</sub> O	14,78 und 14,54 %
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,76 %
	akt. O <sub>2</sub>	3,53 %
	H <sub>2</sub> O (Differenz)	57,06 %

Da der Körper nicht besonders getrocknet wurde, so kommt der Wassergehalt für eine Formelberechnung nicht in Betracht. Es berechnet sich aus der Analyse die Formel:



Allerdings konnte der Beweis dafür, daß dieser Körper sich schon beim Zusammenmischen von festem Natriumsuperoxyd mit Borsäure bildet, nicht erbracht werden.

Auf gleiche Weise erhielt Jaubert<sup>10)</sup> durch Vermischen von Borsäure und Natriumsuperoxyd und Eintragen in kaltes Wasser nach einiger Zeit einen wenig löslichen, kristallinen Körper Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>8</sub> · 10 H<sub>2</sub>O, den er „Perborax“ nennt.

Vergleichung der Titrationsmethode von Milbauer mit der Hydratationsmethode.

Milbauer<sup>11)</sup> trägt unter gutem Umrühren in ein Gemisch von 100 ccm Wasser, 5 g Borsäure und 5 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure eine abgewogene Probe von Natriumsuperoxyd ein und titriert mittelst Permanganat das Wasserstoffsuperoxyd.

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß zwischen der Methode von Milbauer und meiner Hydratationsmethode ein prinzipieller Unterschied besteht, obschon beide Verfahren Borsäure anwenden. Außerdem ist die Veröffentlichung der Titrationsmethode erst erschienen, nachdem die Hydratationsmethode schon vollkommen ausgebildet war und im hiesigen Laboratorium seit dem Herbst 1918 von Praktikanten benutzt worden ist.

Beim Vergleich dieser Methode mit meiner Hydratationsmethode wurden für das Präparat von Kahlbaum folgende Werte für den aktiven Sauerstoff gefunden:

<sup>10)</sup> Compt. rend. 139, p. 796 (1904).

<sup>11)</sup> J. pr. 98, p. 1 (1918).

Methode von Milbauer:	16,72 und 16,92 %	Mittel 16,82 %
Hydratationsmethode:	16,80 „ 16,88 %	„ 16,84 %

Das gebeutelte Natriumsuperoxyd von Königswarter & Ebell gab die Werte:

	aktiver Sauerstoff
Methode von Milbauer:	11,60 und 11,60 %
Hydratationsmethode:	11,68 „ 11,72 %

Im wesentlichen werden nach beiden Methoden die gleichen Resultate gewonnen. Nur ist hervorzuheben, daß die Anordnung von Milbauer besondere Vorsicht beim Eintragen verlangt, während nach der Hydratationsmethode auch ein grobkörniges Natriumsuperoxyd gleich gut bestimmt werden kann.

### Bestimmung der übrigen Bestandteile im Natriumsuperoxyd.

Die Kohlensäure wurde im Anschluß an die modifizierte gasvolumetrische Methode nach Archbutt-Großmann bestimmt. Das entwickelte Gasmisch wurde durch 10 Minuten langes Stehen über Kalilauge (3 : 2) von der Kohlensäure befreit und aus der Volumkontraktion das CO<sub>2</sub> berechnet.

Die Bestimmung des Gesamt-Alkalis bot ebenfalls keinerlei Schwierigkeiten. Nach Archbutt<sup>12)</sup> wurde die Natriumsuperoxyd-Einwage in Wasser eingetragen und durch Kochen das Superoxyd zerstört. Die Titration erfolgte unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit  $\frac{n}{5}$  Salzsäure.

Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes von Kahlbaum:

Aktiver Sauerstoff:	
titrimetrisch	17,40 u. 17,37 u. 17,29 %
gasvolumetrisch	18,57 u. 18,70 %
Natriumoxyd:	79,23 u. 79,27 %
Kohlendioxyd:	0,92 u. 0,40 %
Aluminiumoxyd:	Spuren
Wasser (Differenz):	1,63 %

<sup>12)</sup> Analyst. 20, p. 3 (1895).

Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes  
von Königswarter und Ebell:

Aktiver Sauerstoff:	
titrimetrisch	11,64 u. 11,63 %
gasvolumetrisch	15,97 u. 15,86 %
Natriumoxyd:	75,37 u. 75,06 %
Kohlendioxyd:	0,38 u. 0,46 %
Wasser (Differenz)	8,35 %

Zusammensetzung eines frischen Natrium-  
superoxydes:

Aktiver Sauerstoff:	
titrimetrisch	18,94 u. 18,92 %
gasvolumetrisch	18,94 u. 18,93 %
Natriumoxyd:	80,78 %
Kohlendioxyd:	0,25 u. 0,15 %
Wasser (Differenz):	0,08 %

## B. Darstellung von Natriumsuperoxyd.

Apparatur:

Zur Darstellung von Natriumsuperoxyd aus Natrium wurde ein elektrischer Tiegelofen benutzt, der sich zur Einhaltung einer bestimmten Temperatur am besten eignete. In einem Jenaer-Rundkölbchen von 100 ccm Inhalt wurde das Natrium in einer Stickstoff-Atmosphäre gewogen und im getrockneten Sauerstoffstrom verbrannt.

Das verwendete Natrium<sup>13)</sup> hatte einen Gehalt von 99,56% an metallischem Natrium. Es wurde unter destilliertem, trockenem Xylol aufbewahrt und vor jedem Versuch nach dem Wegschneiden der Oxydhaut in absolutem Äther gewaschen, auf Filtrierpapier abgepreßt und in das mit Stickstoff gefüllte Verbrennungsgefäß rasch eingetragen. Die letzten Spuren von Äther wurden durch einen Stickstoffstrom aus dem Kölbchen verdrängt. Für die

<sup>13)</sup> Der S. A. d'Electro-Chimie à Martigny-Bourg.

quantitativen Versuche wurde nach der Oxydation der Sauerstoff ebenfalls durch Stickstoff verdrängt und dann gewogen.

Wie schon Holt<sup>14)</sup> und Sims beobachteten, oxydiert sich Natrium im mit Phosphorperoxyd getrockneten Sauerstoff nicht; sondern es muß eine Spur von Feuchtigkeit vorhanden sein, wenn die Verbrennung vor sich gehen soll.

Der Sauerstoffstrom wurde deshalb durch Kalilauge und Natronkalk von der Kohlensäure und durch Chlorcalcium und Schwefelsäure nur vom größten Teile des Wassergehaltes befreit, und die Temperatur bei langsamer Verbrennung auf die gewünschte Höhe gesteigert.

Das Natrium überzieht sich zuerst mit einer weißen Oxydhaut und beginnt zu schmelzen, unter 180° C. entzündet es sich nicht und geht allmählich in eine lockere, graue Masse von Natriumoxyd über. Hierbei steigt die Temperatur infolge der großen Reaktionswärme schneller, und wenn zu wenig Sauerstoff eingeleitet wird, so wandert das Natrium dem Sauerstoff entgegen, was zu Verstopfung des Gaszuleitungsrohres führen kann.

Nach 3—4 Stunden wurde die Oxydation gewöhnlich unterbrochen, da dann keine merkliche Sauerstoffaufnahme mehr stattfand, und das gebildete Natriumsuperoxyd, das bei 400° C. dunkelgelb war, während es nach dem Erkalten als gelblich weißes, lockeres Pulver erschien, in gut schließenden Pulverflaschen aufbewahrt.

Bei der Analyse der frischen Natriumsuperoxyde trat als auffallende Tatsache hervor, daß der Unterschied zwischen der gasvolumetrischen und titrimetrischen Sauerstoffbestimmung sehr gering ausfiel, während er bei technischen Präparaten über 6% (auf Natriumsuperoxyd bezogen) beträgt.

Versuch 1: Dieses Natriumsuperoxyd wurde im Verlauf von vier Stunden bei 300° oxydiert und gab folgende Analyse:

Einwage: 5,5091 g Natrium

Erhalten: 9,1598 g Natriumsuperoxyd, als schwach gelblich-weißes, lockeres Pulver.

---

<sup>14)</sup> J. Chem. Soc. 65, p. 432 (1894).

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		19,24 %
(0,1407 g, $v_t = 20,7$ ccm, $t = 10,2^\circ$ , $b_0 = 728,8$ mm)		
titrimetrisch		19,23 %
(Einw.: 0,1335 g, verbr.: 32,06 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Kohlendioxyd		0,26 %
Natriumoxyd		79,11 %
Wasser (Differenz)		1,39 %

Gehalt aus der Sauerstoffaufnahme = 91,33% berechnet.

Versuch 2: Dieses Natriumsuperoxyd wurde im Verlauf von 4 Stunden bei  $350^\circ$  erhalten.

Einwage: 4,3345 g Natrium

Erhalten: 7,1501 g Natriumsuperoxyd, als gelblichweißes Pulver.

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		18,75 %
(0,2501 g, $v_t = 35,5$ ccm, $t = 6,0^\circ$ , $b_0 = 723,5$ mm)		
titrimetrisch		18,67 %
(Einw.: 0,1775 g, Verbr.: 41,45 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Kohlendioxyd		0,22 %
Natriumoxyd		79,04 %
Wasser (Differenz)		1,99 %

Die Sauerstoffaufnahme beträgt 88,62%, aus der Analyse berechnet sich der Wert 91,44%. Der Analysenwert ist etwas höher, da das Natriumsuperoxyd an der Gefäßwandung nicht zur Analyse verwendet worden ist.

Versuch 3: Dieses Produkt wurde bei einer Temperatur von  $400^\circ$  während vier Stunden im Sauerstoffstrom erhalten.

Einwage: 5,720 g Natrium

Erhalten: 9,185 g Natriumsuperoxyd, als gelbliches, etwas zusammengesintertes Pulver.

Analyse:

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		17,45 %
(0,2639 g, $v_t = 35,2$ ccm, $t = 9,4^\circ$ , $b_0 = 726,8$ mm)		
titrimetrisch		17,36 %
(Einw.: 0,1543 g, Verbr.: 17,36 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Kohlendioxyd		0,18 %
Natriumoxyd		80,48 %
Wasser (Differenz)		1,89 %



Dieses Natriumsuperoxyd enthielt ziemliche Mengen an Natriumoxyd, das beim Eintragen in Wasser sich unter zischemdem Geräusch löschte. Dies war dadurch bedingt, daß das Natriumsuperoxyd bei seiner Herstellung durch das Sintern Natriumoxyd vor der Weiteroxydation bewahrte.

Bei allen diesen Präparaten wurde die Verbrennung des Natriums so geleitet, daß keine Selbstentzündung eintrat; anderseits wurde das fertige Superoxyd nicht zu lange in der Hitze gelassen, was nach meiner Ansicht am meisten dazu beitrug, daß die Differenz zwischen dem gasvolumetrischen und titrimetrischen Sauerstoff so klein wurde, d. h. daß nur Spuren von höheren Natriumoxyden entstanden.

Wird der Sauerstoff noch besser getrocknet, z. B. durch ein kurzes Phosphorpentoxydrohr, so geht die Oxydation nur langsam vor sich und das erhaltene Natriumsuperoxyd ist lange nicht so hochprozentig, wie im entgegengesetzten Fall.

Die Analyse eines solchen Natriumsuperoxydes, dessen Sauerstoff noch durch ein kurzes  $P_2O_5$ -Rohr getrocknet war, gab folgende Werte für den aktiven Sauerstoff:

gasvolumetrisch	13,70 %	akt. Sauerstoff
titrimetrisch	13,52 %	„ „

Daraus sieht man, daß zur Herstellung eines hochprozentigen Natriumsuperoxydes unbedingt eine Spur Wasser notwendig ist.

Wird aber die Oxydation ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, so kann dadurch ebenfalls ein minderwertiges Produkt erhalten werden. Wird nämlich die Temperatur nicht sorgfältig überwacht, so kann leicht infolge zu rascher Oxydation des Natriums eine Temperatursteigerung erfolgen, die zum Sintern, ja sogar zum Schmelzen und Zersetzen des gebildeten Natriumsuperoxydes Anlaß gibt. Durch die Sinterung werden dann Natriumoxydteilchen eingeschlossen und an einer Oxydation zum Superoxyd verhindert.

Ein Stück Natrium wurde offen bis zur Entzündung erhitzt und an der Luft verbrannt. Das erhaltene Natriumsuperoxyd war zitronengelb und stark zusammengesintert. Die Analyse gab für den Superoxydsauerstoff:

gasvolumetrisch	10,40 %	$O_2$
titrimetrisch	10,12 %	„

## C. Einwirkung der Atmosphäriken auf Natrium-superoxyd bei verschiedenen Temperaturen.

### 1. Einfluß des Sauerstoffes.

Da das im elektrischen Tiegelofen dargestellte Natrium-superoxyd im Durchschnitt ungefähr 90prozentig war, so war es von Interesse zu erfahren, wie weit ein solches Produkt noch später Sauerstoff aufnehmen konnte. Andererseits kommt in der Technik das fertige Natrium-superoxyd sowohl beim Verfahren von Castner als auch von Neuendorf zuletzt noch mit der an Sauerstoff reichsten Luft, bei besonderen Anordnungen sogar mit reinem Sauerstoff, bei einer Temperatur oberhalb 300°, in Berührung. Aus diesem Grunde war es noch notwendig zu erfahren, ob das fertige Produkt bei dieser Temperatur wirklich an Sauerstoff abnimmt, wie Holt und Sims angeben, oder ob vielleicht nach der Oxydation das Verhältnis zwischen gasvolumetrischem und titrimetrischem Sauerstoff die Änderung erfährt, wie es die technischen Präparate zeigen.

#### Apparatur.

Das in dünner Schicht im Quarzschiffchen gewogene Natrium-superoxyd wurde in einem 35 cm langen, elektrischen Röhrenofen jedesmal 2 Stunden lang auf einer bestimmten Temperatur gehalten, während Kohlendioxyd freier, mit Phosphor-pentoxyd getrockneter Sauerstoff langsam darüber strich. Diese Versuche wurden bei Zimmertemperatur, 105°, 200°, 300° und 400° C., durchgeführt und das erhaltene Produkt samt Quarzschiffchen im Wägegglas gewogen und analysiert.

Analyse des Natrium-superoxydes vor der Sauerstoffbehandlung:

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		18,21 u. 18,03 %
	(0,2984 g; $v_t = 41,2$ ccm; $t = 9,6^\circ$ ; $b_0 = 727,8$ mm)	
titrimetrisch		18,08 u. 17,92 %
	(Einw.. 0,1759 g; Verbr.: 39,75 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd		80,97 %
Kohlendioxyd		0,07 %
Wasser (Differenz)		0,84 %

<sup>15)</sup> J. Chem. Soc. 65, p. 432 (1894).

Das verwendete Natriumsuperoxyd war pulverig und gelblich-weiß.

a) Analyse des Natriumsuperoxydes, das zwei Stunden bei 10° im Sauerstoffstrome war.

Gewichtszunahme: 0,64%.

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	18,31 %
(0,2095 g; $v_t = 30,2$ ccm; $t = 10,2^\circ$ ; $b_0 = 708,8$ mm)	
titrimetrisch	17,40 %
(Einw.: 0,1634 g; Verbr.: $35,48$ ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd	79,98 %
Kohlendioxyd	0,50 %
Wasser (Differenz)	1,21 %

Die Farbe des Präparates war unverändert.

b) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-stündiger Sauerstoffbehandlung bei 105°.

Gewichtszunahme: 0,36%.

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	17,79 %
(0,2167 g; $v_t = 30,0$ ccm; $t = 9,0^\circ$ ; $b_0 = 712,7$ mm)	
titrimetrisch	17,09 %
(Einw.: 0,1738 g; Verbr.: $37,13$ ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd	81,22 %
Kohlendioxyd	0,41 %
Wasser (Differenz)	0,48 %

Die Farbe des Präparates blieb unverändert.

c) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-stündiger Sauerstoffbehandlung bei 200°.

Gewichtsabnahme: 0,18%.

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	17,74 %
(0,3045 g; $v_t = 36,0$ ccm; $t = 7,0^\circ$ ; $b_0 = 718,4$ mm)	
titrimetrisch	17,55 %
(Einw.: 0,1885 g; Verbr.: $41,35$ ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd	81,22 %
Kohlendioxyd	0,24 %
Wasser (Differenz)	0,80 %

Die Farbe des Präparates blieb unverändert.

d) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-  
stündiger Sauerstoffbehandlung bei 300°.

Gewichtszunahme: 1,22%.

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	19,08 %
(0,2465 g; $v_t = 36,0$ ccm; $t = 7,2^\circ$ ; $b_0 = 718,4$ mm)	
titrimetrisch	18,94 %
(Einw.: 0,2446 g; Verbr.: $57,93$ ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd	79,61 %
Kohlendioxyd	0,29 %
Wasser (Differenz)	1,02 %

Das Produkt war etwas gesintert und gelblicher geworden.

e) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-  
stündiger Sauerstoffbehandlung bei 400°.

Gewichtszunahme: 0,82%.

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	19,53 %
(0,2287 g; $v_t = 34,3$ ccm; $t = 6,1^\circ$ ; $b_0 = 713,6$ mm)	
titrimetrisch	19,06 %
(Einw.: 0,2079 g; Verbr.: $49,52$ ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd	78,62 %
Kohlendioxyd	0,55 %
Wasser (Differenz)	1,30 %

Das Produkt war gesintert und die Farbe gelblicher geworden.

Prozentuale Sauerstoffverschiebung beim  
Natriumsuperoxyd im Sauerstoffstrom bei ver-  
schiedenen Temperaturen im Verlauf von zwei  
Stunden.

	Temperatur.	10°	100°	200°	300°	400°
Aktiver Sauerstoffgehalt auf die Einwage berechnet:						
gasvolumetrisch		18,43	17,85	17,71	19,31	19,68 %
titrimetrisch		17,47	17,14	17,52	19,19	19,22 %
Prozentuale Sauerstoffzunahme:						
gasvolumetrisch		1,71	-1,49	-2,26	6,57	8,62 %
titrimetrisch		-2,94	-4,77	-2,67	6,62	6,77 %

akt. Sauerstoff des verwendeten Natrium-superoxydes:	
gasvolumetrisch	18,12 %
titrimetrisch	18,00 %

### Ergebnis.

Bei gewöhnlicher Temperatur lagerte sich das Natrium-superoxyd zugunsten des „gasvolumetrischen“ Sauerstoffes um. Zwischen 200—300° verlor es an aktivem Sauerstoff wie an Gewicht, um bei noch höherer Temperatur wieder an aktivem Sauerstoff zuzunehmen. Im Interesse einer rationellen Natrium-superoxyd-Darstellung ist es daher vorteilhaft die Abkühlung des fertigen Natrium-superoxydes schnell vorzunehmen, damit keine Verluste an Gewicht und an aktivem Sauerstoff eintreten.

## 2. Einfluß des Kohlendioxydes auf Natrium-superoxyd.

Das mit dem gewogenen Natrium-superoxyd beschickte Quarzschiffchen wurde in der gleichen Apparatur wie bei der Sauerstoffbehandlung einem durch Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd getrockneten Kohlendioxydstrom bei Zimmertemperatur, 110°, 200° und 300° C., zwei Stunden lang ausgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf wieder gewogen und analysiert.

Zusammensetzung des verwendeten Natrium-superoxydes.

Das Natrium-superoxyd wurde bei ca. 300° im Sauerstoffstrom in vier Stunden hergestellt. Das Produkt war gelblich-weiß und pulverig.

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	18,52 %
(0,4412 g; $v_t = 62,7$ ccm; $t = 11,0^\circ$ ; $b_0 = 730,8$ mm)	
titrimetrisch	18,44 %
(Einw.: 0,2975 g; Verbr.: $68,59$ ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd	80,79 %
Kohlendioxyd	0,08 %
Wasser (Differenz)	0,55 %

a) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-  
stündiger Kohlendioxydbehandlung bei 8° C.

Gewichtszunahme: 0,43%.

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		18,55 %
(0,2047 g; $v_t = 36,0$ ccm; $t = 7,8^\circ$ ; $b_0 = 717,7$ mm)		
titrimetrisch		17,66 %
(Einw.: 0,1836 g; Verbr.: 40,53 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Natriumoxyd		81,03 %
Kohlendioxyd		0,17 %
Wasser (Differenz)		0,25 %

Das Reaktionsprodukt zeigte keine Farbenveränderung.

b) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-  
stündiger Kohlendioxydeinwirkung bei 110° C.

Gewichtszunahme: 6,90%.

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		14,56 %
(0,3677 g; $v_t = 41,3$ ccm; $t = 9,2^\circ$ ; $b_0 = 719,8$ mm)		
titrimetrisch		12,62 %
(Einw.: 0,1906 g; Verbr.: 12,62 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Natriumoxyd		76,13 %
Kohlendioxyd		7,46 %
Wasser (Differenz)		1,85 %

Die Farbe des erhaltenen Natriumsuperoxydes war zitronen-  
gelb.

c) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-  
stündiger Kohlendioxydeinwirkung bei 200° C.

Gewichtszunahme: 26,12%.

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		3,59 %
(0,3325 g; $v_t = 9,2$ ccm; $t = 9,2^\circ$ ; $b_0 = 720,4$ mm)		
titrimetrisch		3,10 %
(Einw.: 0,1813 g; Verbr.: 7,04 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Natriumoxyd		64,23 %
Kohlendioxyd		31,16 %
Wasser (Differenz)		1,02 %

Das Reaktionsprodukt war beinahe weiß.

d) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zwei-  
stündiger Einwirkung von Kohlendioxyd bei 300° C.  
Gewichtszunahme: 36,23%.

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch (0,1982 g; $v_t = 0,8$ ccm; $t = 10,3^\circ$ ; $b_0 = 719,8$ mm)	0,51 %
titrimetrisch (Einw.: 0,3058 g; Verbr.: 8,60 ccm $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub> )	0,22 %

Natriumoxyd	58,55 %
Kohlendioxyd	40,11 %
Wasser (Differenz)	0,83 %

Das Reaktionsprodukt war ganz weiß.

---

Prozentuale Sauerstoffabnahme beim Natrium-  
superoxyd infolge der Kohlendioxydeinwirkung  
bei verschiedenen Temperaturen.

	Temperatur: 8°	110°	200°	300°
Abnahme des aktiven Sauerstoffes in Prozenten:				
gasvolumetrisch	0,00	16,23	75,63	96,26 %
titrimetrisch	4,10	27,23	78,90	98,38 %

---

Ergebnis:

Bei niedriger Temperatur war die Einwirkung von Kohlen-  
dioxyd auf Natriumsuperoxyd bei Abwesenheit von Feuchtigkeit  
nur gering und langsam, dabei ging gleichzeitig eine Zersetzung  
des primär gebildeten Perkarbonates vor sich, die mit wachsen-  
der Temperatur stark in den Vordergrund trat. Bei 300° war  
fast sämtliches Natriumsuperoxyd in Soda verwandelt, und der  
aktive Sauerstoff verschwunden. Bei 110° trat eine ausgesprochene  
Gelbfärbung auf, und gleichzeitig war auch die Differenz zwischen  
gasvolumetrischem und titrimetrischem Sauerstoff am größten.  
Nach der gasvolumetrischen Bestimmung war das bei dieser  
Temperatur behandelte Natriumsuperoxyd noch 71prozentig,  
während es nach der titrimetrischen Sauerstoffbestimmung noch  
61,6% Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthielt. Die Differenz betrug somit 9,4% und  
die Gelbfärbung konnte nur von höheren Oxyden des Natriums

herrühren, da die Perkarbonate nach Peltner<sup>16)</sup> und Wolfenstein weiß sind.

### 3. Einfluß der Feuchtigkeit auf Natriumsuperoxyd,

Um eine bestimmte Menge Wasser auf Natriumsuperoxyd einwirken zu lassen, wurde ein von Kohlendioxyd befreiter Sauerstoffstrom bei 0° C. mit Wasserdampf gesättigt, und zwar dadurch, daß er langsam eine mit Wasser von 0° gefüllte Spiralwaschflasche passierte. Dieser Sauerstoff wurde dann über das in einem Aluminiumschiffchen befindliche Natriumsuperoxyd bei Zimmertemperatur, 100°, 200°, 300° und 400° C., geleitet. Nach zweistündiger Einwirkung dieses feuchten Sauerstoffstromes wurde das Aluminiumschiffchen im verschlossenen Wägegglas gewogen und das Natriumsuperoxyd analysiert. Aus dem Sauerstoffvolumen und der Wassertension bei 0° ließ sich die Feuchtigkeitsmenge berechnen. Aus der Gewichtszunahme und dem Sauerstoffverlust konnte anderseits das vom Natriumsuperoxyd absorbierte Wasser bestimmt werden.

Analyse des verwendeten Natriumsuperoxydes.

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch	18,94 %
(0,3510 g; $v_t = 52,6$ ccm; $t = 14,5^\circ$ ; $b_0 = 717,3$ mm)	
titrimetrisch	18,92 %
(Einw.: 0,2224 g; Verbr.: 52,56 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	

Natriumoxyd	80,78 %
Kohlendioxyd	0,20 %
Wasser (Differenz)	0,08 %

a) Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes nach zweistündiger Einwirkung von feuchtem Sauerstoff bei 10° C.

Im Verlaufe von 2 Stunden passierten ungefähr 4,5 Liter von feuchtem Sauerstoff bei jedem Versuche das im elektrisch erhitzten Röhrenofen befindliche Natriumsuperoxyd.

<sup>16)</sup> Wolfenstein und Peltner, B. 41, 280 (1908).



Einwage: 0,7445 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$   
Gewichtszunahme: 0,0256 g = 3,44 %  
Wasseraufnahme: 0,0256 g

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	18,32 %
(0,1792 g; $v_t = 25,8$ ccm; $t = 10,4^\circ$ ; $b_0 = 711,7$ mm)	
titrimetrisch	17,68 %
(Einw.: 0,0665 g; Verbr.: 14,87 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd (Differenz)	78,07 %
Kohlendioxyd	0,23 %
Wasser	3,38 %

Das Reaktionsprodukt zeigte keine Farbenänderung.

akt. Sauerstoff auf die Einwage berechnet:	
gasvolumetrisch	18,93 %
titrimetrisch	18,29 %

b) Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes nach zweistündiger Einwirkung von feuchtem Sauerstoff bei  $100^\circ$  C.

Einwage: 0,9493 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$   
Gewichtszunahme: 0,0182 g = 1,92 %  
Wasseraufnahme: 0,0244 g

akt. Sauerstoff:	
gasvolumetrisch	17,93 %
(0,2068 g; $v_t = 29,2$ ccm; $t = 10,4^\circ$ ; $b_0 = 708,5$ mm)	
titrimetrisch	15,92 %
(Einw.: 0,1393 g; Verbr.: 27,73 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd (Differenz)	79,33 %
Kohlendioxyd	0,17 %
Wasser	2,57 %

Das Reaktionsprodukt zeigte keine wahrnehmbare Farbenveränderung.

akt. Sauerstoff auf die Einwage berechnet:	
gasvolumetrisch	18,28 %
titrimetrisch	16,23 %

c) Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes nach zweistündiger Einwirkung von feuchtem Sauerstoff bei 200° C.

Einwage: 0,7909 g

Gewichtszunahme: 0,0005 g = 0,06 %

Wasseraufnahme: 0,0255 g

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch 15,72 %

(0,2521 g;  $v_t = 31,1$  ccm;  $t = 10,2^\circ$ ;  $b_0 = 710,6$  mm)

titrimetrisch 14,98 %

(Einw.: 0,1074 g; Verbr.: 20,60 ccm  $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$ )

Natriumoxyd (Differenz) 80,99 %

Kohlendioxyd 0,14 %

Wasser 3,15 %

Die Farbe des Reaktionsproduktes war unverändert.

akt. Sauerstoff auf die Einwage berechnet:

gasvolumetrisch 15,77 %

titrimetrisch 15,06 %

d) Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes nach zweistündiger Einwirkung von feuchtem Sauerstoff bei 300° C.

Einwage: 0,6607 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$

Gewichtszunahme: 0,0101 g = 1,53 %

Wasseraufnahme: 0,0253 g (ber. aus Gewichtszunahme und Sauerstoffverlust)

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch 16,38 %

(0,2830 g;  $v_t = 36,5$  ccm;  $t = 10,8^\circ$ ;  $b_0 = 709,7$  mm)

titrimetrisch 16,10 %

(Einw.: 0,0967 g; Verbr.: 19,46 ccm  $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$ )

Natriumoxyd (Differenz) 79,58 %

Kohlendioxyd 0,19 %

Wasser 3,85 %

Das Reaktionsprodukt war gesintert und gelb.

akt. Sauerstoff auf die Einwage berechnet:

gasvolumetrisch 16,63 %

titrimetrisch 16,34 %

e) Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes nach zweistündiger Einwirkung von feuchtem Sauerstoff bei 400° C.

Einwage: 0,6090 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$   
 Gewichtszunahme: 0,0076 g = 1,25 %  
 Wasseraufnahme: 0,0186 g

akt. Sauerstoff	
gasvolumetrisch	16,91 %
(0,2029 g; $v_t = 26,0$ ccm; $t = 7,6^\circ$ ; $b_0 = 727,6$ mm)	
titrimetrisch	16,41 %
(Einw.: 0,1066 g; Verbr.: 21,88 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	
Natriumoxyd (Differenz)	79,62 %
Kohlendioxyd	0,45 %
Wasser	3,02 %

Das Reaktionsprodukt war gesintert und gelb; das Aluminiumschiffchen etwas angegriffen.

akt. Sauerstoff auf die Einwage berechnet:

gasvolumetrisch	17,12 %
titrimetrisch	16,60 %

	Temperatur: urspr.	10°	100°	200°	300°	400°
akt. $\text{O}_2$ :						
gasvolumetrisch	18,94	18,93	18,28	15,77	16,63	17,12 %
titrimetrisch	18,92	18,29	16,23	15,06	16,34	16,60 %
$\text{Na}_2\text{O}_2$ Gehalt:						
gasvolumetrisch	92,4	92,4	89,2	76,8	81,1	83,6 %
titrimetrisch	92,3	89,2	79,2	73,4	79,7	81,0 %
Differenz:	0,1	3,2	10,0	3,4	1,4	2,6 %

### Ergebnis:

Vergleicht man die Abnahme des aktiven Sauerstoffes auf das ursprünglich verwendete Natriumsuperoxyd berechnet, so macht sich die gleiche Tatsache bemerkbar, wie bei der Behandlung des Natriumsuperoxydes mit trockenem Sauerstoff, nämlich daß zwischen 200—300° C. der größte Sauerstoffverlust eintrat. Hingegen entstand bei 100° wiederum, wie bei der Kohlendioxyd-einwirkung die größte Differenz zwischen dem gasvolumetrisch-

und titrimetrisch-bestimmten aktiven Sauerstoff. Es scheint also, daß bis 100° die Zersetzung der hypothetischen höheren Natriumoxyde am geringsten ist und andererseits bei dieser Temperatur deren Bildung am größten. Auffallend ist allerdings, daß bei dieser Temperatur das Reaktionsprodukt, trotz des großen Gehaltes an höheren Natriumoxyden, keine wahrnehmbare Gelbfärbung aufwies. Die Wasserabsorption war bis gegen 300° C. eine quantitative.

Je nach dem Feuchtigkeits- und Kohlendioxydgehalt stellt sich somit im Natriumsuperoxyd beim Lagern ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Natriumdioxyd und den höheren Natriumoxyden ein, das aber bei gewöhnlicher Temperatur sich nur in einer Richtung verschieben läßt, und zwar so, daß sich die höhern Natriumoxyde unter Sauerstoffabgabe zersetzen und dann wieder neu aus Natriumdioxyd gebildet werden.

## D. Einwirkung von Ozon auf Natriumsuperoxyd.

Sowohl von Baeyer,<sup>17)</sup> wie Traube<sup>18)</sup> ließen Ozon auf Alkali-hydroxyde einwirken und beschrieben die erhaltenen ozonsauren Hydroxyde als stark gelbgefärbte Produkte, die beim sorgfältigen Auflösen in Wasser nur geringe Mengen von Wasserstoffsperoxyd erzeugten. Wurden sie aber längere Zeit aufbewahrt, so ging ozonsaures Kalium in Kaliumtetroxyd über. Beide Forscher bemerkten, daß eine tiefgreifende Ozonisierung nicht möglich ist, weil das Ozon bei der Berührung mit festem Alkali-hydroxyd zu Sauerstoff aufgespalten wird. Die tiefgefärbten Produkte bildeten sich nur an der Oberfläche.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob sich Natrium-speroxyd anders verhalte als das entsprechende Hydroxyd.

Zu diesem Zwecke wurde das Natriumsuperoxyd unter sorgfältiger Vermeidung jeder Gummischlauchverbindung im Aluminiumschiffchen einem ca. 8prozentigen Ozon = Sauerstoffgemisch ausgesetzt, wie es durch stille Entladung eines hochgespannten

<sup>17)</sup> B. 35, 3038 (1902).

<sup>18)</sup> B. 45, 2201 und 3319 (1912), und B. 49, 1670 (1916).

Wechselstromes erhalten wird. Der Sauerstoff war mit  $P_2O_5$  getrocknet.

Analyse des verwendeten Natriumsuperoxydes.

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch 19,24 %

(0,1407 g;  $v_0 = 20,7$  ccm;  $t = 10,2^\circ$ ;  $b_0 = 728,8$  mm)

titrimetrisch 19,23 %

(Einw.: 0,1335 g; Verbr.: 32,06 ccm  $\frac{n}{10}$   $KMnO_4$ )

Natriumoxyd 79,11 %

Kohlendioxyd 0,26 %

Wasser (Differenz) 1,39 %

Das Produkt war gelblichweiß und sehr porös.

a) Analyse des Natriumsuperoxydes nach zweistündiger Einwirkung eines 8prozentigen Ozon = Sauerstoffstromes bei  $10^\circ$  C.

Einwage: 0,8658 g  $Na_2O_2$

Gewichtszunahme: 0,0139 g = 1,60 %

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch 18,63 %

(0,2503 g;  $v_0 = 36,3$  ccm;  $t = 11,8^\circ$ ;  $b_0 = 721,1$  mm)

titrimetrisch 18,46 %

(Einw.: 0,0811 g; Verbr.: 18,72 ccm  $\frac{n}{10}$   $KMnO_4$ )

Natriumoxyd 78,12 %

Kohlendioxyd 0,50 %

Wasser (Differenz) 2,75 %

Die Farbe des Reaktionsproduktes war an der Oberfläche tief orange, sonst gelb.

b) Zusammensetzung des Natriumsuperoxydes nach vierstündiger Einwirkung eines 8prozentigen Ozon = Sauerstoffstromes bei  $10^\circ$  C.

Dieser Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, wie der vorhergehende, nur doppelt so lange.

Einwage: 0,7849 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$

Gewichtszunahme: 0,0142 g = 1,81 %

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		18,66 %
(0,1769 g; $v_t = 25,2$ ccm; $t = 7,4^\circ$ ; $b_0 = 721,6$ mm)		
titrimetrisch		18,47 %
(Einw.: 0,1274 g; Verbr.: 29,43 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Natriumoxyd		77,38 %
Kohlendioxyd		0,41 %
Wasser (Differenz)		3,55 %

Die Farbe des Reaktionsproduktes war an der Oberfläche dunkelorange, sonst gelblich.

c) Analyse des Natriumsuperoxydes nach einer zweistündigen Einwirkung eines Ozon=Sauerstoffstromes bei einer Temperatur von  $100^\circ$  C.

Anordnung wie vorher; nach den Versuchen von Beill<sup>19)</sup> ist bei  $109^\circ$  noch 0,7% Ozon mit Sauerstoff im Gleichgewicht.

Einwage: 0,8489 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$

Gewichtszunahme: 0,0104 g = 1,22 %

akt. Sauerstoff:		
gasvolumetrisch		18,19 %
(0,1951 g; $v_t = 27,3$ ccm; $t = 8,9^\circ$ ; $b_0 = 720,9$ mm)		
titrimetrisch		17,71 %
(Einw.: 0,1096 g; Verbr.: 24,27 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )		
Natriumoxyd		78,24 %
Wasser (Differenz)		2,74 %

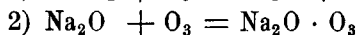
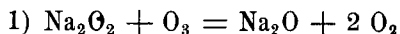
Das Reaktionsprodukt war gelblich gefärbt.

### Ergebnis:

Aus den Versuchen geht deutlich hervor, daß auch beim Natriumsuperoxyd infolge der tiefen Gelbfärbung eine oberflächliche Ozonidbildung eingetreten ist. Doch ist als primäre Reaktion anzunehmen, daß das Ozon beim Berühren der Oberfläche von Natriumsuperoxyd sich sofort mit diesem zu Sauerstoff um-

<sup>19)</sup> Monatshefte für Chemie 14, 71 (1893).

setzt (Superoxydreaktion mit Ozon) und, daß erst das entstandene Natriumoxyd mit Ozon, analog wie v. Baeyer und Traube bei ihren Hydroxyden beobachteten, das Ozonid bildet.



Aus den gefundenen Analysenwerten sieht man, daß der aktive Sauerstoff abgenommen hat, während er bei entsprechenden Versuchen mit reinem Sauerstoff bei dieser Temperatur gleich geblieben wäre. Aus der Differenz zwischen gasvolumetrischem und titrimetrischem Sauerstoff kann man schließen, daß keine wesentliche Ozonidbildung stattgefunden hatte.

Vielleicht steht die Gelbfärbung, welche Natriumsuperoxyd beim Berühren mit Wasser zeigt, in naher Beziehung zu der Ozonidbildung des Natriumhydroxydes. Traube<sup>20)</sup> hat nämlich die Ozonidbildung beim Kalium als eine Molekülverbindung zwischen Kaliumtetroxyd und Sauerstoff betrachtet und eine ähnliche Annahme ließe sich beim Natriumsuperoxyd machen, nur wäre diese Verbindung viel unbeständiger.

---

## E. Anhang.

### 1.) Herstellung von Natriumsuperoxyd, das mit Kaliumsuperoxyd verunreinigt war.

Um den Einfluß zu untersuchen, welchen eine Verunreinigung von Kaliumsuperoxyd hervorruft, wurde eine Legierung von Kalium und Natrium im elektrischen Tiegelofen der Oxydation unterworfen. Um die Verbrennung langsam genug durchzuführen, wurde anfangs mit Kohlendioxyd freier und durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrockneter Luft oxydiert, später in reinem Sauerstoff. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur nie über 300° stieg. Natrium und Kalium wurden nach der früher beschriebenen Weise in mit Stickstoff gefüllten Jenaerkölbchen gewogen.

---

<sup>20)</sup> B. 49, 1670 (1916).

Einwage: 0,541 g metallisches Kalium = 8,46 %  
 5,851 g „ Natrium = 91,54 %

Das erhaltene Oxydationsprodukt war gelb und pulverig und den Erwartungen gemäß mehr als 100% auf Natriumsuperoxyd berechnet. Aus der Differenz zwischen gasvolumetrischem und titrimetrischem Sauerstoff berechnet sich 40% als Kaliumtetroxyd vom anwesenden Kalium.

**A n a l y s e:**

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch	20,87 u. 20,57 %
(0,2548 g; $v_t = 39,6$ ccm; $t = 8,4^\circ$ ; $b_0 = 732,1$ mm)	
titrimetrisch	19,39 u. 19,28 %
(Einw.: 0,2085 g; Verbr.: 50,40 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	

Kohlendioxyd 0,22 %

Trotz des Gehaltes an schwererem Kalium war das Superoxyd doch hochprozentig geworden. Aus dem titrimetrischen Sauerstoffgehalt berechnet sich für das angewendete Natrium allein eine Umwandlung von 96,3% zu Natriumsuperoxyd, was bei reinem Natrium nur selten in einer Oxydation erreicht wurde.

## 2.) Einfluß von Eisenoxyd auf den aktiven Sauerstoff im Natriumsuperoxyd.

Wie schon Herbig<sup>21)</sup> hervorgehoben hat, übt das Eisenoxyd einen ungünstigen Einfluß auf den aktiven Sauerstoff im Natriumsuperoxyd aus. Beim Bleichen frißt das Eisenoxyd Löcher in die zu bleichende Ware.

**Versuch:**

Durch Zumischen von Eisenoxyd zu einem analysierten Natriumsuperoxyd wurde durch nochmaliges Erhitzen der Mischung auf 300° während zwei Stunden dieser schädigende Einfluß nachgeprüft.

**A n a l y s e** des verwendeten Natriumsuperoxydes.

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch	17,45 %
(0,2639 g; $v_t = 35,2$ ccm; $t = 9,4^\circ$ ; $b_0 = 726,8$ mm)	
titrimetrisch	17,36 %
(Einw.: 0,1543 g; Verbr.: 33,52 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{KMnO}_4$ )	

<sup>21)</sup> Färberzeitung 1912, 193.



Versuch:

Von diesem Natriumsuperoxyd wurden

2,0816 g mit  
0,1427 g Eisenoxyd = 6,43 %

vermischt. Die so hergestellte Mischung war dunkelbraun und enthielt:

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch	16,33 %
titrimetrisch	16,24 %

Analyse nach zweistündigem Erhitzen auf 300° im Sauerstoff.

Einwage: 0,7680 g  
Gewichtszunahme: 0,0043 g = 0,66 %

Das Reaktionsprodukt war schwarz und enthielt noch:

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch	16,07 %
(0,2666 g; $v_t = 32,9$ ccm; $t = 10,6^\circ$ ; $b_0 = 727,2$ mm)	
titrimetrisch	14,90 %
(Einw.: 0,1535 g; Verbr.: 28,58 ccm $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub> )	

Zur Kontrolle wurde der gleiche Versuch mit dem unveränderten Natriumsuperoxyd bei 300° im Sauerstoffstrome vorgenommen.

Einwage: 1,2739 g  
Gewichtszunahme: 0,0353 g = 2,77 %

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch	18,61 %
(0,2180 g; $v_t = 31,0$ ccm; $t = 10,0^\circ$ ; $b_0 = 728,8$ mm)	
titrimetrisch	18,38 %
(Einw.: 0,1839 g; Verbr.: 42,25 ccm $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub> )	

Auf den gleichen Gehalt an Natriumsuperoxyd berechnet, enthielt:

das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> freie;      das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haltige Produkt;

akt. Sauerstoff:

gasvolumetrisch	17,41 %	16,07 %
titrimetrisch	17,20 %	14,90 %

Aus der Analyse geht hervor, daß das eisenhaltige Natrium-superoxyd nicht mehr imstande war, neuen Sauerstoff aufzunehmen, sondern ein Teil des Natrium-superoxydes reagierte mit dem Eisen-oxyd, woraus sich die Differenz zwischen gasvolumetrischem und titrimetrischem Sauerstoff erklärt.

### **Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.**

1. Die gasvolumetrische Sauerstoffbestimmungsmethode nach Archbutt-Großmann für Natrium-superoxyd wurde einer eingehenden Prüfung unterzogen. Die Wasserstoffs-superoxydzersetzung ließ sich durch kurzes Kochen vollständig machen.

2. Zur raschen Wertbestimmung des Natrium-superoxydes durch Titration mit Kaliumpermanganat wurde ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem das Natrium-superoxyd ohne Sauerstoff-verlust durch Vermischen mit wasserhaltigen Salzen (Borsäure, Borax, Alaun) hydratisiert wird.

3. Es wurde die Herstellung des Natrium-superoxydes aus Natrium nachgeprüft und gefunden, daß ein frisch bereitetes Produkt nur einen geringen Unterschied zwischen gasvolumetrisch- und titrimetrisch-bestimmtem Sauerstoff aufweist.

4. Es wurde festgestellt, daß Natrium-superoxyd sowohl durch Kohlendioxyd und Feuchtigkeit, sogar auch im Sauerstoffstrom zwischen 100—300° C. an aktivem Sauerstoff verliert.

5. Die Differenz zwischen gasvolumetrisch und titrimetrisch bestimmtem Sauerstoff erreichte bei 100° C. den größten Wert und da Fremdmetalle in diesen Natrium-superoxydpräparaten ausgeschlossen waren, so müssen höhere Natriumoxyde vorliegen. Über 300° C. ist jedoch die Existenz dieser höheren Oxyde nur gering, was aus einer sehr starken Abnahme der Differenz zwischen gasvolumetrisch und titrimetrisch bestimmtem Sauerstoff hervor-

ging. Die gelbe Farbe eines technischen Natriumsuperoxydes ist nicht immer auf die Anwesenheit von höheren Natriumoxyden zurückzuführen; denn im gesinterten Zustande war jedes Natriumsuperoxyd gelb, ohne daß die Sauerstoffdifferenz auffallend groß war.

6. Im Ozonstrome verlor Natriumsuperoxyd an aktivem Sauerstoff und oberflächlich bildete sich das orange gefärbte Ozonid des Natrons.

## **Curriculum vitae.**

---

Ich, Furrer, Emil, wurde als ältester Sohn der Eltern Emil und Karolina Furrer-Bärlocher am 2. Juli 1894 in meiner Heimatgemeinde Zürich geboren.

Nach dem Besuch der Primarschule in Zürich trat ich im Frühjahr 1907 in die erste Klasse des kantonalen Gymnasiums in Zürich ein, woselbst ich im Herbst 1913 die Maturitätsprüfung ablegte. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich meine Studien an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich im Oktober 1917 die Diplomprüfung bestand. Vom Januar bis Ende April 1918 war ich als Chemiker in dem Betriebs- und Untersuchungslaboratorium der Aluminiumfabrik Giuliani A.-G. in Martigny-Bourg tätig. Vom Mai 1918 bis zum Frühjahr 1920 nahm ich als Unterrichtsassistent bei Herrn Prof. Dr. Bosshard die zu dieser Promotionsarbeit nötigen Untersuchungen unter seiner Leitung vor. Meine Studienzeit wurde mehrmals durch Militärdienst unterbrochen.

---