

Fällung aus Alkohol gereinigte Product krystallisirte in beiden Fällen in feinen, drusenförmig vereinigten Nadelchen, welche, an demselben Thermometer erhitzt, gleichzeitig bei $188-189^{\circ}$ schmolzen, während Klebs den Schmelzpunkt $195-197^{\circ}$ angiebt.

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Unterstützung Hrn. Dr. Kurt Boerner's zu erfreuen, wofür ich ihm besten Dank sage.

187. A. Ladenburg und R. Quasig: Quantitative Bestimmung des Ozons.

[Mitgetheilt von Hrn. A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 22. April 1901.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung des Einen von uns¹⁾ ist darauf hingewiesen, dass die bisherigen Bestimmungen des Ozons an dem Mangel einer Controlle leiden und insofern durchaus unsicher seien. In jener Abhandlung wurde weiter gezeigt, dass durch die Wägung des Ozons, die in sehr einfacher Weise auch bei Ozon-Sauerstoff-Gemischen möglich ist, eine solche Controlle erreicht und dadurch eine zweifellos sichere Grundlage für Ozonbestimmungen gewonnen wird.

Streng genommen liegt in dem Nachweis, dass das Ozon direct, auch in Sauerstoffgemischen wägbar ist, bereits eine Methode zur quantitativen Bestimmung vor, die vielleicht als die beste und sicherste bezeichnet werden kann. Allein sie leidet an dem Mangel, dass sie nur unter bestimmten Cautelen, die bereits früher (l. c.) angegeben sind, anwendbar ist, und dass diese Bedingungen nicht immer und namentlich nicht in der Technik erfüllbar sind.

Andererseits giebt es bekanntlich eine ganze Reihe von Titrimethoden für das Ozon, die auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit zu prüfen jetzt möglich wurde. Freilich ist dies auch schon früher geschehen²⁾; allein, da eben eine sichere Controlle fehlte, so sind aus diesen Versuchen ganz falsche Schlüsse gezogen worden.

Zweifellos nimmt unter den Titrimethoden für Ozon die mittels Jodkalium, d. h. durch titrimetrische Bestimmung des aus jenem aus-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 34, 631 [1901]. Dort ist übrigens ein Druckfehler stehen geblieben, den ich hier corrigiren will: S. 333 Z. 5 von unten muss es heissen: »Die Gewichts-differenz ist g«, statt: »Die Gewichts-differenz ist G«.

²⁾ Vergl. besonders Branck, diese Berichte 83, 1835 [1900].

geschiedenen Jods mit Hülfe von thioschwefelsaurem Natrium, die erste Stelle ein.

In dieser vorläufigen Mittheilung werden wir uns auf diese Methode beschränken, indem wir uns vorbehalten, später auch andere Methoden in ähnlicher Weise zu prüfen.

Die Jodkalium-Methode wurde früher meist so angewandt, dass die wässrige Lösung dieses Salzes mit der äquivalenten Menge von Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuert, und dann das Ozon hindurchgeleitet wurde. Nur in einigen Fällen wurde das Ozon in die neutrale Jodkaliumlösung geleitet und erst vor der Titrirung die Säure zugesetzt. Im ersteren Falle wirkte also das Ozon auf Jodwasserstoff, und man hatte geglaubt annehmen zu sollen, dass die Zersetzung nach der Gleichung verlaufe:



Als wir aber in dieser Weise verfahren, fanden wir durch die Titrirung stets mehr Ozon, als aus der Wägung berechnet war, so dass wir schliesslich das Ozon in die neutrale Jodkaliumlösung einleiteten und dann vor der Titration die berechnete Menge Schwefelsäure zusetzten. Diese Methode lieferte mit der Wägung genau übereinstimmende Werthe von Ozon. Sie hat überdies den Vortheil, dass die Titrirung sofort zum Endwerth führt und keine Nachbläuung stattfindet, während bei Anwendung saurer Lösungen von Jodkalium zur Absorption des Ozons stets Nachbläuung eintritt und die Endreaction, die erst nach vielen Stunden erfolgt (wir warteten stets 24 Stunden), verhältnissmässig viel Thiosulfat verbraucht.¹⁾

Daraus geht hervor, dass zur quantitativen Ozonbestimmung, im Gegensatz zu der bisherigen Ansicht und Praxis, es angezeigt ist, das Ozon in eine neutrale Jodkaliumlösung zu leiten, dann dieselbe mit der berechneten Menge Schwefelsäure zu versetzen und nun das Jod wie stets durch Thiosulfat zu titriren.

Um jeden Zweifel über die Art, wie wir unsere Versuche ausführten, zu beseitigen, lasse ich hier noch eine genaue Vorschrift folgen:

Glaskugeln von nahe $\frac{1}{2}$ L Inhalt, die mit 2 absolut schliessenden Hähnen versehen waren, wurden mit trockenem Sauerstoff gefüllt, bis ihr Gewicht bei weiterem Durchleiten constant blieb und dann gewogen (vergl. die oben citirte Mittheil. diese Ber. 34, 631 [1901]). Alsdann wurde das in einer Berthelot'schen Röhre hergestellte Ozon etwa 20 Minuten hindurchgeleitet und die Kugel von Neuem gewogen. Die Gewichts Differenz, mit 3 multiplicirt, giebt die Menge des in der Kugel vorhandenen Ozons, vorausgesetzt, dass Temperatur

¹⁾ Durchaus unverständlich sind die Angaben von Brunck der gerade das Entgegengesetzte gefunden zu haben behauptet.

und Druck in der Zwischenzeit constant geblieben sind. Nun wird die Kugel mittels aufge kitteter Messingschrauben, die eine Lederdichtung enthalten, mit 2 ganz aus Glas bestehenden Waschflaschen, luftdicht verbunden, von denen die erste 1 g Jodkalium in wässriger Lösung, die zweite eine geringere Menge derselben Lösung enthält, in Verbindung gebracht, das freie Ende der Kugel in Wasser getaucht und durch eine Wasserluftpumpe das ganze Ozon durch Wasser verdrängt und in die erste Waschflasche gesaugt und zwar so langsam, dass die Absorption eine vollständige ist. Dabei verdient hervorgehoben zu werden, dass bei unseren vielfachen Versuchen in der zweiten Waschflasche erst beim Ansäuern eine spurenweise Jodausscheidung stattfand, falls eine neutrale Jodkaliumlösung benutzt wurde, während weit mehr Jod in der zweiten Waschflasche gefunden wurde bei Anwendung einer angesäuerten Jodkaliumlösung. Es hängt dies wohl mit der viel stärkeren Nebelbildung im letzteren Fall zusammen, welcher Nebel fortgesaugt wird und schliesslich eine geringe Jodausscheidung bewirkt.

Ist alles Ozon in die Absorptionsflasche gesaugt, so wird der Apparat auseinander genommen, die erste Flasche mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und nun das Jod durch Thiosulfat titirt. Zweckmässig werden Jodkalium und Schwefelsäure in Lösungen von bekanntem Gehalt aufbewahrt, sodass genau äquivalente Mengen zur Verwendung kommen.

So sind die folgenden Resultate gewonnen worden, wobei alle ausgeführten Versuche mitgetheilt werden.

I.	Durch Wägung	gefunden	0.0468 g = 9.19 pCt. Ozon,
»	Titration	»	0.0462 » = 9.05 » »
II.	» Wägung	»	0.0435 » = 7.58 » »
»	Titration	»	0.0436 » = 7.60 » » ¹⁾
III.	» Wägung	»	0.0378 » = 6.60 » »
»	Titration	»	0.0387 » = 6.77 » »
IV.	» Wägung	»	0.0348 » = 6.80 » »
»	Titration	»	0.04056 » = 7.93 » » ²⁾
V.	» Wägung	»	0.0231 » = 4.48 » »
»	Titration	»	0.0225 » = 4.36 » »
VI.	» Wägung	»	0.0168 » = 3.28 » »
»	Titration	»	0.01563 » = 3.05 » »
VII.	» Wägung	»	0.0282 » = 4.96 » »
»	Titration	»	0.0284 » = 5.00 » »
VIII.	» Wägung	»	0.0216 » = 4.24 » »
»	Titration	»	0.0225 » = 4.42 » »

¹⁾ Es wurden 2 Kugeln von verschiedenem Volumen benutzt.

²⁾ Bei diesem Versuch war zweifellos ein Wägungsfehler gemacht worden.

IX.	Durch Wägung	gefunden	0.0225	» = 3.97 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.02215	» = 3.90 » »
X.	» Wägung	»	0.0324	» = 6.33 » »
	» Titration	»	0.0312	» = 6.27 » »
XI.	» Wägung	»	0.0432	» = 7.53 » »
	» Titration	»	0.0434	» = 7.58 » »
XII.	» Wägung	»	0.0513	» = 8.90 » »
	» Titration	»	0.0515	» = 8.93 » »
XIII.	» Wägung	»	0.0438	» = 7.64 » »
	» Titration	»	0.0432	» = 7.54 » »
XIV.	» Wägung	»	0.0471	» = 9.23 » »
	» Titration	»	0.0466	» = 9.14 » »
XV.	» Wägung	»	0.0555	» = 9.61 » »
	» Titration	»	0.0540	» = 9.36 » »
XVI.	» Wägung	»	0.0495	» = 9.70 » »
	» Titration	»	0.0485	» = 9.52 » »
XVII.	» Wägung	»	0.0441	» = 8.65 » »
	» Titration	»	0.0445	» = 8.73 » »
XVIII.	» Wägung	»	0.0534	» = 9.52 » »
	» Titration	»	0.0521	» = 9.29 » »
XIX.	» Wägung	»	0.0462	» = 8.05 » »
	» Titration	»	0.04785	» = 8.33 » »
XX.	» Wägung	»	0.0522	» = 9.92 » »
	» Titration	»	0.0519	» = 9.86 » »
XXI.	» Wägung	»	0.0507	» = 8.80 » »
	» Titration	»	0.0494	» = 8.57 » »
XXII.	» Wägung	»	0.0390	» = 6.81 » »
	» Titration	»	0.0398	» = 6.94 » »
XXIII.	» Wägung	»	0.0345	» = 6.76 » »
	» Titration	»	0.0350	» = 6.87 » »

Beim Einleiten von Ozon in saure Jodkaliumlösung, wobei dieselben Mengen von Jodkalium und Schwefelsäure wie oben benutzt wurden, fanden wir folgende Resultate:

I.	Durch Wägung	gefunden	0.0324 g	= 6.36 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0477 » (0.0398 + 0.0079) ¹⁾	= 9.36 pCt. Ozon.
II.	» Wägung	»	0.0501 »	= 9.82 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0585 » + 0.0103 g	= 0.0688 g
				= 13.49 pCt. Ozon,
III.	» Wägung	»	0.0402 »	= 7.02 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0554 » + 0.0101 g	= 0.0655 g
				= 11.69 pCt. Ozon,
IV.	» Wägung	»	0.0456 »	= 8.90 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0590 » + 0.0106 g	= 0.0696 g
				= 13.61 pCt. Ozon,

¹⁾ Die zweite Zahl entspricht der Nachbläuung.

V.	Durch Wägung gefunden	0.0402 g = 7.88 pCt. Ozon,
	» Titration »	0.0523 » + 0.0083 g = 0.0606 g = 11.89 pCt. Ozon,
VI.	» Wägung »	0.0450 » = 8.03 pCt. Ozon,
	» Titration »	0.0585 » + 0.0102 g = 0.0687 g = 12.27 pCt. Ozon,
VII.	» Wägung »	0.0501 » = 9.82 pCt. Ozon,
	» Titration »	0.0576 » + 0.0105 g = 0.0681 g = 13.35 pCt. Ozon.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass die Anwendung neutraler Jodkaliumlösungen zu richtigen und zwar sehr genauen Resultaten führt, während die früher meist benutzte Methode, bei welcher das Ozon in saure Jodkaliumlösung geleitet wurde, etwa 50 pCt. zu hohe Werthe liefert.

Hierdurch werden selbstverständlich die Angaben Brunck's (l. c.) über die Einwirkung des Ozons auf neutrale Jodkaliumlösungen, die dabei behauptete Bildung von K_2O_2 , der Verlust an Ozon u. s. w. hinfällig, während die unverhältnissmässig grossen Mengen von ausgeschiedenem Jod bei Anwendung saurer Jodkaliumlösungen zunächst räthselhaft erscheinen.

Ich bin weit entfernt, jetzt schon eine sichere Erklärung für diese Beobachtungen liefern zu können, glaube aber darauf hinweisen zu sollen, dass die nächstliegende Annahme die ist, dass man es hier mit einer Katalyse zu thun habe, indem das vorhandene Ozon die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff Jodwasserstoffsäure zerlegt, wesentlich erhöht. Während nämlich reiner Sauerstoff aus sauren Jodkaliumlösungen erst nach Stunden Spuren von Jod ausscheidet, müsste dies bei Anwesenheit von Ozon sofort geschehen. Diese Auffassung, die schon an und für sich etwas gewagt erscheint, wenn man auch manche Analogien kennt, ist nicht im Stande, alle Beobachtungen zu erklären. Namentlich gilt dies von der starken Nachbläuung, die wir, nach dem Verhalten gegen Eisenvitriollösung und gegen Chromsäure, als durch Wasserstoffsuperoxyd veranlasst betrachten müssen.

Man kann aber auch annehmen, dass das Ozon auf die Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung wirkt:



welche Ansicht nicht nur qualitativ, sondern nahezu quantitativ die beobachteten Vorgänge, d. h. die ausgeschiedene Menge Jod, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und sogar das Verhältniss beider erklärt. Doch ist auch diese Auffassung nicht einwandfrei.

Es liegen hier also noch mehrere Fragen vor, deren Beantwortung wir auf später verschieben müssen.

Auch mit einer Reihe anderer Fragen, deren Lösung jetzt vielleicht möglich ist, wollen wir uns beschäftigen, u. a. mit den genaueren Bedingungen der Bildung und der Zersetzung des Ozons.