

648. Ludwig Ilosvay von Nagy-Ilosva: Von den bei der Aufeinanderwirkung von Ozon und Ammoniak sich bildenden Nebenproducten.

[Vorgetragen in der Sitzung der math.-naturwissenschaftl. Classe der Ung. Akademie den 20. Nov. 1894.]

(Eingegangen am 22. December.)

Im Jahre 1874 veröffentlichte Carius seine Abhandlungen über die Aufeinanderwirkung des Ozons und des Ammoniaks ¹⁾. Seine Versuche führte er ausschliesslich mit auf elektrolytischem Wege dargestelltem Ozon aus, u. z. indem er

1. in Glascylindern verdünntere oder concentrirtere Ammoniaklösung mit ozonisirtem Sauerstoff so lange stehen liess, bis der die Reaction kennzeichnende Nebel verschwunden war;
2. indem er ozonisirten Sauerstoff durch 0.06 procentige, in Eis gekühlte Ammoniaklösung trieb, und
3. indem er auf verdünnte Ammoniaklösung Ozonwasser einwirken liess.

Das Resultat seiner Versuche war, dass sich Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit und Wasserstoffsperoxyd bildeten. Thatsache ist, dass das Wasserstoffsperoxyd, das Ammoniumnitrit zu Nitrat oxydierend, schliesslich zersetzt wird; da sich jedoch die Oxydation sehr langsam vollzieht, bleiben diese zwei Körper auch längere Zeit nebeneinander bestehen. Carius folgerte, sich auf diese Versuche und auf jene Daten stützend, nach welchen in der Luft Ammoniak und Ozon enthalten wäre, dass auch das Ozon eine Ursache der Bildung des in der Luft nachweisbaren Ammoniumnitrites und Ammoniumnitrates sei, während er das in der Luft nachgewiesene Wasserstoffsperoxyd als ein Product betrachtete, welches infolge der Aufeinanderwirkung des Ozons und Ammoniaks entstanden ist.

Carius bediente sich zur Nachweisung des Wasserstoffsperoxyds einer Lösung von Jodkalium und Stärke, in Gegenwart von Eisenvitriol, ferner Chromsäure-Aether und fand, dass die Reaction dann am besten gelang, wenn das Ozon auf verdünnte Ammoniaklösung einwirkte. Und wenn sich auch Carius über den Nachweis des Wasserstoffsperoxyds nicht mit einer solchen Entschiedenheit äusserte, dass man dessen Bildung als unbedingt bewiesen annehmen könnte, ja sogar das Resultat bei zweien von den dreierlei Vorgehen so darstellte, dass die Nachweisung der salpetrigen Säure und des Wasserstoffsperoxyds jedes für sich sehr schwach oder gar nicht gelungen ist, so fand ich in der Literatur doch keine Daten, aus welchen

¹⁾ Ann. d. Chem. 174, 49—56 und diese Berichte 7, 1481—1484.

erwiesen wäre, dass sich jemand mit der Bekräftigung der Erfahrungen von Carius befasst hätte.

Diese Umstände veranlassten mich, die Versuche von Carius zu wiederholen.

Meine Versuche führte ich mit durch Elektrolyse und den Siemens'schen Apparat dargestelltem Ozon aus.

Das elektrolytische Ozon stellte ich aus Schwefelsäure von derselben Concentration und in einem elektrolytischen Apparate dar, welcher auf dieselbe Weise und in derselben Grösse (mit dem Strom von 16 grösseren Bunsen'schen Elementen) zusammengestellt war, wie jener von Carius ¹⁾. Wo ich Absorptionsröhren anwenden musste, benutzte ich auch diese in der von ihm empfohlenen Form und Grösse ²⁾.

Mit dem Siemens'schen Apparate ozonisirte ich solchen Sauerstoff, der aus einem Gemisch von Manganhyperoxyd und chlorsaurem Kali entwickelt war; das durch Kalilauge gewaschene Gas trocknete ich mit concentrirter Schwefelsäure.

Ich muss vorausschicken, dass ich jene Experimente von Carius, welche er mit Ozonwasser und verdünntem Ammoniak ausführte, nur in drei Fällen wiederholt habe und war deshalb, weil ich ozonhaltigen Sauerstoff kürzere oder längere Zeit durch gekühltes Wasser durchtreibend, in 100 ccm Wasser nie mehr Ozon fand als höchstens 0.0015 g, und während ich, der starken Verdünnung entsprechend, auf salpetrige Säure doch wenigstens eine schwache Reaction erhielt, gelang mir der Nachweis der Salpetersäure zumeist nicht. Ich untersuchte auch auf Wasserstoffsulphoxyd, doch ohne Erfolg.

Desto mehr Versuche führte ich nach folgendem Verfahren aus:

A) Ich füllte 6—8 L. fassende Flaschen mit ozonhaltigem Sauerstoff und goss in diese mehr oder weniger Ammoniak enthaltende Ammoniaklösung. Um das Gewicht des Ammoniaks im Verhältniss zu jenem des Ozons festzustellen, nahm ich an, dass Ozon das Ammoniak zu Salpetersäure oxydirt, indem es nach der Gleichung:



auf 0.192 g Ozon 0.017 g Ammoniak bedarf; ich nahm ferner an, das der Ozongehalt des Sauerstoffs constant ist, in welchem Falle, im Mittel von mehreren Versuchen, in 6 L. Sauerstoff 0.258 g und in 8 L. 0.334 g Ozon enthalten sein können. Auf Grund dieser Voraussetzungen wog ich auf 0.258 g Ozon, 0.023 g, und auf 0.344 g Ozon 0.03 g Ammoniak, respective in anderen Fällen auf ebenso viel Ozon nur den fünften Theil, oder halb soviel, oder zwei, fünf, zehnmal soviel Ammoniak ab. Das Ammoniak goss ich mit soviel Wasser in

¹⁾ Ann. d. Chem. 174, 7.

²⁾ Diese Berichte 7, 1483.

die Flaschen, dass sich die Oxydationsproducte in 2 oder 6 ccm Lösung befanden.

Je geringer die Menge des Ammoniaks ist, desto langsamer erfolgt die Wirkung, die sich in der Nebelbildung äusserst. Die Producte untersuchte ich nach $\frac{1}{2}$, 3, 6, 18 Stunden nach dem Erscheinen des Nebels.

B) Bei einer anderen Versuchsreihe trieb ich durch Elektrolyse oder mit dem Siemens'schen Apparate dargestelltes Ozon durch in Eis gekühlte, mit Ammoniaklösung gefüllte Carius'sche Röhren hindurch. Die Temperatur der Lösung betrug $1.5-2^{\circ}$ C.

Ich verwendete zu 14 — 15 L. ozonhaltigem Sauerstoff 0.025 g Ammoniak in 10 oder in 50 ccm Wasser, ferner 0.25 g und 2.5 g Ammoniak in 10 und 25 ccm Wasser.

Ich trieb den durch Elektrolyse dargestellten ozonhaltigen Sauerstoff $7\frac{1}{2}$, den mit dem Siemens'schen Apparat ozonisirten Sauerstoff 3—4 Stunden lang durch die Ammoniaklösung hindurch.

Die Wirkung offenbarte sich auch diesmal durch Nebelbildung. Auf die entstandenen Producte reagierte ich nach Beendigung des Versuches gleich, manchmal aber nach Verlauf von 12—16 Stunden.

C) Ich untersuchte noch, ob trockenes Ozon und Ammoniak aufeinander einwirken.

Zur Nachweisung des Wasserstoffsuperoxyds benutzte ich in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Titandioxyd, sowie Chromsäure-Aether, zu jener der salpetrigen Säure Sulfanilsäure und Naphtylamin in Essigsäure gelöst und reagierte auf Salpetersäure mit in concentrirter Schwefelsäure gelöstem Diphenylamin. Bei Anwesenheit von sehr viel Ammoniak kann man salpetrige Säure nur so richtig nachweisen, wenn man das Ammoniak vorher mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; wenn man zum Neutralisiren Essigsäure verwendet, so erhält man statt der die salpetrige Säure charakterisirenden rosenrothen Farbe eine schwach gelblich nuancirte kupferrothe Färbung. Bei nachträglichem Vermischen einer solchen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erschien die charakteristische Farbe der Salpetrigsäure-Reaction.

Die Resultate meiner Versuche sind:

1. Wasserstoffsuperoxyd fand ich in keinem einzigen Falle vor, selbst in geringen Spuren nicht. Das Reagiren war auch dann resultatlos, wenn ich, mit mehr Ammoniak arbeitend, die schwach angesäuerte Lösung durch Adestilliren zu concentriren trachtete.

Ich muss bemerken, dass ich zur Chromsäure-Aether-Reaction den Aether reinigen musste, weil sich unter den von den hiesigen Droguisten bezogenen Aetherproben zufällig keine einzige fand, mit welcher ich die Reaction des Wasserstoffsuperoxyds nicht hätte hervorrufen können.

2. Wenn in den Flaschen im Verhältniss zum Ozon nur soviel Ammoniak vorhanden war, als nach der vorstehenden Gleichung das Ozon zu Salzsäure hätte oxydiren können, oder dessen fünfter Theil, die Hälfte, oder das Doppelte, so erfolgte die Einwirkung sehr langsam; man verspürte oft nach 18 Stunden, obwohl die Flüssigkeit alkalisch reagirte, stark den Geruch des Ozons, in einigen Fällen verschwand dieser Geruch in 18 Stunden selbst dann nicht, wenn 5 Mal soviel Ammoniak zugegen war, als das Ozon zu Salpetersäure hätte oxydiren können. In diesen Lösungen war für gewöhnlich wenig salpetrige und viel Salpetersäure. Verschwindet die alkalische Reaction, so können wir, wie dies auch Carius gefunden hat, nunmehr die Anwesenheit von Salpetersäure feststellen.

3. Zwischen dem Ozon und dem Ammoniak ist die Wirkung um so rascher, je concentrirter die Ammoniaklösung ist; war 10 Mal soviel Ammoniak vorhanden, als das Ozon zu Salpetersäure hätte oxydiren können, so verschwand schon nach 2—3 Stunden der Ozongeruch gänzlich. Bei Gegenwart von viel Ammoniak fand ich beträchtliche Mengen von salpetriger und Salpetersäure vor.

4. Wenn der ozonisirte Sauerstoff, wie es Carius für am vortheilhaftesten gehalten, durch eine 0.06 procentige Ammoniaklösung dringt, ist anfangs die Salpetrigsäure- Reaction lebhaft genug, dann wird sie schwächer, und wenn die Lösung kaum alkalisch ist, können wir wenig salpetrige und viel Salpetersäure nachweisen.

2 oder 20 procentige Ammoniaklösung absorhirt stark das Ozon und bilden sich nebeneinander beträchtliche Mengen von salpetriger und Salpetersäure.

Das Ozon von 14 L. ozonisirtem Sauerstoff, durch zwei, je 25 ccm 20 procentige Ammoniaklösung enthaltende Absorptionsröhren geleitet, wird von der letzteren derart zurückgehalten, dass nach dem Austritte aus den Röhren in dem Sauerstoff kein quantitativ bestimmbares Ozon nachgewiesen werden kann.

5. Trocknes Ozon und Ammoniak (versucht bei Zimmertemperatur) wirken aufeinander nicht ein.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass bei Aufeinanderwirkung von feuchtem Ozon und Ammoniak sich Ammoniumnitrit und Ammoniumtriat bilden, Wasserstoffsperoxyd hingegen nicht. Demzufolge wird die Bildung des Wasserstoffsperoxyds gänzlich unabhängig von Ozon sein, wenn auch ein Mal zweifellos dargethan würde, dass in der Luft Ozon und Wasserstoffsperoxyd vorkommen. Ja, wenn wir bedenken, dass beträchtliche Mengen Ozons auf sehr verdünntes Ammoniak ungemein langsam einwirken, müssen wir folgern, dass das Ozon, welches in der Luft in so ausserordentlich grosser Verdünnung vorhanden sein kann, auch bei der Bildung von Nitriten und Nitraten keine wichtige Rolle spielen wird.