

8. Als wahrscheinliche Vorteile können noch angeführt werden, daß alle unsere Fabriken auf ziemlich gleichmäßige Höhe gehoben und dadurch für den internationalen Wettbewerb geschickter gemacht werden würden; ferner daß gleichzeitig dadurch die Steuerkraft des Staates vermehrt werden würde, wie schon an England gezeigt worden ist.

Also nach allen Richtungen hin erweist sich die Klausel von den besten praktischen Mitteln als nützlich: als Kräftigungsmittel im Innern, als Kampfmittel nach außen.

Berlin, 28. August 1903.

### Zur technischen Ozonbestimmung.

Von O. Brunck.

Vor einigen Jahren habe ich<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß für die technische Bestimmung des Ozons von den vorgeschlagenen oder in Anwendung befindlichen Methoden nur diejenige in Frage kommt, welche auf der Titration des durch Ozon aus einer Jodkaliumlösung freigemachten Jods mittels Natriumthiosulfat beruht. Neuerdings hat Ladenburg<sup>2)</sup> einige andere Methoden auf ihre Brauchbarkeit für die quantitative Bestimmung des Ozons geprüft mit dem Resultate, daß dieselben an Genauigkeit nicht mit der erstgenannten Methode konkurrieren können. Bei meinen Versuchen, die genauen Bedingungen zu ermitteln, unter denen die jodometrische Methode behufs Erlangung übereinstimmender Resultate ausgeführt werden muß, erkannte ich damals als wahrscheinliche Ursache für die starken Abweichungen, die man in der Praxis bei der Anwendung dieser doch anscheinend so exakten Methode erhielt, das ganz verschiedene Verhalten des Ozons gegenüber einer neutralen und einer angesäuerten Jodkaliumlösung oder, mit anderen Worten, gegen Jodkalium- und Jodwasserstofflösung. Ich fand, daß aus letzterer bei der von mir angewandten Konzentration,  $\frac{2}{10}$ -Normallösung, annähernd 50 Proz. Jod mehr ausgeschieden wurden als aus ersterer und dementsprechend groß waren die Abweichungen bei der Ermittlung des Ozongehaltes eines Ozon-Sauerstoffgemisches. Ich hatte in der Literatur keinerlei Andeutungen dafür gefunden, daß diese Beobachtung schon früher gemacht worden sei. In manchen Fällen wird aus-

drücklich angegeben, daß man das Gas in eine neutrale Jodkaliumlösung leitete, in anderen wiederum, daß man zur Vermeidung der Bildung von Jodat vorher die Lösung ansäuerte. In weitaus den meisten Fällen wird gar nicht erwähnt, ob das Ansäuern vor oder nach dem Einleiten des Gases erfolgte. Man hielt diese Frage offenbar für ganz belanglos. Erst durch die kürzlich erschienene Arbeit von R. Luther und J. K. H. Inglis<sup>3)</sup> „Über Ozon als Oxydationsmittel“ werde ich darauf aufmerksam gemacht, daß Brodie<sup>4)</sup> bereits viel früher konstatiert hat, daß Ozon mit Jodkalium je nach den Umständen sehr verschieden reagieren kann. Jedenfalls war die Arbeit Brodies, worauf auch die beiden genannten Autoren hinweisen, vollständig unbeachtet geblieben und in Vergessenheit geraten, da sie in keinem der größeren Handbücher, auch in der bekannten, ausführlichen Monographie Englers nicht erwähnt ist.

Die Entscheidung der Frage, ob der durch Zersetzung des Ozons mit Jodkalium gefundene niedrigere oder der unter Anwendung von Jodwasserstoff erhaltene höhere Wert der richtige sei, war schwierig, da keine genaue Kontrollmethode existierte und die Herstellung eines Gasgemisches mit bekanntem Ozongehalte unmöglich war. Ich entschied mich damals für die letztere Annahme, da der Chemismus hier so außerordentlich einfach zu sein schien und die einzige mögliche Fehlerquelle, Oxydation des Jodwasserstoffs durch gewöhnlichen Sauerstoff, sich bei den angewandten Konzentrationsverhältnissen als ganz unbedeutend erwies. Im Gegensatz hierzu ist der chemische Vorgang bei der Einwirkung von Ozon auf neutrale Jodkaliumlösung infolge der Bildung von freiem Alkali ein sehr komplizierter und die Möglichkeit eines Ozonverlustes, wie ich gezeigt habe, bei einigen der nebeneinander verlaufenden Reaktionen gegeben.

Später fanden A. Ladenburg und R. Quasig<sup>5)</sup> eine Methode, welche es gestattete, das Ozon durch direkte Wägung zu bestimmen. Dieselbe beruht auf der Ermittlung der Gewichts Differenz, welche eine durch Hähne verschließbare Glaskugel zeigt, wenn dieselbe einmal mit reinem Sauerstoff, das andere Mal mit dem Ozon-Sauerstoffgemische gefüllt zur Wägung gebracht wird. So einfach diese Methode im Prinzip ist, so leidet sie nach der eigenen Angabe genannter Forscher an dem Mangel, daß sie nur unter bestimmten Kautelen anwendbar

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1832 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 115 (1903).

<sup>3)</sup> Zeitschr. phys. Chemie 43, 203 (1903).

<sup>4)</sup> Phil. Trans. 162, 435 (1872).

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1184 (1901).

ist und daß diese Bedingungen nicht immer und namentlich nicht in der Technik erfüllbar sind. Wenn ihr daher auch eine Bedeutung für die Praxis nicht zukommt, so war sie insofern doch von großem Werte, als sie gestattete, andere Methoden zu kontrollieren und insbesondere die oben erwähnte Frage zu entscheiden. Die zahlreichen von Ladenburg und Quasig in dieser Richtung ausgeführten Versuche führten nun zu dem unerwarteten Resultate, daß man bei der Zersetzung des Ozons durch eine neutrale Jodkaliumlösung und nachheriges Ansäuern derselben die theoretische Menge von freiem Jod erhält, während beim Einleiten des Gasgemisches in eine angesäuerte Jodkaliumlösung sehr viel mehr Jod ausgeschieden wird. Die Menge desselben betrug in Übereinstimmung mit meinen Befunden etwa 50 Proz. mehr als die Theorie verlangt.

Ich habe nun mit Hilfe dieser gewichtsanalytischen Methode meine früheren Versuche kontrolliert. Blieb auch das tatsächliche Ergebnis das gleiche, so habe ich mich doch überzeugt, daß meine damals gezogenen Schlußfolgerungen irrtümlich waren und daß der bei Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung erhaltene niedrigere Wert der richtige ist. Die Angaben von Ladenburg und Quasig finden hierdurch also eine vollständige Bestätigung. Nicht kann ich mich jedoch die Erklärungen derselben anschließen, welche sie für die zu große Jodausscheidung bei der Zersetzung des Ozons durch Jodwasserstoff geben, worauf ich später noch zurückkommen werde.

Nachdem die chemischen Grundlagen der jodometrischen Methode zur Bestimmung des Ozons sichergestellt sind, handelt es sich noch darum, einige Unbequemlichkeiten zu beseitigen, die sich der praktischen Ausführung der Methode entgegenstellen. Insbesondere bietet das Abmessen größerer Volumina des zu untersuchenden Gases Schwierigkeiten, da dieses ja nicht mit organischer Substanz, wie Kautschuk etc., in Berührung kommen darf. Ich habe mich bei meinen Versuchen des nachstehend beschriebenen Apparats (Fig. 1) bedient, der auch bei der technischen Bestimmung des Ozons in Wassersterilisationsanlagen etc. mit Vorteil Verwendung finden dürfte. Derselbe ist nach dem Prinzip des von W. Hesse<sup>6)</sup> zur titrimetrischen Kohlensäurebestimmung in armen Gasen angegebenen Apparates konstruiert und besitzt den großen Vorzug, daß sämtliche Operationen, wie Abmessen des zu untersuchenden

Gases, Zersetzung des Ozons durch Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods, in einem und demselben Gefäße ausgeführt werden, sodaß jeder Transport des Gases in Wegfall kommt, was gerade bei einem so leicht zersetzlichen Gase wie Ozon von besonderem Werte ist.

Der Apparat besteht aus einem konischen Kolben von ca. 600 ccm Inhalt, in dessen Hals ein hohler Glasstopfen eingeschliffen ist.

Durch diesen führt eine mit Glashahn und graduierter Aufsatz versehene Röhre bis fast auf den Boden des Kolbens. Unterhalb des Glashahnes *B* ist eine ebenfalls durch Glashahn verschließbare Röhre zum Einleiten des Gases derartig angeschmolzen, daß beim Einfließenlassen von Flüssigkeit aus dem Aufsatz in den Kolben nichts in diese Röhre gelangen kann. Bei *C* besitzt der hohle Glasstopfen eine Durchbohrung, sodaß bei geeigneter Drehung desselben das Innere des Kolbens durch die an den Hals angeschmolzene Röhre mit der Außenluft kom-

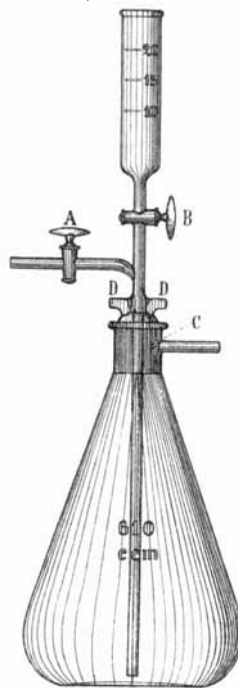


Fig. 1.

munizieren kann. *DD* sind angeschmolzene Lappen, die das Drehen des Stopfens erleichtern sollen. Der Inhalt des Kolbens ist durch Auswiegen mit Wasser genau ermittelt und auf der äußeren Wandung eingätzt. Alle Glasschliffe sollen auch ohne Anwendung eines Schmiermittels gasdicht schließen. Ist dies nicht der Fall, so darf nur mit konzentrierter Schwefelsäure geschmiert werden.

Die Handhabung des Apparates ist folgende: Zunächst wird derselbe mit der Gasquelle, resp. dem Ozonerzeuger verbunden, was durch Glasschliff, durch die von Engler und Nasse<sup>7)</sup> angegebene Glockenverbindung oder auch durch aufgekittete und mit einander verschraubbare Muffen aus Messing unter Anwendung einer Dichtung aus Asbestpapier erfolgen kann. In sehr einfacher Weise lassen sich zwei Röhren auch verbinden, indem man denselben möglichst gleichen äußeren Durchmesser gibt, über

<sup>6)</sup> Cl. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse 3. Aufl., p. 119.

<sup>7)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. 94, 215.

beide ein etwa 2 cm langes Glasröhrchen schiebt, das sie mit möglichst geringem Spielraum umschließt, und die Ränder desselben mit geschmolzenem Paraffin bestreicht, während die Ränder der inneren Röhren dicht aneinander stoßen. Diese Verbindung ist gasdicht und kann mit Leichtigkeit wieder gelöst werden.

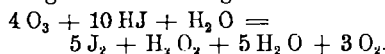
Das zu untersuchende Gas wird, während Hahn *B* geschlossen ist und *C* sich auf die Austrittsröhre deckt, so lange durch den Kolben geleitet, bis mit Sicherheit alle Luft verdrängt ist. Hierauf schließt man zuerst *B* und dann durch eine Drehung des Stopfens *C*. Wurde das Gas durch den Kolben gesaugt, so muß natürlich in umgekehrter Reihenfolge verfahren werden. Hierauf füllt man den Aufsatz bis zu einer der angebrachten Marken mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Jodkaliumlösung und öffnet Hahn *B*. Läßt man nun durch Drehen des Stopfens den Inhalt des Kolbens für einen Augenblick mit der Außenluft kommunizieren, so fließt die Jodkaliumlösung ein, worauf man sofort *B* wieder schließt. Hierbei entweicht durch *C* ein dem Volumen der angewandten Jodkaliumlösung entsprechendes Volumen Gas, welches bei der Berechnung von dem Inhalte der Flasche in Abzug gebracht werden muß. Die Zersetzung des Ozons erfolgt fast momentan unter Bildung von Nebeln und bei hohem Ozongehalte auch von Joddämpfen. Aber auch diese werden bei öfterem Umschwenken rasch absorbiert. Sind dieselben verschwunden, so öffnet man den Kolben, spült die Röhre innen und außen ab und fügt eine dem Jodkalium äquivalente Menge von Schwefelsäure zu, die man zweckmäßig in Form einer  $\frac{1}{10}$ -Normallösung anwendet. Nach Zusatz von etwas Stärkelösung titriert man das ausgeschiedene Jod direkt im Kolben mit  $\frac{1}{100}$ -N.-Natriumthiosulfatlösung. Bei hohem Ozongehalte empfiehlt sich nicht die Verwendung einer  $\frac{1}{10}$ -Normallösung des Thiosulfats, da diese weniger haltbar ist. Besser spült man den Inhalt des Kolbens dann in einen Meßkolben und unterwirft einen aliquoten Teil der verdünnten Lösung der Titration mit  $\frac{1}{100}$ -N.-Natriumthiosulfat.

Es ist in der Technik üblich geworden, den Ozongehalt in Grammen pro Kubikmeter anzugeben. Soll derselbe jedoch in Volumprozenten ausgedrückt werden, so verwendet man zweckmäßig die Titrsubstanz in Form einer gasnormalen Lösung, von der 1 cm einem Kubikzentimeter Ozongas, im Normalzustande gedacht, entspricht. Dann muß natürlich vor der Berechnung das angewandte Gasvolumen, d. i. Inhalt der Flasche vermindert um das Volumen der Jodkalium-

lösung, auf den Normalzustand reduziert werden.

Wurden zwei derartige Apparate mit dem gleichen Gasgemische gefüllt, indem man dieses durch die beiden hintereinander geschalteten Apparate hindurchleitete, so ergab sich bei der Ermittlung des Ozongehaltes eine sehr gute Übereinstimmung. Auch als in dem einen der beiden Apparate das Ozon in der beschriebenen Weise bestimmt wurde, der Inhalt des anderen aber durch Verdrängen mit Wasser in 2 mit Jodkaliumlösung beschickte Drehselsche Waschflaschen langsam eingeleitet und das ausgeschiedene Jod nach erfolgtem Ansäuern wie gewöhnlich titriert wurde, stimmten die erhaltenen Resultate gut mit einander überein. Daraus geht hervor, daß die Zeit, während der eine bestimmte Menge von Ozon mit Jodkalium reagiert, zwar den Reaktionsverlauf, wie K. Garzarolli-Turnlackh<sup>8)</sup> gezeigt hat, beeinflusst, nicht aber das Endergebnis. Es ist für dieses also gleichgültig, ob man Ozon durch langsames Durchleiten durch eine Jodkaliumlösung zersetzt, oder ob man die ganze Menge desselben auf einmal mit letzterer in Berührung bringt.

Was nun das merkwürdige Verhalten des Ozons gegen Jodwasserstoff betrifft, so möchte ich noch kurz auf die Erklärung Ladenburgs<sup>9)</sup> eingehen. Auf Grund der beobachteten Tatsache, daß Ozon aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung etwa 50 Proz. mehr Jod ausscheidet als beim Einleiten in eine neutrale und nachherigen Ansäuern, sowie unter Berücksichtigung des durch Bildung von Wasserstoffsperoxyd verursachten starken Nachbläuens der durch Thiosulfat entfärbten Lösung versuchte derselbe die Reaktion durch folgende Gleichung auszudrücken:



Es erschien mir nun von Interesse, den Einfluß der Zeit sowie der Konzentration der Jodwasserstoffsäure auf den Verlauf der Reaktion festzustellen. Zunächst wurde verfahren wie oben. Beide Apparate wurden mit demselben Gasgemische gefüllt, das Ozon aber in beiden durch angesäuerte Jodkaliumlösung zersetzt. (Früher habe ich schon gezeigt, daß es gleichgültig ist, ob man eine solche oder reine verdünnte Jodwasserstoffsäure benützt.) Die ausgeschiedenen Jodmengen stimmten bei mehreren Versuchen unter einander fast ebenso gut überein wie bei der Anwendung neutraler Jodkaliumlösung. Das Gleiche war

<sup>8)</sup> Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissenschaften in Wien CX, IIb. Juli 1901.

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1184 (1901).

der Fall, als das Ozon in dem einen Apparate plötzlich durch die angesäuerte Lösung zersetzt wurde, während der Inhalt des zweiten langsam durch eine solche hindurch geleitet wurde. In dieser Hinsicht verhält sich Jodwasserstoff also relativ wie Jodkalium. Hierauf wurde das Ozon in einem Apparate durch Jodwasserstoffsäure von steigender Konzentration zersetzt, während in dem zweiten jedesmal der wahre Ozongehalt durch Zersetzung mit einer  $\frac{2}{10}$ -N.-Jodkaliumlösung ermittelt wurde. Diejenige Jodmenge, welche schon durch den Luftsauerstoff aus der verwendeten sauren Lösung freigemacht wird, wurde stets durch einen blinden Versuch bestimmt und von der Gesamtmenge des Jods in Abzug gebracht. Aus einer Reihe von im übrigen genau in gleicher Weise ausgeführten Versuchen ergab sich in Übereinstimmung mit den von Brodie erhaltenen Resultaten, daß die durch Ozon aus Jodwasserstoff freigemachte Jodmenge mit steigender Konzentration der Lösung zunimmt. Während in einer  $\frac{1}{10}$ - bis  $\frac{2}{10}$ -Normalen Lösung auf ein Molekül Ozon annähernd 3 Atome Jod kommen, wurden beispielsweise aus einer normalen Lösung durch 1 Molekül Ozon 3,7 Atome und aus einer doppelt normalen Lösung 4,2 Atome Jod abgeschieden. Das charakteristische starke Nachbläuen der durch Thiosulfat entfärbten Lösung, das stets auftritt, wenn man Ozon langsam durch Jodkaliumlösung leitet und dann ansäuert, konnte nie beobachtet werden. Die von Ladenburg aufgestellte Gleichung wird dadurch natürlich

hinfällig. Auch die von demselben versuchte Erklärung des rätselhaften Verhaltens des Ozons gegen Jodwasserstoff durch Annahme einer katalytischen Wirkung des Ozons auf das Verhalten von reinem Sauerstoff gegen eine angesäuerte Jodkaliumlösung ist nicht zulässig. Der Jodüberschuß steht nämlich bei gleich bleibender Konzentration der Jodwasserstoffsäure im direkten Verhältnisse zur Menge des Ozons, was bekanntlich dem Begriffe der Katalyse zuwiderläuft.

Zur Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse könnte man vielleicht eher folgende Annahme machen: Das Ozonmolekül zerfällt in Berührung mit gewissen Stoffen in ein aktives Sauerstoffatom und ein inaktives Sauerstoffmolekül. Diesem letzteren kommt im Augenblicke des Entstehens eine kräftigere Oxydationswirkung zu als dem bereits fertig gebildeten Molekül, die sich aber nur gegenüber so leicht oxydablen Stoffen äußert wie Jodwasserstoff, nicht aber gegenüber Jodkalium, Ferrosulfat, arseniger Säure etc. Es läge also hier eine besondere Art des „Status nascens“ vor, in welchem das Sauerstoffmolekül noch keinen geschlossenen Atomkomplex bildet. Mit dieser Annahme steht die beobachtete Tatsache in Einklang, daß, wenn man eine bestimmte Menge des Ozon-Sauerstoffgemisches auf einmal mit Jodwasserstoffsäure in Berührung bringt, die Oxydation augenblicklich stattfindet und eine nachträgliche Jodabscheidung nur in dem geringen Maße eintritt, wie sie durch reinen Sauerstoff bewirkt wird.

## Patentbericht

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Ausführungsform chemischer Kontaktverfahren.** (No. 143828. Vom 2. April 1901 ab. O. Dieffenbach in Darmstadt.)

Bei dem Deakon-Prozeß verschwindet bekanntlich das Kupfersalz allmählich aus den Tonkugeln, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß das intermediär gebildete Kupferchlorür bei der Temperatur des Prozesses flüchtig ist. Ein näheres Studium bei Ausführung der Versuche im Glasrohr zeigt das folgende Bild: Leitet man das erhitzte Salzsäureluftgemisch durch das mit Kontaksubstanz gefüllte Rohr hindurch, so findet die lebhafteste Reaktion zunächst im ersten Teile desselben statt, wobei durch die Reaktionswärme die Temperatur hier stark ansteigt. Dadurch wird ein großer Teil des Kupfersalzes verflüchtigt und von dem Gasstrom mit fortgerissen, um sich, sobald es an kältere Stellen kommt, wieder in der Tonsubstanz abzusetzen. In dem Maße nun, wie die vorderen Tonkörper an Kupfersalz verarmen,

verschiebt sich die Hauptreaktionsstelle und damit auch die Maximaltemperatur in der Längsrichtung des Rohres, sodaß das Kupfersalz immer weiter vorgetrieben wird. Wenn schließlich auch die letzten Partien des Rohres auf eine Temperatur gekommen sind, die über der Verflüchtigungstemperatur des Kupferchlorürs liegt, geht dasselbe zum mehr oder weniger großen Teile mit dem Gasstrom hinaus. Die nähere Erkenntnis dieser Verhältnisse legt den Gedanken nahe, die zur Ausführung des Prozesses dienenden Zersetzer so zu konstruieren, daß sie ein in sich selbst zurückkehrendes Apparatsystem bilden, in dem das Kupfersalz wandert, ohne es jedoch verlassen zu können.

**Patentanspruch:** Die Ausführung chemischer Kontaktverfahren in der Weise, daß man zwecks Erzielung eines gleichmäßigen Betriebs, einer möglichst vollkommenen Ausnutzung der Reaktionswärme, einer Verbesserung der Ausbeuten, der Vermeidung von Verlusten an Kontaksubstanz u. s. w. solche Apparate oder Apparatsysteme anwendet, bei denen die in der Richtung des Gas-