

Fluor und Phosphorsäure fand sich nicht vor.

Zweifelsohne stehen das flüssige und das feste Chloraluminiumpräparat in einem engen genetischen Zusammenhang und ebenso sicher dürften beide als technische Nebenprodukte anzusprechen sein. Nach den accessorischen Bestandtheilen zu urtheilen möchte ich dieselben nicht für Nebenprodukte der Thonerdeindustrie als vielmehr der Sodaindustrie halten, und zwar erzeugt zur Verwerthung der Salzsäure.

Ihre Herstellung könnte in folgender Weise geschehen. Rohs, aber ziemlich eisenfreie Salzsäure lässt man unmittelbar auf schwach gerösteten Porzellanthon einwirken. Die resultirende concentrirte Lösung ist das flüssige Chloraluminium. Das ungelöste wird unter Zusatz von etwas Chlornatrium und Schwefelsäure oder dem Rectificationsrückstand der rohen Salzsäure bei gelinder Hitze getrocknet und ist das Chloraluminiumpulver.

### 138. L. Carius: Ueber Absorption von Ozon in Wasser.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Frage, ob Ozon von reinem Wasser in nachweisbarer Menge gelöst oder, besser gesagt, absorbirt werde, scheint als bisher ganz unentschieden betrachtet werden zu müssen, da von vielen Chemikern mehr oder weniger bestimmt behauptet ist, das Ozon sei „unlöslich“ in Wasser. Dass das Ozon vom Wasser absorbirt werde, ist besonders von Soret\*) angedeutet; ich habe nie daran gezweifelt, dass dieses in messbarem Verhältniss geschehe, und zwar, weil bisher von keinem Gase bekannt geworden ist, dass es (bei sorgfältiger Prüfung) nicht in messbarer Menge vom Wasser absorbirt würde.

Leitet man ozonhaltiges Sauerstoffgas bei niederer Temperatur in reines Wasser in einem nicht zu weitmündigen Gefässe, so nimmt das Wasser allmählig den charakterischen Geruch des Ozons an und giebt alle die gewöhnlichen analytischen Reaktionen des Ozons. Indessen nur, wenn das Gas nicht gar zu arm an Ozon war, lässt sich diese Beobachtung machen; mir war z. Th. die Thatsache schon seit Jahren bekannt, indem ich bei der Darstellung grösserer Mengen ozonhaltigen Sauerstoffs nach der Methode von Soret für die Zwecke der Vorlesung oft Gelegenheit hatte, sie zu beobachten. Für den vorliegenden Zweck handelte es sich vor Allem darum nachzuweisen, dass das von Wasser Aufgenommene wirklich Ozon

\*) Compt. rend 56, 890.

sei, und dass nicht Wasserstoffsperoxyd oder salpetrige Säure die Veranlassung der auf Ozon deutenden Reaktionen sei.

Zur Darstellung des Ozons bediente ich mich der vortrefflichen Methode von Soret\*), durch Electrolyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platiniridium-Dräthen als Electroden. Ueber den Gehalt des erhaltenen Sauerstoffs an Ozon werde ich unten noch einige Bestimmungen geben. Die Darstellung des Ozonwassers, der Absorption von Ozon (und Sauerstoff) in reinem Wasser, geschah für diesen Zweck so völlig in der unten für den Zweck der quantitativen Bestimmungen beschriebenen Weise, dass ich hier nichts weiter darüber anzuführen brauche, als dass auch hier das absorbirende Wasser die Temperatur  $+0,5$  bis  $3^{\circ}$  besass, das Einleiten etwa 2 Stunden lang fortgesetzt, und durch Einsetzen des Glasstöpsels unter Verdrängung zugleich von etwas Wasser für sichere Entfernung alles nicht absorbirten Ozons gesorgt wurde. — Die Prüfung dieses Ozonwassers gab nun folgende Resultate.

1) Die Flüssigkeit zeigte stark und unverkenubar rein den so charakteristischen Geruch nach Ozon.

2) Auf Zusatz von Jodkaliumlösung zu dem Wasser färbte es sich von freiem Jod direct deutlich braungelb, und der weitere Zusatz von Stärkelösung brachte eine so intensive Bläuung hervor, dass nach einiger Zeit ein starker blauer Absatz entstand. — Wurde ferner das Ozonwasser umgekehrt zu der Jodkalium-Stärke-Lösung gesetzt, so konnte die erst entstandene Bläuung durch weiteren Zusatz von Ozonwasser leicht wieder vollkommen zum Verschwinden gebracht werden; ebenso wurde eine wässrige Lösung von Jod leicht durch das Ozonwasser entfärbt, indem in beiden Fällen das Ozon eine Oxydation des Jodes zu Jodsäure bewirkte. —

Setzt man zu dem Ozonwasser in geschlossenem Gefässe etwas Thalliumoxydulösung, so entsteht nach einiger Zeit (bei concentrirtem Wasser schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde, bei verdünntem langsamer) die Abscheidung von braunem flockigem Thalliumoxyd, dessen Natur auch noch durch Sammeln und weitere Prüfung sicher gestellt wurde. —

Das Ozonwasser entfärbt in energischer Weise Indigo und Lacmus und färbt Guajacinctur tief blau.

3) Lässt man Ozonwasser an der Luft stehen, so verliert es sehr bald seinen Geruch und die intensive Wirkung auf die genannten Reagentien, so dass besonders beim Durchleiten von Luft oder gelinden Erwärmen bald alles Ozon verschwunden ist. — Zur Prüfung der aus dem Wasser entweichenden Gase wurde aus ganz gefüllten Cylindern etwas Wasser entleert, und dieselben dann geschlossen. In dem auf diese Weise im Cylinder entstandenen Gemenge von Luft

mit dem Gase aus der Flüssigkeit konnten alle Reaktionen angestellt werden, welche gewöhnlich zur Nachweisung des Ozons benutzt werden. So wurde Jodkaliumstärke-Papier sogleich und intensiv gebläut, Manganoxydul- und Blei-Papier unter Bildung der Superoxyde bald gebräunt, und bei Thalliumoxydul-Papier trat nach  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden in den mehrfachen Versuchen stets deutliche, meist starke Bräunung unter Bildung von Thalliumoxyd ein.

Bringt man in eine mit möglichst concentrirtem Ozonwasser ganz gefüllte Flasche Blattsilber und sorgt dafür, dass das Silber vollständig von Wasser bedeckt ist, so kann man eine solche Flasche lange stehen lassen, ohne dass das Silber verändert wird, oder das Ozon verschwindet. Wenn dagegen in dem Gefässe ein kleiner freier Raum war, in welchem das Blattsilber an der Wand haftete, so gelang es mir bei 2 Versuchen, eine wenn auch nicht bedeutende so doch deutlich wahrnehmbare Schwärzung des Silbers, also Bildung von Silbersuperoxyd, zu erhalten. Im einen Falle war das Ozonwasser, wie oben genannt, selbst dargestelltes, im andern das käufliche, wovon ich unten zu sprechen habe; in beiden Fällen stellte sich die Schwärzung erst nach einigen Tagen ein. In zwei andern Versuchen mit selbst dargestelltem Ozonwasser gelang die Bildung von Silbersuperoxyd nicht.

Das im Vorhergehenden beschriebene Verhalten der durch Einleiten von ozonhaltigem Sauerstoff in reines Wasser erhaltenen Flüssigkeit beweist völlig sicher, dass dieselbe Ozon in nicht sehr geringer Menge absorhirt enthält. Der Geruch der Flüssigkeit, die directe Abscheidung von Jod aus Jodkalium und die Oxydation des Jodes zu Jodsäure, die Bildung von Thalliumoxyd aus Thalliumoxydul dürfen wohl als vollkommen entscheidend in dieser Frage angesehen werden, ganz abgesehen von der Bildung von Silbersuperoxyd, die nur in besonders günstigen Fällen zu gelingen scheint. — Es war nun aber noch der directe Nachweis zu liefern, dass in einer solchen Absorption von Ozon in Wasser nicht auch Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure vorhanden seien, obgleich die Anwesenheit beider sehr unwahrscheinlich war, da eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd hier kaum anzunehmen, und eine solche von salpetriger Säure nur aus einem Gehalt des Wassers vor der Absorption an Ammoniak stammen könnte, die salpetrige Säure aber durch das ja reichlich vorhandene Ozon in Salpetersäure übergeführt sein würde.

Blaues, sehr empfindliches Lacomuspapier wurde von frisch bereitetem Ozonwasser in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde entfärbt. Dabei zeigte sich gegen Ende stets ein Farbenton, der einer undeutlichen Röthung durch Säure wenigstens verglichen werden kann. Ich liess daher sorgfältig vorbereitetes Ozonwasser, in offenem Cylinder sorgfältig vor Staub und Ammoniakgas geschützt, stehen, bis dasselbe nach einigen

Tagen nicht mehr auf Jodkaliumstärkelösung einwirkte, und prüfte nun die Reaction dieses Wassers auf Lacmuspapier; dasselbe veränderte die Farbe von sehr empfindlichem blauem Lacmuspapier durchaus nicht. \*)

Um die Prüfung auf Wasserstoffsperoxyd anzustellen, wurde das Einleiten des ozonhaltigen Sauerstoffs länger als für die andern Versuche, einmal sogar 12 Stunden, fortgesetzt. Dieses stark mit Ozon beladene Produkt wurde durch Schütteln mit reinem Aether und kleinen Mengen sauren chromsauren Kaliums geprüft, aber bei mehrfachen Versuchen ohne die geringste Bläuung des Aethers wahrnehmen zu können. Ferner erwärme ich diese Flüssigkeit im offenen Becherglas auf 30 bis 40°, bis nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde eine Probe die Jodkaliumstärkelösung nicht mehr bläute, und prüfte nun mit letzterer unter Zusatz von etwas Eisenvitriollösung. Auch auf diesem Wege konnte keine Spur von Wasserstoffsperoxyd aufgefunden werden.

Durch diese letztgenannten Versuche ist, glaube ich, sicher entschieden, dass die hier benutzte Ozonlösung allein Ozon (und Sauerstoff) aber keine nachweisbaren Mengen Wasserstoffsperoxyd oder salpetrige Säure enthielt. Ferner kann man wohl sagen, dass auch auf beliebig anderem Wege dargestelltes ozonhaltiges Sauerstoffgas, wenn es rein ist, mit Wasser eine Absorption erzeugt, die frei von den genannten beiden Körpern sein muss.

Bei einem Versuch zur Bestimmung der Absorptionsgrösse des Ozons handelt es sich um ein Gemenge zweier Gase, so dass die Methode, ein gemessenes Volumen des Gases mit einem gemessenen des Wassers in Berührung zu bringen, und aus den Beobachtungen auf dem von Bunsen \*\*) angegebenen Wege die Absorptionsgrösse des Ozons zu berechnen, hier leider kaum in Frage kommen kann. Ich habe daher versucht die Zweite einzuschlagen, wonach ein möglichst (unendlich) grosses Volumen des Gasgemisches durch die Flüssigkeit geleitet wird, und weiter das absorbirte Ozon auf chemischem Wege bestimmt. Leider mangeln aber auch für diese Methode die für exacte Resultate erforderlichen Bedingungen. Nach allen bekannten Methoden kann man das Ozon nur mit sehr viel Sauerstoff gemengt darstellen; dadurch wird aber, selbst wenn der Absorptionscoefficient des Ozons für den mittleren Druck relativ gross wäre, die unter dem partiären Drucke des Ozongases davon absorbirte Menge sehr klein. Man ist daher genöthigt, grosse Volumina Wasser zur Absorption anzuwenden, damit die Bestimmung der Ozonmenge hinreichend genau ausfällt, und demgemäss natürlich auch

\*) Auch salpetrigsaures Ammonium war nicht vorhanden, da Jodkaliumstärke auch nach Zusatz von Salzsäure nicht gebläut wurde.

\*\*) Gasometrische Methoden. S. 136 u. f.

grosse Volumina ozonhaltigen Sauerstoffs durch erstere hindurchzuleiten. Keine der bekannten Methoden zur Darstellung liefert auch nur annähernd ein hinreichend constant zusammengesetztes Gemisch von Ozon und Sauerstoff auf einige Zeitdauer. Es scheint daher mit den bekannten Mitteln unmöglich zu sein, exacte Bestimmungen des Absorptionscoefficienten des Ozons anzustellen. In diesem Sinne sind denn auch die unten mitgetheilten Versuchsergebnisse aufzufassen; sie sollen nicht zur Ableitung des Absorptionscoefficienten dienen, sondern nur einen Anhalt für die Beurtheilung der Quantität von Ozon, die unter den gegebenen Umständen vom Wasser absorbt wird, geben.

Die Darstellung des ozonisirten Sauerstoffs geschah, wie oben erwähnt, nach der Methode von Soret. Der positive Poldraht befand sich in einer etwa 0<sup>m</sup>,20 bis zur beginnenden Verengung in der verdünnten Schwefelsäure eingetauchten und also damit gefüllten Glocke von 0<sup>m</sup>,02 Durchmesser, wodurch es möglich wurde, das Gas in höhere Flüssigkeitsschichten einströmen zu lassen. An diese Glasglocke war das Gasleitungsrohr angelöthet, dasselbe ist M-förmig und der mittlere Theil passend zu Kugeln aufgeblasen, die mit etwas Wasser gefüllt, zur völligen Befreiung des Gasgemenges von der überspritzenden Flüssigkeit dienen. Ausser den beiden Poldrähten war in dem als Zersetzungszelle dienenden Glaszylinder noch ein Thermometer eingefügt. Bei allen Versuchen war die Zersetzungszelle in Eis eingesetzt, und die Temperatur im Innern schwankte von +0,5 bis 3°. Der Ozongehalt des so erhaltenen Gases ist nicht constant, wie schon Soret fand; die folgenden beiden Bestimmungen sind festgestellt, indem das Gas in einem ganz in das in einer geräumigen Glaswanne befindliche, destillirte Wasser eingetauchten Cylinder aufgefangen wurde, in welchen eine mit Jodkaliumlösung gefüllte zugeschmolzene Glaskugel eingelegt war. Nach Beendigung der Füllung wurde der Glasstöpsel des Cylinders unter Wasser unter möglichster Vermeidung einer Aenderung von Druck und Temperatur eingeschoben, durch starkes Schütteln die Jodkaliumkugel zerschüttelt, und das Ozon absorbt, worauf der Inhalt des Cylinders der Titration nach der Methode von Bunsen unterworfen wurde. Ich erhielt folgende Resultate:

	Vol.	° C.	Barom.	Wasser- druck	Vol. bei 0° u. 0,76	$\alpha$	$\omega$	$t$	$t'$
Vers. 1	71,3	19,0	<sup>m</sup> 0,7385	<sup>m</sup> 0,120	64,12	0,00104	1	69,4	62,3
Vers. 2	71,5	19,0	0,7382	0,124	64,30	0,00104	1	66,9	58,4

Daraus ergibt sich:

Vers. 1 . . . 0,929 Vol. P. C. Ozon (O<sub>3</sub>).  
 Vers. 2 . . . 1,211 - - - -

Die Absorptionsversuche stellte ich so an, dass das Gas in einen mit Wasserstoff ganz gefüllten Cylinder eingeleitet wurde, auf dessen obern Rand eine aufgeschliffene Glasplatte gelegt war, um so den Zutritt der Luft zu verhindern; die Temperatur wurde bei allen Versuchen bei + 2 bis 4° erhalten und der Gasstrom 2 bis 3 Stunden lang so unterhalten, dass mindestens auf jede Secunde eine starke Blase kam. Nach Beendigung des Versuches wurde der Glasstöpsel auf den noch im Eise stehenden Cylinder gesetzt, und so unter Verdrängen des Ueberschusses ein genaues Maass der Flüssigkeit gewonnen, der Stöpsel darauf wieder vorsichtig gehoben, sofort mit Jodkaliumlösung übergossen und diese in den Cylinder fliessen gelassen. auf den Rand desselben die Glasplatte aufgelegt und nach vollständiger Mischung der Jodkaliumlösung mit der Absorptionsflüssigkeit, die Titrirung des freien Jodes nach Bunsen ausgeführt.

Folgende sind so erhaltene Resultate:

	Wasser-Vol.	$\alpha$	$v$	$t$	$t'$	Gefund. Ozon	° C	Barom.
Vers. 1	73,5 Cbc.	0,00104	1	49,6	45,5	0,00081	+ 1 — 2,5	<sup>m</sup> 0,7365
Vers. 2	73,5 -	—	1	55,0	51,6	0,00067	+ 0,5 — 2,0	0,7390
Vers. 3	73,5 -	—	1	81,9	78,8	0,00061	+ 1 — 3,2	0,7426

1000 Cbc. Wasser haben daher in diesen drei Versuchen unter den angegebenen Umständen neben Sauerstoff absorbirt:

Vers. 1 . . . 0,0109 Grm. Ozon = 5,11 Cbc. bei 0° und 0°,76  
 - 2 . . . 0,0091 - - - = 4,24 - - - -  
 - 3 . . . 0,0083 - - - = 3,86 - - - -

Aus diesem Befunde geht hervor, dass die Absorptionsgrösse des Ozons eine recht erhebliche sein muss, da der partiare Druck, unter dem es absorbirt wurde, ja ein so sehr kleiner war. Die Differenzen der drei Resultate sind wenigstens nicht grösser, als aus dem Mangel der Vorbedingungen für exacte Resultate erwartet werden musste.

Ich schliesse diese Mittheilung mit einer kurzen Angabe über das käufliche sog. Ozonwasser, und zwar das aus der Fabrik der HH. Krebs, Kroll & Co. zu Berlin, dessen Prüfung ich auf Verwendung des pract. Arztes Hrn. Dr. Lender übernahm.

Dieses Ozonwasser zeigte bei der qualitativen Prüfung vollstän-

dig dasselbe Verhalten, wie ich im Eingange für das von mir dargestellte beschrieb, und wurde also als eine Absorption von Ozon (und Sauerstoff) ohne nachweisbare Mengen von salpetriger, Salpetersäure oder Wasserstoffsperoxyd erkannt.

Die quantitative Bestimmung gab mit zwei Proben verschiedener Sendungen folgende Resultate:

	Wasser-Vol.	$\alpha$	$\omega$	$t$	$t'$	Gefund. Ozon
Vers. 1	319,0 Cbc.	0,00104	1	52,0	36,5	0,00305
Vers. 2	325,0 -	—	1	47,4	33,0	0,00283

1000 Cbc. dieses käuflichen Ozonwassers enthielten daher:

Vers. 1 . . 0,00955 Grm. Ozon = 4,45 Cbc. bei 0° und 0°,75,  
 - 2 . . 0,00871 - - - = 4,06 - - - -

### 139. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CVII; in der Sitzung vom 13. Mai vorgez. von Hrn. A. W. Hofmann.)

#### II. Safranin.

Während wir mit den blauen Farbstoffen beschäftigt waren, welche sich durch die Einwirkung der aromatischen Monamine auf das Azodiphenyldiamin bilden, wurde unsere Aufmerksamkeit einem schönen rothen Theerpigmente zugelenkt, welches schon seit mehreren Jahren unter dem Namen Safranin im Handel vorkommt und sich nachgerade als Surrogat für Safflor in der Baumwollen- und Seidenfärberei eingebürgert hat. Das Safranin ist bis jetzt einer eingehenden Prüfung nicht unterworfen worden und da dieser wichtige Farbstoff, soweit die allerdings sehr unvollständigen Angaben über seine Darstellung reichen, ebenfalls von den aromatischen Azodiaminen abstammen schien, so haben wir denselben mit in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen.

Ausgangspunkt unserer Arbeit war die Substanz, wie sie im Handel vorkommt. In grösserer Menge ist sie von der Firma Tillmanns in Crefeld bezogen worden. Eine andere Probe von Safranin hat uns Hr. Dr. J. Wolf freundlichst zustellen wollen, eine dritte endlich verdanken wir unserem Freunde Hrn. Charles Girard in Paris. Die beiden erstgenannten Proben wurden uns als fabrikmässig