

111. Franz Fischer und Hans Tropsch: Notiz über Farbe und Oxydationswert einiger Ozonlösungen.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim-Ruhr).

(Eingegangen am 27. April 1917.)

Bei der Ozonisierung von Fettkohle, die wir in Eisessig suspendiert hatten¹⁾, war nach 12 Stunden die Menge des in Lösung Gegangenen auffallend groß, wie wir aus dem Abdampfrückstand des Filtrates ersahen. Um festzustellen, ob der Eisessig bei lang andauernder Ozonisierung wesentliche Mengen nicht flüchtiger Oxydationsprodukte liefert, z. B. Oxalsäure, stellten wir mit etwa 6-proz. Ozon, das einem Zehnrohren-Apparat von Siemens & Halske entstammte und aus Sauerstoff hergestellt war, ebenfalls bei Zimmertemperatur einen 12-stündigen blinden Versuch an.

Nach Schluß des Versuches war der Eisessig hell himmelblau gefärbt. Während sich beim Abdampfen des Eisessigs zeigte, daß nennenswerte Mengen Oxalsäure nicht entstanden waren, schien uns die Blaufärbung des Eisessigs durch Ozon bei Zimmertemperatur doch etwas auffallend. Harries und Koetschau hatten zwar beobachtet, daß bei der Ozonisierung bei -70° in Methylchloridlösung²⁾ das Lösungsmittel nach dem Absättigen des gelösten Körpers durch überschüssiges Ozon blau gefärbt wurde. Ferner hat Erdmann³⁾ bei -70° blaue Lösungen von Ozon in Phosgen beschrieben. Daß bei so tiefer Temperatur blaue Lösungen von Ozon existieren, ist ja auch nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß das reine flüssige Ozon bei -106° siedet.

Aber da wir in der Literatur bisher nichts darüber gefunden haben, daß sich schon bei Zimmertemperatur blaue Ozonlösungen in Eisessig herstellen lassen, so schien uns die Beobachtung zunächst etwas verdächtig. Wir haben deshalb den Versuch mehrmals wiederholt, und es zeigte sich, daß bei Anwendung von 6-prozentigem Ozon die Blaufärbung des Eisessigs, wenn man ein Reagensrohr von etwa 3 cm Weite nimmt, schon nach einer Minute zu erkennen ist und nach fünf Minuten ihr Maximum erreicht. Das lange Durchleiten war also gar nicht notwendig. Wir versuchten dann noch andere Lösungsmittel und stellten dabei fest, daß die blauen Ozonlösungen ebensogut hergestellt werden können mit Tetrachlorkohlenstoff, etwas weniger gut mit Chloroform. In Essigester und in Essigsäure-anhydrid sind

¹⁾ Fortsetzung der Arbeit: B. 49, 1472 [1916].

²⁾ B. 42, 3308 [1909].

³⁾ A. 362, 148 [1908].

wesentlich schwächer gefärbte Lösungen zu erhalten, dagegen nicht in Ameisensäure und auch nicht in Wasser. In der Ameisensäure ist deutlich Entwicklung von Kohlensäure zu beobachten.

Es wäre nun noch möglich gewesen, daß irgend welche Stickoxyde, die ja, da der komprimierte Sauerstoff meist etwas stickstoffhaltig ist, bei der Ozonisierung entstehen konnten, die Blaufärbung hervorriefen. Wir haben deshalb uns durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure ozonhaltigen Sauerstoff gemacht und erhielten damit dieselbe Blaufärbung. Die Stickoxyde sind demnach ausgeschlossen.

Bei einem Versuch mit Tetrachlorkohlenstoff ließ sich sehr schnell zeigen, daß die Stärke der Blaufärbung von dem Partialdruck des Ozons in dem angewendeten ozonhaltigen Sauerstoff abhängt. Ließ man nämlich erst in langsamem Strom den Sauerstoff den Ozonisierungsapparat durchfließen, so daß er am Austritt etwa 6-prozentig war in Bezug auf Ozon, dann färbte sich der Tetrachlorkohlenstoff nach wenigen Minuten schön blau. Erhöhte man jetzt die Geschwindigkeit des Sauerstoffs, wodurch sein Prozentgehalt an Ozon zurückging, so verblaßte die Färbung des Tetrachlorkohlenstoffs. Die alte Färbung wurde wieder erreicht, wenn die Geschwindigkeit des Sauerstoffs wieder verringert wurde. Die Erklärung scheint uns einfach darin zu liegen, daß der Prozentgehalt an Ozon bei schnellem Durchstreichen des Sauerstoffs durch die Ozonröhre herabgeht. Dieses schwächere Ozon lüftet nun die Ozonlösung so lange aus, bis deren Konzentration zu dem neuen Partialdruck des Ozons in dem Gase paßt.

Da nun Wasser keine Blaufärbung zeigte, so interessierte es uns, festzustellen, ob etwa die Ozon-Konzentration im Tetrachlorkohlenstoff größer war. Zunächst wurde in 60 ccm Wasser etwa 6-prozentiges Ozon eingeleitet bei 18° und einem Barometerstand von 765 mm. Nach einer halben Stunde und nach 3 Stunden wurden je 25 ccm herausgenommen, mit verdünnter Jodkaliumlösung versetzt, dann in der üblichen Weise angesäuert und titriert. Wir fanden als Löslichkeit des Ozons 57.6 mg oder 27 ccm im Liter. Beachtet man, daß der Partialdruck des Ozons nur 6% betrug, so würden sich bei 18° für 100-prozentiges Ozon berechnen 980 mg oder 460 ccm im Liter, was mit den Angaben der Literatur¹⁾ annähernd übereinstimmt.

Wurde in derselben Weise mit Tetrachlorkohlenstoff verfahren, so fanden wir nach einer halben Stunde für 10 ccm einen Verbrauch von 1.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nach 3 Stunden denselben Verbrauch bei 15° und einem Barometerstand von 760 mm, was auf den Liter

¹⁾ Fonrobert, Das Ozon, S. 76 [1916].

berechnet bei 6-prozentigem Ozon $384 \text{ mg} = 179 \text{ ccm}$ gibt und bei 15° auf 100-prozentiges Ozon umgerechnet in roher Annäherung 6.400 mg oder 3000 ccm für den Liter. Der Tetrachlorkohlenstoff löst also etwa 7-mal so viel Ozon¹⁾ als das Wasser und enthält im Liter 3-mal mehr Ozon als der bei der Ozonisierung verwendete Sauerstoff. In ihm befindet sich also dem angewendeten Gase und erst recht dem Wasser gegenüber das Ozon in einem verdichteten Zustand, wodurch wohl auch die Blaufärbung dieser Lösung erklärt werden darf. Schließlich sei auch noch darauf hingewiesen, daß ganz naturgemäß die Lösungsmittel die Blaufärbung beobachten lassen, welche sich auch in der Praxis bei der Ozonisierung gelöster Körper als geeignet und wenig angreifbar erwiesen haben.

Bezüglich der Beständigkeit der blauen Lösungen läßt sich Folgendes sagen: Die blaue Färbung in Tetrachlorkohlenstoff verblaßt noch nicht völlig in 15–20 Stunden, in Eisessig hält sich die Farbe ebenso lange, in den anderen Lösungsmitteln verblaßt sie schneller.

Die Versuche sind so leicht durchzuführen, daß sie auch als Vorlesungsversuche in Betracht kommen, es ist nur eine Ozonröhre nötig, bis zum Auftreten der Färbung dauert es dann etwas länger.

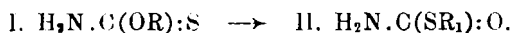
Mülheim-Ruhr, im April 1917.

112. Angelo Knorr: Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage bei den Iminoester-Salzen. III. Mitteilung über Iminoester.

[Aus dem 1. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. April 1917.)

Vor längerer Zeit haben Wheeler und Barnes²⁾ die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die Thioncarbaminsäureester (I.) unter dem Einfluß von Halogenalkylen in die isomeren Thiolverbindungen, die Thiocarbaminsäureester oder Alkyl-thiolkohlsäure-amide, (II.) übergehen:



¹⁾ Es ist nicht anzunehmen, daß etwa abgespaltenes Chlor das Ergebnis gefälscht hat, die Konstanz des Oxydationswertes und der Farbe spricht dagegen. Der Ozongehalt der Eisessiglösung konnte nicht titrimetrisch ermittelt werden, weil die Einwirkung von O_3 auf Jodkalium in saurer Lösung bekanntlich keine zuverlässigen Werte gibt.

²⁾ Am. 22, 141 [1899]; C. 1899, II, 618.