

0.2605 g Sbst.: 0.2451 g AgBr. — 0.1321 g Sbst.: 0.2337 g CO<sub>2</sub>,  
0.0364 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 40.40, C 48.46, H 3.02.  
Gef. » 40.03, » 48.25, » 3.06.

### 2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon und 2,3-Dimethoxy- dibrom-phenanthrenchinon.

Das 2,3-Dimethoxyphenanthren sowie dessen Dibromsubstitutionsproduct lassen sich leicht in Eisessiglösung durch Chromsäure zu den zugehörigen Chinonen oxydiren. Dieselben scheiden sich beim Abkühlen der Lösung krystallinisch aus und werden durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Das 2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon bildet dunkelrothe Nadelchen, die bei 304<sup>o</sup> (corr.) schmelzen.

0.1059 g Sbst.: 0.2769 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O. .

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.64, H 4.48.  
Gef. » 71.31, » 4.73.

Das 2,3-Dimethoxy-dibromphenanthrenchinon wird in braungelben, nicht sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten, die den Schmp. 158<sup>o</sup> besitzen. Aus Mangel an Material musste von einer Analyse abgesehen werden.

### 290. O. Brunck: Die quantitative Bestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Das Bestreben, ein so mächtig wirkendes Agens, wie das Ozon, das ein geradezu ideales Oxydationsmittel darstellt, industriellen Zwecken dienstbar zu machen, hat zur Construction einer ganzen Reihe von Apparaten zur Erzeugung dieses Gases im Grossen geführt, und von Jahr zu Jahr mehrt sich die Zahl der Patente auf Ozoniseure, von denen ein jeder für sich gewisse Vorzüge in Anspruch nimmt, wie Verringerung der Gestehungskosten, Erzeugung eines hochprocentigen Gases u. dgl. Thatsächlich hat auch das Ozon bereits die manigfachste Anwendung in der Industrie gefunden, und nur sein vorerst noch etwas hoher Preis steht einer ausgedehnteren Verwendung noch im Wege. Damit hat auch die Frage nach der Bestimmung grösserer Mengen von Ozon in strömenden Gasen Bedeutung gewonnen; die quantitative Ozonbestimmung ist aus dem Rahmen wissenschaftlicher Forschung herausgetreten und Gegenstand der technischen Gasanalyse geworden.

Von den Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Ozons vorgeschlagen wurden, basiren, abgesehen von den colorimetrischen Methoden zur Ermittlung der minimalen, in der Atmosphäre enthaltenen Ozonmengen, die meisten auf dem Verhalten dieses Gases zu einer Jodkaliumlösung. Baumert<sup>1)</sup> titrirte zuerst das hierbei freiwerdende Jod mit schwefliger Säure. Zenger<sup>2)</sup> benutzte Jodwasserstoffsäure als Absorptionsmittel und maass das ausgeschiedene Jod durch thioschwefelsaures Calcium. Houzeau<sup>3)</sup> bestimmte das durch Ozon aus einer neutralen Jodkaliumlösung freigemachte Kaliumhydroxyd mit titrirter Schwefelsäure. Thenard<sup>4)</sup> liess das ozonhaltige Gas einige Minuten mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure in Berührung und titrirte den Ueberschuss derselben mit Kaliumpermanganat zurück. Davy<sup>5)</sup> verfuhr ganz ähnlich, indem er als Absorptionsmittel eine Lösung von Kaliumarsenit verwandte, der er etwas Jodkalium zusetzte und den Ueberschuss der arsenigen Säure durch eine Jodlösung zurückmaass, unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, behufs Neutralisation der freiwerdenden Säure.

Für die Bestimmung grösserer Ozonmengen dürfte nur die auf der Titrirung des aus einer Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jodes beruhende Methode in Betracht kommen und auch nur mehr allein angewandt werden. Das Jodkalium wird bald in saurer, bald in neutraler Lösung angewandt, als Maassflüssigkeit für die Jodbestimmung jedoch ausschliesslich thioschwefelsaures Natrium, da schweflige Säure nur in sehr verdünnten Lösungen richtige Resultate giebt und die sonst sich als Titrsubstanz so vortrefflich eignende arsenige Säure ausgeschlossen ist, da auch bei Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung zu der Titration angesäuert werden muss, behufs Zersetzung des gebildeten Jodats. Eine derartige jodometrische Ozonbestimmung gehört anscheinend zu den denkbar einfachsten analytischen Aufgaben. Und doch wird jeder, der sich näher mit diesem interessanten Körper beschäftigt hat, den Ausführungen Eug. Ackermann's<sup>6)</sup> Verständniss entgegenbringen, der in einem Aufsatz: »Zur quantitativen Bestimmung des Ozons der Ozoniseure grosser Dimensionen«, auf die Unsicherheit und Verschiedenheit der Resultate hinweist, die man unter anscheinend denselben Bedingungen bei der Bestimmung des Ozons erhält. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, glaubt er die Ursache dieser Abweichungen hauptsächlich in dem verschiedenen Verhalten des Ozons gegen Jodkalium suchen zu müssen, je nach der Form, in der man dieses Absorptionsmittel verwendet, ob neutral, angesäuert, verdünnt oder concentrirt; auch Menge und Natur der

1) Pogg. Ann. 89, 38.

2) Compt. rend. 45, 873.

3) Compt. rend. 82, 900.

4) Wien. Acad. B. 24, 78.

5) Compt. rend. 75, 174.

6) Chem. Ztg. 1900, 235.

Säure scheinen von Einfluss auf die Jodausscheidung zu sein. Zum Schlusse weist Ackermann auf die Nothwendigkeit der Schaffung einer brauchbaren Methode hin. Auch O. Fröhlich<sup>1)</sup> zog schon vor längerer Zeit die Möglichkeit in Betracht, dass die Verschiedenheiten der Angaben für den Wirkungswerth englischer Ozonapparate gegenüber denen der Firma Siemens & Halske auf Unterschieden in der Ausführung der titrimetrischen Ozonbestimmung beruhen.

Bereits vor einer Reihe von Jahren habe ich mich anlässlich einer Untersuchung über Ozonbildung<sup>2)</sup> vielfach mit der quantitativen Bestimmung des Ozons beschäftigt, und habe nun neuerdings das Studium der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium unter den verschiedenen Verhältnissen wieder aufgenommen. Wenn die Resultate meiner Versuche auch nicht dazu angethan sein mögen, alle Schwierigkeiten bei der technischen Bestimmung des Ozongehaltes grosser Gasströme zu beheben, so glaube ich doch, dass sie die Ursache jener Abweichungen in genügender Weise zu erklären vermögen.

Bezüglich des Ausführungsmodus der jodometrischen Ozonbestimmung findet man in der Literatur mitunter die ausdrückliche Angabe, dass das Gas in eine neutrale Jodkaliumlösung eingeleitet wurde, öfters auch wird erwähnt, dass man die Lösung zur Vermeidung der Bildung von jodsaurem Kalium vorher ansäuerte, meist ohne nähere Bezeichnung der Art und Menge der Säure; in weitaus den meisten Fällen ist nur von einer Jodkaliumlösung die Rede. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Jodwasserstoffsäure scheint vorwiegend neutrale Jodkaliumlösung benutzt worden zu sein. Die Anwendung einmal einer neutralen, das anderemal einer angesäuerten Jodkaliumlösung bildet den wesentlichsten Unterschied in der Ausführung der jodometrischen Ozonbestimmung, und ich habe zunächst beide Methoden mit einander verglichen.

Es ist schwierig, analytische Methoden auf ihre Genauigkeit und Richtigkeit zu prüfen oder zwei derartige Methoden mit einander zu vergleichen, so lange man nicht in der Lage ist, den zu bestimmenden Körper rein darzustellen oder sich wenigstens Gemische oder Verbindungen desselben mit anderen Stoffen von genau bekanntem Gehalte an demselben zu beschaffen. Es bleibt dann nichts anderes übrig, als alle möglichen Fehlerquellen in Betracht zu ziehen, und experimentell zu prüfen, ob keine derselben das Resultat der Analyse im positiven oder negativen Sinne beeinflusst. Bei der jodometrischen Ozonbestimmung gehen wir von vornherein von der Thatsache aus, dass 48 Gewichtstheile Ozon 253.7 Gewichtstheile Jod frei machen, obwohl dies nach den Arbeiten Soret's zwar wahrscheinlich, aber,

<sup>1)</sup> Elektroch. Zeitschr. 1895, 67.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1796 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 222.

trotz der neueren Versuche Ladenburg's<sup>1)</sup>, wie Städel<sup>2)</sup> und Gröger<sup>3)</sup> gezeigt haben, keineswegs erwiesen ist. Was wir mit Bestimmtheit wissen, ist nur, dass die ausgeschiedene Jodmenge dem wirksamen Sauerstoffe des Ozonmoleküls äquivalent ist. Wir werden daher richtiger nur die Mengen des wirksamen Sauerstoffs, auf den es ja bei den chemischen Processen allein ankommt, bestimmen, gerade wie wir bei der Analyse des Chlorkalks nur die Menge des wirksamen Chlors zu bestimmen pflegen. Diese Gepflogenheit ist offenbar darauf zurückzuführen, dass auch der Chlorkalk sich bereits der ausgedehntesten industriellen Verwendung erfreute, ohne dass seine chemische Natur völlig aufgeklärt war. Indess will ich im Folgenden, um Verwirrungen zu vermeiden, ebenfalls von der allgemeinen und ja auch wahrscheinlich richtigen Annahme ausgehen, dass 2 Atome Jod 48 Gewichtstheilen Ozon entsprechen, das Normalgewicht dieses Körpers demnach 24 ist<sup>4)</sup>.

Da es nicht zugänglich ist, ein gewisses Volumen ozonisirten Sauerstoffs in einem Gasometer anzusammeln, um mit einem derartigen Gasgemische die Versuche anzustellen, so wurde zu jeder Versuchsreihe ein bestimmtes Volumen Sauerstoff unter möglichst sorgfältiger Innehaltung der gleichen Bedingungen ozonisirt. Der in einem Gasometer befindliche Sauerstoff wurde über Schwefelsäure getrocknet und passirte dann einen nach dem Berthelot'schen Principe construirten Ozonapparat, wobei als Elektrizitätsquelle Accumulatoren benützt wurden, deren constante Spannung auch die Induction gleichmässiger Ströme im Rhunkorff gewährleistete. An die Ausflussröhre waren mittels Glasschliff zwei Absorptionsflaschen angeschlossen, von denen die zweite indess nur zur Controlle der Absorption diente. Diese zweite Flasche war mit einem Aspirator verbunden. Das Messen des Gasvolumens geschah durch Auffangen des aus dem Aspirator abfliessenden Wassers in Messkolben. Wasserabfluss und Ausströmungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs aus dem Gasometer waren so regulirt, dass ein eingeschaltetes Manometer weder Ueber- noch Unter-Druck zeigte. Das Flüssigkeitsvolumen in beiden Absorptionsflaschen war bei allen Versuchen das gleiche. Dasselbe wurde nach Beendigung eines Versuchs in einem Messkolben auf 100 ccm verdünnt, wovon dann ein ali-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2830.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 3174.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 3143.

<sup>4)</sup> Wenn Nic. Teclu (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 103) behauptet, dass 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.-thioschwefelsaures Natrium 0.00008 g Ozon entspreche, so ist dies nicht richtig. Unter »Ozon« versteht man doch immer das ganze Molekül, dem wir vorläufig die Grösse 48 zuertheilen müssen; 1 ccm der Maassflüssigkeit entspricht daher 0.00024 g Ozon oder nach meinem obigen Vorschlage 0.00008 g »wirksamem Sauerstoff«.

quoter Theil der Titration mit  $\frac{1}{160}$ -n.-thioschwefelsaurem Natrium unter Zusatz von Stärkelösung unterworfen wurde. Bei jeder Versuchsreihe passirte das gleiche Sauerstoffvolumen mit genau der gleichen Geschwindigkeit unter Einhaltung der gleichen Stromstärke den Apparat. Bei Anwendung des gleichen Absorptionsmittels wurden auf diese Weise ziemlich gut übereinstimmende Resultate erhalten. So wurde in 4 Versuchen bei Benutzung einer 5-procentigen neutralen Jodkaliumlösung gefunden: 32—30—34—31 mg Ozon in 2 L Gas; im Mittel also 32 mg.

Wurde die Jodkaliumlösung jedoch mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, so fand man in 3 Versuchen: 54—58—56 mg Ozon, im Mittel 56 mg. Um die Annahme von Störungen im Ozonisator, die sich der Beobachtung entziehen könnten, auszuschliessen, wurden die Bestimmungen mit neutraler und angesäuertes Jodkaliumlösung abwechselnd ausgeführt in unmittelbarer Reihenfolge.

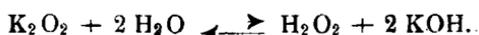
Bei einer zweiten Versuchsreihe, die unter Anwendung eines etwas schwächeren elektrischen Stromes, aber sonst genau in gleicher Weise angestellt wurde, wurden gefunden: 38—22—36—22.5—37 mg Ozon in 2 L, wobei wiederum die höheren Werthe in saurer, die niedrigeren in neutraler Jodkaliumlösung erhalten wurden.

Auf diese Weise wurde eine grosse Anzahl von Ozonbestimmungen in Gasströmen mit ganz verschiedenem Gehalte ausgeführt, wobei stets abwechselnd das Ozon in neutraler und saurer Jodkaliumlösung zersetzt wurde, und alle mit dem gleichen Erfolge, dass im ersteren Falle stets nur 50—60 pCt. von der bei Anwendung einer sauren Jodkaliumlösung erhaltenen Ozonmenge gefunden wurden. Dabei erwies es sich als gleichgültig, ob die Jodkaliumlösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuert wurde, oder ob man eine gleich concentrirte Lösung reiner Jodwasserstoffsäure anwandte; die in den einzelnen Fällen bei Einhalten der gleichen übrigen Bedingungen erhaltenen Resultate stimmten mit einander überein.

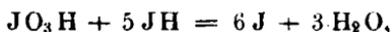
Der nächstliegende Gedanke war, dass in saurer Lösung ein theilweiser Zerfall des Jodwasserstoffs schon unter der Einwirkung von Sauerstoff und Licht stattfindet und dadurch die Resultate zu hoch ausfielen. Verschiedene blinde Versuche ergaben jedoch, dass beim Durchleiten von 2 L Sauerstoff durch die angesäuerte Jodkaliumlösung unter den angegebenen Bedingungen nur höchst geringfügige Mengen von Jod ausgeschieden werden, welche das Resultat der Ozonbestimmung nicht merklich beeinflussen können. Auf Zusatz von Stärkelösung färbt sich zwar die Flüssigkeit deutlich blau, wird aber schon durch wenige Tropfen der Thiosulfatlösung wieder entfärbt. Bei Anwendung einer concentrirten Lösung könnte allerdings der Fehler beträchtlicher werden.

Danach musste vermuthet werden, dass aus einer neutralen Jodkaliumlösung beim nachherigen Ansäuern nicht die dem zersetzten Ozon äquivalente Menge Jod ausgeschieden werde, nachdem die Annahme einer unvollständigen Zersetzung durch die neutrale Lösung ausgeschlossen war. Es war anzunehmen, dass ein Theil des Ozons eine anscheinend katalytische Zersetzung in molekularen Sauerstoff erfahre und dadurch für die Analyse einfach verschwinde. Zur Beantwortung dieser Frage ist es nothwendig, dass man sich den ganzen chemischen Vorgang klar macht, der sich unter der Einwirkung des Ozons in der neutralen Jodkaliumlösung abspielt.

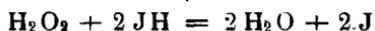
In erster Linie entstehen freies Jod und Kaliumhydroxyd, die sich zum Theil wieder vereinigen unter Bildung von jodsaurem Kalium und Jodkalium, zum Theil durch das Ozon aber auch weiter oxydirt werden zu Jodsäureanhydrid einerseits und Kaliumsuperoxyd andererseits. Denn wie Engler und Wild <sup>1)</sup> nachgewiesen haben, werden die beim Zerfall des Ozons unter der Einwirkung von Jodkalium auftretenden Nebel durch festes Jodsäureanhydrid hervorgehoben, das vom Gasstrom mitgerissen wird und an feuchter Luft Nebelbildung verursacht. Dass Kaliumsuperoxyd entsteht, habe ich bereits früher (l. c.) gezeigt. Dieses bildet in wässriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumhydroxyd, eine Reaction, die übrigens umkehrbar ist, was wahrscheinlich die Ursache ist, dass es mir bei meinen früheren Arbeiten nicht gelang, Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.



Alle diese Reactionen, welche sich in der neutralen Jodkaliumlösung unter der Einwirkung des Ozons vollziehen, können indessen nicht einen Verlust dieses Körpers bei seiner quantitativen Bestimmung erklären; denn wenn man die Flüssigkeit nachher ansäuert, wird eine dem zersetzten Ozon äquivalente Menge von Jod frei. Die Jodsäure zersetzt sich dann mit der Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung:



und zwar verläuft diese Reaction augenblicklich quantitativ; sie ist nicht die Ursache des beim Austitriren des Jods auftretenden Nachbläuens der mit Stärkelösung versetzten, entfärbten Lösung. Die Ursache der letzteren Erscheinung ist in der Einwirkung des beim Ansäuern gebildeten Wasserstoffsuperoxyds auf die Jodwasserstoffsäure zu suchen. Zwar vollzieht sich die Reaction



ebenfalls quantitativ, bedarf aber einer gewissen Zeit, deren Dauer abhängig ist von der Concentration der Jodwasserstoffsäure. Controll-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1929

versuche, die mit  $\frac{1}{10}$ - und  $\frac{1}{100}$ -normalen Lösungen von Wasserstoff-superoxyd, das völlig frei von Säure und festen Bestandtheilen war, angestellt wurden, ergaben, dass in einer angesäuerten  $\frac{2}{100}$ -normalen Jodkaliumlösung die Jodausscheidung selbst nach 24 Stunden noch nicht beendet ist. man vielmehr vor dem Titiren 40 Stunden warten muss. Bei Anwendung einer  $\frac{2}{10}$ -Normal-Jodkaliumlösung ist die Reaction in 2 Stunden beendet und bei einer Concentration von 5 pCt. Jodkalium kann man unmittelbar nach Zusatz der Wasserstoffsuperoxydlösung titiren. Es findet dann nur noch ein ganz schwaches Nachbläuen der entfärbten Lösung statt, das bei abermaliger Entfärbung nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen nicht wiederkehrt. Die Behauptung von E. Rupp<sup>1)</sup>, dass Wasserstoffsuperoxyd aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung fast momentan sein Aequivalent an Jod ausscheidet, ist demnach nur für den speciellen Fall gültig, dass eine mindestens 5-procentige Lösung zur Anwendung kommt. Bei meinen Versuchen über die quantitative Bestimmung des Ozons unter Benutzung einer 5-procentigen, neutralen Jodkaliumlösung wurde nach dem Ansäuern eine halbe Stunde gewartet, bevor man titirte. Die Auffassung N. Teclu's (l. c.), dass das Nachbläuen mit der quantitativen Bestimmung des Ozons in keinem Zusammenhang stehe, sondern ausschliesslich von einer Zersetzung der Jodwasserstoffsäure herrühre, ist irrtümlich.

Der Fehler, welcher durch Entweichen der gebildeten Jodsäurenebel entstehen könnte, ist, wie man sich leicht durch einen quantitativen Versuch überzeugen kann, erstaunlich gering, auch bei starker Nebelbildung. Ueberdies lassen sich die Nebel, wie Engler und Wild (l. c.) gezeigt haben, durch ein Glaswollefilter vollständig zurückhalten. Will man daher auch diesen kleinen Fehler eliminiren, so braucht man nur an das Zersetzungsgefäss ein mit Glaswolle beschicktes Röhrchen anzuschliessen, dieselbe nach beendigter Operation mit angesäuertes Jodkaliumlösung zu befeuchten und auszuwaschen. Das Waschwasser fügt man der zu titirenden Lösung hinzu.

Einen Fingerzeig für eine möglicher Weise stattfindende katalytische Zersetzung des Ozons vermochte das Verhalten des dem Ozon in mancher Beziehung ähnlichen Wasserstoffsuperoxyds gegenüber Jodkalium zu geben. Die vielumstrittene Frage der Einwirkung von säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd auf neutrale Jodkaliumlösung wurde von E. Schöne<sup>2)</sup>, entgegen den Ansichten von Schönbein, Meissner, Struve, Löw und Houzeau, dahin beantwortet, dass Wasserstoffsuperoxyd auch durch eine verdünnte Jodkaliumlösung unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werde. Säure man alsdann die Lösung an,

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 1900, 238.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 195, 228.

so werde nicht mehr wie bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch angesäuerte Jodkaliumlösung eine demselben äquivalente Menge Jod frei, sondern sehr viel weniger. Diese scheinbar katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds erklärt Schöne dadurch, dass er annimmt, das Jodkalium sei in der wässrigen Lösung theilweise hydrolytisch gespalten in Jodwasserstoff und Kaliumhydroxyd. Durch Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf diese Spaltungsproducte entstehe einerseits freies Jod, andererseits Kaliumsuperoxyd und diese beiden Oxydationsproducte reagirten auf einander nach der Gleichung:



Diese Erklärung erschien nicht sehr plausibel; insbesondere sollte man erwarten, dass bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumsuperoxyd nur die Hälfte des Sauerstoffs frei werde und neben dem Jodid auch Jodat entstehe, die Reaction also folgendermaassen verlaufe:



Ich habe nun zunächst das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegenüber einer neutralen Jodkaliumlösung nachgeprüft und kann die Angaben Schöne's bestätigen.

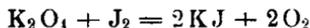
Fügt man zu einer 5-procentigen Jodkaliumlösung ein abgemessenes Volumen  $\frac{1}{100}$ -n.-Wasserstoffsperoxyd, so bleibt die Flüssigkeit anfangs völlig farblos, wodurch die Ansicht entstehen konnte, dass beide Körper nicht mit einander reagirten. Nach einiger Zeit tritt schwache Gelbfärbung ein, die aber auch bei längerem Stehen nicht merklich zunimmt. Eine Gasentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Säuert man alsdann an und titirt das ausgeschiedene Jod, so entspricht dessen Menge stets nur einem Bruchtheile des angewandten Wasserstoffsperoxyds, z. B. nach halbstündigem Stehen der neutralen Lösung nur mehr 29 pCt. Wurde eine  $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung von Wasserstoffsperoxyd angewandt, so trat bereits nach wenigen Augenblicken Gelbfärbung ein, während sich vereinzelt Gasbläschen zeigten. Das nach halbstündigem Stehen beim Ansäuern frei gewordene Jod entsprach hier gar nur mehr 13 pCt. des Wasserstoffsperoxyds. Eine lebhafte Gasentwicklung konnte jedoch, entgegen den Angaben von Schöne, erst in viel concentrirteren Lösungen beobachtet werden.

Hierauf wurde das Verhalten des Kaliumsuperoxyds gegen Jod experimentell geprüft, da Schöne keinen Beweis für seine hypothetische Annahme bringt.

An Stelle des noch nicht isolirten Kaliumdioxyds gelangte ein Gemisch gleicher Volumina  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge und  $\frac{1}{10}$ -n.-Wasserstoffsperoxyd zur Anwendung. Erstere war natürlich unter Vermeidung von Alkohol hergestellt. Jod konnte nur in Form seiner wässrigen Lösung angewandt werden, da alle anderen Lösungsmittel für dasselbe,

insbesondere Jodkalium, das für sich allein schon zersetzend wirkt, ausgeschlossen werden mussten. Die Jodlösung enthielt im Liter 0.430 g Jod. Lässt man die berechnete Menge dieser Lösung zu dem Gemisch von Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge hinzuffliessen, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen farblos, während Gasentwicklung eintritt; erst die letzten Antheile der Jodlösung rufen eine bleibende, schwache Gelbfärbung hervor. Wird die Lösung hierauf mit thioschwefelsaurem Natrium entfärbt und dann angesäuert, so bleibt sie vollkommen farblos, ein Beweis, dass jodsaures Kalium nicht gebildet wird, die Reaction vielmehr in der von Schöne angenommenen Weise verläuft. Jedoch vollzieht sie sich nicht quantitativ, vielmehr bleibt ein Theil der Componenten unzerstört in der Flüssigkeit, deren Menge von der Concentration abhängt. Beim Stehen scheidet sich aus der angesäuerten Lösung nämlich durch Einwirkung des unzerstört gebliebenen Wasserstoffsperoxyds auf die gebildete Jodwasserstoffsäure eine dem Ersteren äquivalente Menge von Jod aus. Wasserstoffsperoxyd und Jod in wässriger Lösung reagiren bei der angewandten Concentration nicht auf einander. Fügt man die berechnete Menge Jodlösung zur Kalilauge und setzt dann erst das Wasserstoffsperoxyd zu, so verläuft die Reaction normal unter Bildung von Jodat und Jodid, welches Letzteres erst allmählich das Wasserstoffsperoxyd zersetzt. Es muss daher die Existenz des Kaliumdioxyds in dem Gemische von Kalilauge und Wasserstoffsperoxyd angenommen werden.

Bei der Einwirkung von Ozon auf eine neutrale Jodkaliumlösung werden freies Jod und Kaliumsuperoxyd in ziemlich beträchtlicher Menge gebildet; es darf daher der Ozonverlust, den man bei der quantitativen Bestimmung unter diesen Verhältnissen erleidet, mit Sicherheit, zum grossen Theile wenigstens, der Zersetzung des Superoxyds durch das Jod unter Entbindung molekularen Sauerstoffs zugeschrieben werden. Es wäre natürlich auch denkbar, dass intermediär an Stelle des Kaliumdioxyds Kaliumtetroxyd entstände, zu dessen Bildung das Kalium bekanntlich mehr neigt. Dann würde die Reaction nach der Gleichung



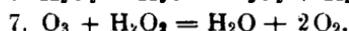
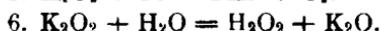
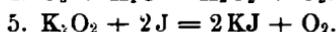
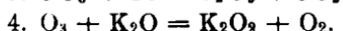
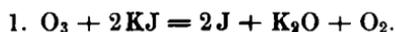
verlaufen, ohne dass der Effect geändert würde. Uebrigens erhält man bei Anwendung von Jodnatrium genau die gleichen Resultate wie mit Jodkalium, ohne dass hier die Tendenz zur Bildung eines Tetroxyds vorläge.

Zur Erklärung des Ozonverlustes kann auch noch die gegenseitige Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd und Ozon herangezogen werden, die bekanntlich nach der Formel



mit einander reagiren. Indess verläuft die Reaction bei den hier in Betracht kommenden Concentrationsverhältnissen nicht sehr energisch, im Gegensatz zu der Reaction zwischen Jod und Kaliumsuperoxyd, sodass der Ozonverlust ihr nur zum kleinen Theile zugeschrieben werden darf.

Der chemische Vorgang bei der Einwirkung von Ozon auf eine neutrale Jodkaliumlösung ist demnach ein recht complicirter und kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Die Reactionen nach Gleichung 5 und 7 sind die Ursache des Ozonverlustes, den man bei der quantitativen Ozonbestimmung in neutraler Lösung erhält.

Für die analytische Praxis ergeben sich aus dem Gesagten folgende Schlussfolgerungen:

1. Die quantitative Bestimmung des Ozongehaltes eines Gases unter Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung liefert völlig falsche, und zwar viel zu niedrige Resultate.

2. Bei Verwendung einer angesäuerten Jodkaliumlösung erhält man richtige Resultate. Nur in sehr concentrirter Lösung entsteht durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure ein kleiner Fehler, der aber durch einen blinden Versuch leicht ermittelt und ausgeschaltet werden kann.

3. Es ist gleichgültig, ob man mit Schwefelsäure oder Essigsäure ansäuert; indessen empfiehlt es sich, stets nur die berechnete Menge von Säure anzuwenden.

Was die Bestimmung des Wirkungswerthes grosser Ozoniseure betrifft, so dürfte es zweckmässiger sein, den ganzen Gasstrom während eines gemessenen Zeitintervalls durch die angesäuerte Jodkaliumlösung zu leiten, anstatt demselben nur eine kleinere Probe zur Ozonbestimmung zu entnehmen und die gesammte Gasmenge mittels eines besonderen Apparates zu messen, wie dies Ackermann (l. c.) beschreibt. Wo an einem und demselben im Betriebe befindlichen Ozoniseur öfters Ozonbestimmungen auszuführen sind, könnte vielleicht nach dem Verfahren von Rabe<sup>1)</sup> vom Hauptstrom ein pro-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1900, 236.

portionaler Theilstrom abzweigt und dieser durch die Jodkaliumlösung geschickt werden, wodurch der Jodkaliumverbrauch erheblich eingeschränkt würde.

In allen Fällen dürfte es sich empfehlen, der Jodkaliumlösung keine zu hohe Concentration zu geben — eine  $\frac{2}{10}$ -Normallösung mit 33.1 g Jodkalium im Liter wird in den meisten Fällen ausreichen — und nach beendigtem Versuche nur einen aliquoten Theil der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung der Titration mit  $\frac{1}{100}$ -n-thioschwefelsaurem Natrium zu unterwerfen, anstatt die gesammte Jodmenge durch eine  $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung zu titriren. Bei der ausserordentlichen Schärfe der Jodreaction ist das Hineintragen einer Ungenauigkeit durch Umrechnen vom Theile auf das Ganze nicht zu befürchten. Will man den Fehler, der durch die im Ozoniseur vielleicht gebildete Säure entstehen könnte, beseitigen, so wäscht man das Gas vorher mit concentrirter Schwefelsäure, welche, ohne das Ozon anzugreifen, ein gutes Absorptionsmittel für salpetrige Säure ist, während die von Cossa<sup>1)</sup> hierfür vorgeschlagene Kalilauge zersetzend auf Ozon wirkt.

Freiberg i. S. Chem. Laboratorium der K. Bergacademie.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 6, 24.