

Ganz besonderen Werth möchte ich auf die schon berührte Fluorescenz des Dimethyläthers legen. In einer Arbeit über die Beziehung zwischen der Constitution und der Fluorescenz erklärt Hewitt<sup>1)</sup> letztere Erscheinung für symmetrisch gebaute, mehrringige Moleküle durch ein fortwährendes Oscilliren des chinoiden Zustandes. Da das Dioxynaphtalin aus zwei vollständig symmetrisch angeordneten Ringen besteht, so dürfte die gleiche Erklärung für das Zustandekommen der Fluorescenz mit derselben Wahrscheinlichkeit behauptet werden. Ob dabei die basischen Eigenschaften der Sauerstoffatome in Betracht kommen, muss vorerst unentschieden gelassen werden.

Stuttgart, den 27. März 1902. Laborat. für allgemeine Chemie.

## 210. Carl Arnold und Curt Mentzel: Alte und neue Reactionen des Ozons.

(Eingegangen am 27. März 1902.)

Jodzinkstärkelösung oder Jodkaliumstärkelösung, sowie Guajactinctur bläuen sich mit Ozon in gleicher Weise wie mit Chlor-, Brom- und Stickstoffdioxid-Gas, sind also zur Charakterisirung des Ozons nicht brauchbar.

Wasserstoffsperoxyd soll nach übereinstimmenden Angaben diese Reagentien ebenfalls bald bläuen, dies trifft aber bei Guajactinctur nur bei vorherigem Zusatz von Ferrosulfatlösung zu. Eine frisch bereitete 10-procentige Lösung von Guajacharz in 50-proc. wässriger Chloralhydratlösung ist viel empfindlicher gegen Ozon als seine Lösung in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Epichlorhydrin.

Guajacharz verhält sich nämlich in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden; z. B. ist zum Nachweis der Oxydasen in der Milch etc. eine 10-procentige Guajacharz-Acetonlösung am empfindlichsten, und auch Nitrite geben beim Ueberschichten mit 10-proc. Guajacharz-lösung deutliche blaue Ringbildung in einer Verdünnung von 1:20 000 nach 2—3 Minuten, in einer Verdünnung von 1:100 000 nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen.

Die Houzeau'sche Reaction, welche in allen Lehrbüchern als bestes Unterscheidungsmittel des Ozons von Chlor, Brom, Stickstoffdioxid und Wasserstoffsperoxyd (die Abwesenheit von Ammoniak vorausgesetzt) angeführt wird und auf der Bläuung von rothem, mit Jodkaliumlösung getränktem Lakmuspapier durch das aus dem Jodkalium frei werdende Kaliumhydroxyd beruht, ist vollkommen unbrauch-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chemie 34, 1 [1900].

bar, da alle im Handel vorkommenden Papiere schon durch verdünnte Jodlösung gebläut werden, sodass also jedes mit Jodkaliumlösung getränkte Papier in allen Jod frei machenden Gasen gebläut wird, und daher auch eine Blaufärbung des Lakmuspapieres nicht durch das Alkalihydroxyd, sondern durch Einwirkung des freien Jods auf das im Lakmuspapier enthaltene Amyloid entsteht. Die Reaction ist so empfindlich, dass wir seit Langem statt Jodkalium- oder Jodzinkstärke-Kleister nur mit Kaliumjodid getränktes Filtrirpapier benutzen. Auch die Firma Schleicher & Schüll theilte uns mit, dass amyloïdfreies Papier nicht im Handel vorkomme. Auch beim Einleiten von Ozon in eine wässrige, mit Lakmustinctur versetzte Jodkaliumlösung lässt sich die Houzeau'sche Reaction nicht verwerthen, weil der Lakmusfarbstoff durch Ozon verändert wird. Violette Lakmustinctur wird durch Ozon grün bis grünbraun, rothe Lakmus-Jodkalium-Lösung nach dem Einleiten von Ozon bei durchfallendem Licht burgunderroth, bei auffallendem Licht in dünner Schicht grün, aber niemals blau.

Es ist uns indessen gelungen, die Houzeau'sche Reaction in anderer Weise zum Ausdruck zu bringen, indem wir sämmtliche bekannten, alkaliempfindlichen Indicatoren an Stelle von Lakmus prüften, wobei sich jedoch nur Phenolphtaleïn, Rosolsäure und Fluoresceïn als brauchbar erwiesen. Bei der Anwendung von Phenolphtaleïn ist die Gegenwart von Ozon durch eine vorübergehende Rothfärbung des ursprünglich farblosen Phenolphtaleïnkaliumpapiers charakterisirt. Eine Rothfärbung mit Chlor, Brom und Stickstoffdioxyd kann natürlich nicht eintreten, sondern nur eine blaue bis braune Färbung. Zum Befeuchten des Filtrirpapiers eignet sich am besten eine 15-procentige, wässrige Jodkaliumlösung, der man soviel einer 1-procentigen, alkoholischen Phenolphtaleïnlösung hinzusetzt, dass deutliche Opalescenz eintritt. Man darf das Papier nicht länger der Einwirkung des Ozons aussetzen, als nothwendig ist, um die rothe Farbe zu erkennen, denn sie verschwindet allmählich wieder. Zwar wird Phenolphtaleïnkaliumpapier von Ozon nicht zerstört, aber von dem dabei auftretenden freien Jod wird es verändert. Dieser Uebelstand macht sich namentlich beim Einleiten in die angegebene Lösung bemerkbar. Die Flüssigkeit wird nicht so lebhaft gefärbt, wie man erwarten sollte, und die rothe Farbe macht nach kurzem Stehen einer gelben Färbung Platz.

Bei der Anwendung von Rosolsäure hat man es zwar von vornherein mit einem gelblichen Papier zu thun, aber trotzdem geben wir dieser Reaction den Vorzug. Die Empfindlichkeit der 1-procentigen Rosolsäurelösung wird zu diesem Zweck in der Weise ermittelt, dass 1 ccm einer 1-procentigen, alkoholischen, gelben Rosolsäurelösung nach dem Verdünnen mit 19 ccm destillirtem Wasser sich

auf Zusatz von 5—10 ccm Brunnenwasser roth färbt. Zum Ozonachweis wird 1 ccm dieser Rosolsäurelösung mit einem Tropfen 15-procentiger Jodkaliumlösung vermischt und Filtrirpapier damit befeuchtet. Bei Gegenwart von Ozon beobachtet man eine lebhaftere Röthung, die beständiger ist als die mit Phenolphthalein erzeugte Röthung und daher den Unterschied zwischen Ozon einerseits und Chlor, Brom und Stickstoffdioxyd andererseits sehr deutlich macht. Beim Einleiten von Ozon ist die Rosolsäurejodkaliumlösung der Phenolphthaleinjodkaliumlösung bezüglich der Rothfärbung ebenfalls vorzuziehen; letztere tritt namentlich deutlich nach dem Ausschütteln des Jods mit Chloroform hervor.

Bei der Anwendung von Fluoresceïn als Indicator führt man die Reaction auf schwarzem Papier, wie es zum Einwickeln der photographischen Platten dient, aus, welches man nach einander mit einer nicht zu schwachen Fluoresceïnlösung und mit einer 1-procentigen Jodkaliumlösung befeuchtet hat. Ozon ruft eine deutliche grüne Fluorescenz hervor, die namentlich an den Stellen sichtbar ist, wo die Flüssigkeit sich angesammelt hat; deshalb darf man das Papier nicht trocken werden lassen. Sehr gut eignet sich für diesen Zweck das Zellner'sche Fluoresceïnpapier. Beim Einleiten von Ozon ist Fluoresceïn als Alkaliindicator nicht zu empfehlen.

Ebenso wie die Houzeau'sche Reaction soll Thalliumhydroxydul nach der Angabe vieler Lehrbücher (die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff vorausgesetzt) nur durch Ozon gebräunt werden. Dies ist ein Irrthum. Wasserstoffsuperoxyd, Stickstoffdioxyd, Chlor und Brom bräunen mit Thalliumhydroxydul befeuchtetes Papier sämmtlich, freilich ist die Bräunung mit Ozon etwas lebhafter.

Auch das vielseitig empfohlene Tetramethylparaphenylendiamin ist unbrauchbar zur Charakterisirung des Ozons. Seine wässrige Lösung bläut sich mit Chlor, Brom und Stickstoffdioxyd in gleicher Weise wie mit Ozon, und auch mit Wasserstoffsuperoxyd reagirt es. Die Blaufärbung tritt damit in wässriger Lösung um so schneller ein, je geringer deren Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd ist, natürlich bis zu einer gewissen Grenze. Momentane intensive Bläuung tritt schon durch Zusatz von einigen Tropfen einer Cupro- oder Ferrosulfat-Lösung ohne Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd ein, daher deren Zusatz unzulässig ist.

Silberblech und Silbermünzen zum Nachweis des Ozons zu verwenden ist ganz zwecklos, da Dunkelfärbung derselben erst bei hohem Ozongehalt eintritt, also dasselbe schon lange vorher durch den Geruch allein erkennbar ist.

Die drei Phenylendiamine wurden von G. Erlwein und Th. Weyl in neutraler und alkalischer Lösung zur Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd empfohlen.

Beim Einleiten von Ozon in die Lösungen ihrer Chloride von bestimmter Concentration soll eine burgunderrothe, durch 0.08 mg Ozon nach 5 Secunden gelbbraune Färbung entstehen, welche die Salze der salpetrigen Säure und Wasserstoffsperoxyd nicht geben.

Es ist nicht verständlich, warum die Verfasser, nachdem sie die Ueberschrift: »Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsperoxyd« gewählt haben, nur von salpetrigsauren Salzen sprechen. Zunächst interessirt das Verhalten der Phenylendiamine gegen salpetrigsaure Salze garnicht, da diese auch mit den anderen Ozon-Reagentien (ausser mit Guajacacetonlösung) nicht reagiren, sondern ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

Beim Einleiten von Ozon werden die nach Angabe hergestellten alkalischen *m*- und *p*-Phenylendiaminlösungen erst gelb, dann bräunlichgelb, schliesslich röthlichgelb bis burgunderroth, mit Wasserstoffsperoxyd versetzt gelb; mit salpetriger Säure bis zum Eintritt der sauren Reaction versetzt, wird die *p*-Verbindung gelb bis gelbroth und die *m*-Verbindung burgunderroth wie durch Ozon; mit der alkalischen *m*-Verbindung getränktes Papier wurde in Brom röthlichgelb, in Chlor bräunlichgelb, nach einiger Zeit war die Farbe zerstört, in Ozon schwach bräunlichgelb, in Stickstoffdioxyd gelb mit röthlichem Rande; mit der alkalischen *p*-Verbindung getränktes Papier wurde in Brom und Chlor schwach gelblich, in Stickstoffdioxyd gelblich mit rosafarbenem Rande, in Ozon schwach bräunlichgelb; die Färbungen variiren meist etwas, je nach der Concentration der Gase und der Dauer der Einwirkung; da aber alle Färbungen mehr oder weniger gelb ausfallen, konnten wir einen Vorzug in dem Gebrauch der Phenylendiamine in der von Erlwein und Weyl angegebenen Weise zur Charakterisirung des Ozons nicht erblicken.

Mit *p*-Phenylendiamin lassen sich indessen doch Unterschiede in den Reactionen mit verschiedenen Gasen erzielen, wenn man als Lösungsmittel verdünnte Essigsäure oder besser Kaliumacetat (Liq. Kal. acetic. Ph. IV) benützt. Wir haben wiederholt beobachtet, dass Kaliumacetat die Empfindlichkeit oder die Intensität mancher Reactionen steigert, und seine Anwendung ist in denjenigen Fällen geboten, wo freie Essigsäure, wie beim *p*-Phenylendiamin, die Färbung in der Nuance beeinflusst. Zum Beweise führen wir zunächst die nicht besonders charakteristischen Färbungen von mit der essigsauren Lösung befeuchtem Papier an: Ozon färbt gelbbraun, Stickstoffdioxyd anfangs grün, später rothbraun, Wasserstoffsperoxyd allmählich dunkelbraun, Chlor und Brom grün bis braun, Ammoniak ist ohne Einwirkung; mit der Kaliumacetatlösung befeuchtes Papier färbt sich mit Ozon anfangs etwas grünlich, nach längerer Einwirkung braun, mit Stickstoffdioxyd blau, mit Wasserstoffsperoxyd rothviolet, mit Chlor und Brom blauviolet bis blau, mit Ammoniak schwach rosa.

Bei der Berichtigung und Verbesserung bereits bekannter Reactionen sind wir indessen nicht stehen geblieben, sondern haben uns bemüht, neue Reagentien zur Unterscheidung des Ozons von anderen Gasen aufzufinden. Unsere Versuche haben wir hauptsächlich auf Verbindungen ausgedehnt, welche eine ähnliche Constitution wie die bereits gebräuchlichen Diamine besitzen, wobei wir namentlich Werth auf die Parastellung der Amidogruppen legten.

Es haben sich dabei namentlich Benzidin (*p,p'*-Diamidodiphenyl) und Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan als brauchbar erwiesen. Ersetzt man im Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan das Methylen durch Carbonyl, so gelangt man zum Tetramethyl-*p,p'*-diamidobenzophenon, dem bekannten Michler'schen Ketou, welches dagegen für unsere Zwecke sich merkwürdiger Weise ganz unbrauchbar erwies.

Benzidinpapier, hergestellt durch Tränken von Filtrirpapier mit einer gesättigten alkoholischen Benzidinlösung, färbt sich nur mit Ozon direct braun, von Stickstoffdioxyd und Brom wird es blau, von Chlor vorübergehend blau, dann rothbraun gefärbt, und reagirt nicht mit Wasserstoffsperoxyd, Blausäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Indessen kann man Benzidinpapier bei Gegenwart von Kupfersulfat auch als empfindliches Reagens zur Prüfung auf Blausäure verwenden, wenn man Filtrirpapier zunächst mit einer sehr verdünnten, kaum bläulichen Kupfersulfatlösung befeuchtet und darauf mit der alkoholischen Benzidinlösung. Es tritt zunächst eine Braunfärbung ein, welche bei Gegenwart von Blausäure einer schön blauen Farbe Platz macht. Zum Nachweis der Alkalicyanide muss man zu deren wässriger Lösung soviel 10-procentiger Kupfersulfatlösung hinzusetzen, bis ein bleibender bräunlicher Niederschlag entstanden ist; auf Zusatz von alkoholischer Benzidinlösung tritt dann intensive Blaufärbung ein.

Wie die Alkalicyanide verhalten sich auch Alkalithiocyanate, nur mit dem Unterschiede, dass zu ihrem Nachweis eine Spur Kupfersulfatlösung genügt, um einen blauen Niederschlag mit Benzidin zu erzeugen.

Ebenso eignet sich alkoholische Benzidinlösung bei Gegenwart von Kupfersulfat zum Nachweis von Wasserstoffsperoxyd, besonders in den Fällen, wo fast alle bisher gebräuchlichen Reagentien auf Wasserstoffsperoxyd versagen. Man versetzt 10 ccm einer Flüssigkeit, die z. B. einen Tropfen des käuflichen Wasserstoffsperoxyds in 400 ccm Wasser enthält, mit einem Tropfen 10-procentiger Kupfersulfatlösung und fügt allmählich tropfenweise so viel einer gesättigten alkoholischen Benzidinlösung hinzu, bis eine schwache Trübung sichtbar ist. Nach kurzer Zeit ist beim Schütteln der Flüssigkeit ein blauer Niederschlag entstanden. Zu Lösungen, die mehr als  $\frac{1}{10}$  pCt.

Wasserstoffsperoxyd enthalten, setzt man am zweckmässigsten die Benzidinlösung nicht tropfenweise, sondern gleich im Ueberschuss hinzu.

Benzidin wird noch übertroffen durch Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan. Wegen seiner mannigfachen, völlig verschiedenen Färbungen eignet sich dasselbe in gesättigter, alkoholischer Lösung vorzüglich zur Identitätsbestimmung der in Frage kommenden Gase. Papierstreifen, getränkt mit der alkoholischen Lösung des Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethans, färben sich mit Ozon violett, mit Stickstoffdioxyd strohgelb, mit Brom und Chlor tiefblau. Die Färbung mit Brom ist beständiger als die mit Chlor erzeugte blaue Farbe, Erstere geht bei längerer Einwirkung allmählich in Grün über, Letztere wird nach kurzer Zeit zerstört und das Papier schliesslich fast entfärbt. Mit Wasserstoffsperoxyd tritt keine Reaction ein, auch nicht auf Zusatz von Kupfersulfat, dagegen färbt sich das zuvor mit einer verdünnten Kupfersulfat-Lösung getränkte Papier mit Blausäure schön blau. Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sind ohne Einwirkung. Gegen Alkalicyanide und Alkali-thiocyanate in säure- und alkali-freien Lösungen verhält sich die Verbindung genau wie Benzidin.

Die Empfindlichkeit der Reaction lässt sich durch Zusatz von essigsaurem Kalium zur alkoholischen Lösung etwas steigern, ohne dass eine Aenderung der verschiedenen Färbungen in der Nuance verursacht würde. Energischer als essigsaures Kalium wirkt freie Essigsäure, sodass die frisch bereitete, etwas bläulich gefärbte Lösung in verdünnter Essigsäure, die auf Papier gebracht farblos erscheint, bezüglich ihrer Empfindlichkeit der Jodzinkstärke-Lösung an die Seite gestellt werden kann. Aber mit steigendem Gehalt der Lösung an freier Essigsäure wächst eine Aenderung der Färbung mit Ozon von Rothviolett bis zum reinen Blau, sodass schliesslich die durch Ozon verursachte blaue Farbe von der Färbung mit Brom und Chlor nicht mehr zu unterscheiden ist. Wo Chlor und Brom von vornherein ausgeschlossen sind, lässt sich die Lösung in der verdünnten Essigsäure zum Nachweis geringer Mengen Ozon aber sehr gut verwerthen, namentlich, da das Reagens mit Wasserstoffsperoxyd auch in essigsaurer Lösung nicht reagirt und die mit Stickstoffdioxyd eintretende, gelblich-grüne Färbung eine Verwechslung mit demselben ausschliesst. Die entgegengesetzte Wirkung, wie auf die Reaction mit Ozon, übt der Zusatz von freier Essigsäure auf die Reaction mit Blausäure bei Gegenwart von Kupfersulfat aus; die Empfindlichkeit der Reaction wird erheblich geschwächt. Das Papier wird nicht mehr intensiv blau, sondern nur ganz allmählich schwach grün gefärbt.

Zu den vorerwähnten Versuchen wurde das Ozon in einem 3—4 L fassenden Kolben aus Luft mit Hülfe von Phosphor, oder durch

Leiten von Luft über Phosphor, sowie aus reinem Sauerstoff mit Hilfe eines Wehnelt-Unterbrecher durch dunkle Entladung, oder durch Elektrolyse von Wasser erhalten. Das aus Baryumsuperoxyd durch concentrirte Schwefelsäure entstandene Ozon weicht in seinem Verhalten gegen die beiden letzterwähnten Reagentien derart ab, dass man an ein Antozon glauben möchte. Dieser Anomalie liegen verschiedene Ursachen zu Grunde. Schon Houzeau hat darauf hingewiesen, dass sich nur anfangs activer Sauerstoff aus Baryumsuperoxyd entwickelt, nachher nur noch Sauerstoff, sodass sich also auf diesem Wege nur ein sehr verdünntes Ozon herstellen lässt. Ausserdem werden die Reactionen durch die in Folge der Erwärmung aufsteigenden, sauren Dämpfe aus der Schwefelsäure wesentlich beeinflusst, und schliesslich ist auch die trocknende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die feuchten Papiere nicht zu übersehen. Die combinirte Wirkung dieser drei Factoren ist die Veranlassung, weshalb sich dieses Ozon zwar durch Jodkalium-Stärkekleister, Guajacpapier und Tetramethyl-*p,p'*-phenyldiamin deutlich nachweisen lässt, aber gerade die für Ozon ausschliesslich charakteristischen Reactionen, wie Phenolphtalein oder Rosolsäure mit Jodkalium, sowie Benzidin stets, Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan häufig versagen. Benzidin wird in diesem Ozon nicht braun, sondern stets blau gefärbt; mit Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan tritt keine violette, sondern eine grünliche Färbung ein. Indessen konnten wir mit letzterem Reagens nach dem Durchleiten des Ozons durch eine grössere Schicht Glaswolle, die mit Wasser bezw. Alkalilauge befeuchtet war, die normale Ozonreaction verschiedentlich erhalten. Aehnlich verhält sich der aus Persulfaten, Percarbonaten, Natriumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd darstellbare ozonisirte Sauerstoff, während aus Permanganaten mit Schwefelsäure überhaupt kein ozonisirter Sauerstoff zu entstehen scheint. Wir werden auf unsere, in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen nach Abschluss derselben zurückkommen.

Hannover. Chem. Institut der thierärztlichen Hochschule.

### 211. Felix B. Ahrens: Ueber Conium-Alkaloïde.

[Mittheilung aus dem landwirthsch.-technolog. Institut der Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 29. März 1902.)

Die Firma E. Merck-Darmstadt, welcher dafür gleich eingangs der verbindlichste Dank abgestattet werden möge, hatte die Freundlichkeit, mir etwa 300 g Coniumbasen zu übersenden, welche sich als Rückstände von der Coniinfabrication angesammelt hatten und besonders dadurch interessant erschienen, dass sie stark links —  $\alpha_D = -28^\circ$  — drehten. Die Base, eine farblose, coniinartig riechende