

486. Carl Arnold und Curt Mentzel: Verbesserte Reactionen und Darstellungsmethoden des Ozons; Ursol D als Reagens auf Ozon.

(Eingegangen am 23. Juli 1902.)

I. Reactionen des gasförmigen Ozons.

In unserer »Alte und neue Reactionen des Ozons«¹⁾ betitelten Arbeit haben wir zur Unterscheidung von anderen Gasen, die Jodkaliumstärkekleister ebenfalls bläuen, als Specialreagens auf Ozon Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan (nachstehend von uns stets Tetrabase genannt) empfohlen, welches Theodor Schuchardt-Görlitz zu billigem Preise in den Handel bringt. Als Lösungsmittel empfehlen wir nun Methylalkohol statt Aethylalkohol zu verwenden, wodurch die Intensität der Reaction gesteigert wird und reinere Farbentöne erzielt werden; nur die Färbung durch Blausäure bei Gegenwart von Cuprisulfat fällt schwächer aus. Die für Ozon charakteristische rothviolette Färbung des mit der alkoholischen Lösung der Tetrabase getränkten Papierstreifens tritt stets mit Ozon auf, das aus Luft oder Sauerstoff mit Hülfe von Phosphor oder durch dunkle Entladung oder durch Elektrolyse von Wasser erhalten wird. Dagegen zeigte ozonisirter Sauerstoff, aus Wasserstoffsperoxyd, Baryumsperoxyd, Persulfaten, Percarbonaten, Natriumsperoxyd und Permanganaten mit concentrirter Schwefelsäure hergestellt, ein abweichendes Verhalten. Wir haben jetzt für diese Erscheinung eine Erklärung gefunden, die den Werth der Tetrabase als zuverlässiges Reagens auf Ozon erst in's richtige Licht stellt.

Das Baryumsperoxyd, welches wir zu unseren früheren Versuchen benutzt haben, war mit Baryumnitrit verunreinigt, in Folge dessen enthielt das daraus entwickelte Ozon Salpetrigsäureanhydrid; dasselbe beeinflusste die Reaction mit Ozon derartig, dass die rothviolette Färbung in Blaugrün umschlug; reines Baryumsperoxyd lieferte ebenso, wie reines Baryumsperoxydhydrat, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure ein Ozon, welches rothviolette Färbung verursacht, die schliesslich durch die Wirkung der in Folge der Selbsterwärmung auftretenden Schwefelsäuredämpfe vom Rande her in Blau übergeht. Die Tetrabase kann also mit gutem Erfolge zur Prüfung auf Reinheit des Ozons dienen, weil schon geringe Verunreinigungen mit anderen Gasen, wie Chlor, Brom und Stickstoffdioxyd, deutliche Farbenänderungen verursachen. Wie Schwefelsäuredämpfe bewirken auch andere Säuredämpfe Blaufärbung bei Gegenwart von Ozon, dagegen nicht Kohlensäure. Die Erklärung für diese Erschei-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1324 [1902].

nung liegt in der Salzbildung bei Gegenwart von freien Säuren; die Salze der Tetrabase resp. deren Kationen, färben sich mit Ozon blau, und nur die freie Base violett, wovon wir uns durch Verwenden der Salze der Tetrabase leicht überzeugen konnten.

Percarbonate, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, zeigen die violette Ozonreaction sehr deutlich, namentlich wenn man durch gute Abkühlung der Mischung dafür sorgt, dass eine Erwärmung vermieden wird, sodass Säuredämpfe die Reaction nicht beeinträchtigen.

Von Persulfaten gilt das Gleiche wie von Percarbonaten; da die Reaction mit Persulfat indessen sehr träge verläuft und stärkere Gasentwicklung erst beim Erwärmen auftritt, so leiteten wir vor der Prüfung mit Hilfe eines Luftstromes das aus der erwärmten Mischung sich entwickelnde Gas zur Bindung der Schwefelsäuredämpfe durch eine Waschflasche mit verdünnter Kalilauge. Wenn nur geringe Mengen Ozon entstanden waren, wurden dieselben von der Kalilauge zerstört.

Natriumsuperoxyd verhält sich wie Baryumsuperoxyd, aber es ist sehr schwierig, grössere Ozonmengen zu erhalten. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure konnten wir Ozonbildung nicht bemerken.

Aus Wasserstoffsuperoxyd liess sich Ozon durch concentrirte Schwefelsäure nur durch die sub III beschriebene Methode in grösseren Mengen erhalten. Da das käufliche 10-procentige Wasserstoffsuperoxyd zur Conservirung meist Salzsäure enthält, ist das daraus entwickelte Ozon mit Salzsäuredampf vermischt.

Aus Permanganaten entsteht Ozon mit concentrirter oder verdünnter Schwefelsäure in deutlich reagirenden Mengen nur bei der sub III beschriebenen Darstellungsmethode.

Um reines Ozon zu erhalten, muss man auch reine Schwefelsäure verwenden. Die Wirkung der Säuredämpfe, welche die Tetrabase bläuen und so die violette Ozonreaction verdecken, lässt sich abschwächen oder aufheben durch Zusatz geringer Mengen schwacher Basen, z. B. Pyridin, Isochinolin, Piperazin, Ammoniak, zur methylalkoholischen Lösung des Reagens; am besten bewährte sich eine Lösung der Tetrabase, welche in 10 ccm 3—4 Tropfen Ammoniak enthielt; wegen der trocknenden Wirkung der concentrirten Schwefelsäure und des raschen Abdunstens des Ammoniaks ist es oft nothwendig, den Papierstreifen mehrmals damit zu befeuchten. Der Ammoniakzusatz ist ferner namentlich dann wichtig, wenn es sich um die Unterscheidung von Ozon bei Gegenwart von Säuredämpfen von ganz minimalen Mengen Chlor handelt; in solchem Falle sind nämlich beide Färbungen mit der Tetrabase blauviolett; auf Zusatz von Ammoniak zum Reagens tritt die Reaction, namentlich bei mehrmaligem Befeuchten, bei nicht zu grossen Chlormengen jedoch nicht

mehr ein, während die Ozonreaction nur in geringem Maasse in der Intensität beeinflusst wird.

II. Reactionen des gelösten Ozons.

Für die Absorption des Ozons in Wasser ist in erster Linie die Temperatur desselben maassgebend; je kälter das Wasser ist, desto reichlicher nimmt es Ozon auf. Beim Einleiten des Ozons in Brunnenwasser wird zunächst ein Theil desselben zur Oxydation organischer Verbindungen etc. verbraucht; wenn nach kurzem Einleiten von Ozon in Wasser dasselbe deutlich nach Ozon riecht, kann dennoch im Wasser keine Spur Ozon gelöst sein, sondern dasselbe befindet sich über dem Wasser; es ist daher vor jeder Probe das Wasser gut umzuschütteln, um eine Absorption des Ozons zu bewirken.

Die Tetrabase eignet sich auch zum Nachweis von Ozon in Brunnen- und destillirtem Wasser, indessen stimmt die Färbung, hauptsächlich wegen der geringen, im Wasser enthaltenen Ozonmenge, nicht mit der auf Papierstreifen durch Ozongas erhaltenen überein, sondern ist bläulich; erst bei langem Durchleiten von Ozon durch mit einigen Tropfen der Tetrabase versetztes Wasser tritt die violette Farbe auf. Die Färbung wird bedeutend gehoben durch Anwesenheit von Cuprisulfat, Silbernitrat oder Manganosulfat, jedoch verhindert ein grosser Ueberschuss der Tetrabase den Eintritt der Reaction. Sicher und scharf ist folgendes Verfahren: Zu 1—2 ccm einer 2-procentigen Silbernitrat- oder einer 10-procentigen Manganosulfat-Lösung setzt man 1—2 Tropfen der gesättigten Lösung der Tetrabase in Methylalkohol und erst hierauf 25—35 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, worauf deutliche, schöne Bläuung eintritt, die nach einiger Zeit verblasst.

Wasserstoffsperoxyd giebt keine Bläuung, salpetrigsaure Salze und salpetrige Säure geben höchstens grünlich-gelbe Färbung, Chlor- oder Brom-haltiges Wasser giebt an sich mit Silbernitratlösung meist schon eine deutliche Trübung und zur Tetrabase in der angegebenen Menge hinzugesetzt eine röthliche Flüssigkeit; wenn indessen nur so geringe Mengen Chlor oder Brom in der Flüssigkeit enthalten sind, dass sie sich durch Silbernitrat nicht sogleich mit voller Sicherheit erkennen lassen, tritt ebenfalls Bläuung wie mit Ozonwasser ein; ferner giebt noch eine kaum mehr gefärbte Lösung von Permanganaten, sowie von nur Spuren von Cerisulfat genau die Färbung wie Ozonwasser. Zur Unterscheidung dieser Lösungen von Ozonwasser ist ein Zusatz von einer frisch bereiteten, gesättigten Ferrosulfatlösung bei Anwesenheit von Manganosulfat- oder Silbernitrat-Lösung geeignet, worauf die Tetrabase nur noch mit Ozonwasser eine Bläuung, die allerdings zuweilen etwas schwächer auftritt, zeigt. Die Reaction mit der Tetrabase unter Silbernitrat- oder Manganosulfat-Zu-

satz ist empfindlicher als die mit Jodzinkstärke. Manganosulfatzusatz ist bei der Prüfung von Brunnenwasser empfehlenswerther als Silbernitrat, weil die Mischung nicht getrübt wird. Mit Manganosulfatzusatz beobachtet man in einem bei 5^o gesättigten Ozonwasser auch die eigentliche, für Ozon als Gas charakteristische Violettfärbung, wenn man von oben in das Reagensglas blickt.

Mit Hülfe der Tetrabase gelingt es, Ozon neben Wasserstoffsperoxyd im Wasser nachzuweisen. Nachdem man sich nach einer von uns vorgeschlagenen Methode von der Gegenwart des Ozons überzeugt hat, prüft man eine zweite Probe der Flüssigkeit mit Benzidin und Cuprisulfat auf Wasserstoffsperoxyd¹⁾; es wird bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd ein deutlicher blauer Niederschlag auftreten, ist kein Wasserstoffsperoxyd, sondern nur Ozon in der Flüssigkeit, so erhält man höchstens eine röthlich-gelbe Fällung einer Benzidinkupferverbindung. Wir können auf Grund unserer Beobachtungen ältere Angaben bestätigen, dass Ozon im Wasser nicht in Wasserstoffsperoxyd übergeht, was bisher nur eine Vermuthung war, da es früher unmöglich war, Ozon neben Wasserstoffsperoxyd in Lösung zu erkennen.

Ebensowenig wird der Wasserstoffsperoxydgehalt einer Flüssigkeit durch Einleiten von Ozon vermindert, beide reagiren also in neutraler wässriger Lösung nicht auf einander. Handelt es sich um den Nachweis von Spuren Wasserstoffsperoxyd im Brunnenwasser, so muss man die Menge des Cuprisulfats auf 2—3 Tropfen einer 10-procentigen Lösung vermehren, damit noch ein Theil desselben unzersetzt zur Wirkung kommt, und dasselbe zuletzt zu der mit 2—3 Tropfen Benzidinlösung versetzten Mischung hinzufügen. Nach einigen Minuten tritt beim Schütteln ein bläulicher bis blauer Niederschlag auf. Entsteht nur eine weisslich-grünliche Trübung, so rührt dieselbe nur von basischem Kupfercarbonat und Benzidinsulfat her.

III. Darstellung des Ozons zu Demonstrationszwecken.

Die Bildung durch die dunkle elektrische Entladung ist bei Anwendung eines Wehnelt-Unterbrechers und der für diesen besonders (z. B. von M. Kohl in Chemnitz) construirten Funkeninductoren, die bei einem Preise von 160 *M* bereits Funken von 120 mm liefern, eine äusserst ausgiebige, namentlich bei Verwendung der mit Wasserkühlung versehenen, ganz aus Glas hergestellten Siemens'schen Ozonapparate, wie sie Fr. Hugerhoff in Leipzig für 15 *M* liefert. Bei directem Anschluss des Wehnelt-Apparates an einen elektrischen Strom von 110 Volt tritt jedoch leicht eine Durchbohrung der Glaswände des Ozonapparates ein, weshalb es sich empfiehlt, einen Widerstand von 5—6 Ohm einzuschalten. Ob wir feuchten

¹⁾ Diese Berichte 35, 1328 [1902].

oder durch Schwefelsäure getrockneten Sauerstoff verwendeten, war auf die Ozonmenge ohne Einfluss.

Die Bildung mit Hilfe von Phosphor, der vorher an der Oberfläche durch Abkratzen gereinigt und zur Hälfte mit Wasser bedeckt war, erfolgte in einem Glaskolben von 3—4 L Inhalt schon nach wenigen Minuten: eine Beschleunigung der Ozonbildung durch Zusatz von Chromsäure etc., der anderwärts empfohlen wird, wurde niemals beobachtet, hingegen ist dieselbe bei Anwendung von Wasser von 20—25°, sowie an Tagen mit klarem Himmel deutlich erkennbar. Wird der frisch mit Phosphor besetzte Kolben im Dunklen aufbewahrt, so dauert es 4—5 Mal so lange, bis Ozonbildung nachweisbar ist, als wenn er im zerstreuten Tageslichte steht. Ehe Ozonentwicklung eintritt, besitzt der Phosphor einen charakteristischen, Knoblauch-artigen Geruch, der sich scharf von dem des nachher auftretenden Ozons unterscheidet.

Die Bildung des Ozons aus Permanganaten, Persulfaten, Baryumsperoxyd und Wasserstoffsperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure tritt beim Arbeiten nach den bekannten Methoden erst nach langer Zeit und meistens in sehr geringen Mengen auf, wenn man nicht durch Erwärmen unterstützt, worauf aber die sich bildenden Schwefelsäuredämpfe stören oder bei Kaliumpermanganat Explosionen eintreten können. Hingegen erreicht man schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ausgiebige Ozonentwicklung, wenn man in einen 1—2 L fassenden Glaskolben 15—20 ccm Schwefelsäure bringt und hierauf 3—6 g der mit 3 Theilen Seesand vorher fein verriebenen Sauerstoff-reichen Materialien, ohne zu erwärmen, unter Umschwenken einträgt; bei der Anwendung von Wasserstoffsperoxyd setzt man vor dem Eintragen desselben (1—2 ccm einer 10—30-procentigen Lösung unter gleichzeitiger Kühlung) 5—10 g Sand zur Schwefelsäure. Nach dieser Methode verläuft auch die Darstellung aus Kaliumpermanganat ganz gefahrlos; man erhält aus demselben namentlich viel ozonhaltigen Sauerstoff, wenn man statt in concentrirter Schwefelsäure das mit Sand gemischte Permanganat sofort in das heisse Gemenge von gleich viel concentrirter Schwefelsäure und Wasser einträgt. Bei Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf reines Kaliumpermanganat kann man andererseits in den meisten Fällen durch Manganheptoxyddämpfe roth gefärbten Sauerstoff erhalten, der die Ozonreaction nicht giebt.

IV. Ursol D als Reagens auf Ozon.

Neuerdings hat G. W. Chlopin¹⁾ zum Nachweis des Ozons Ursol D empfohlen, dessen Constitution er nicht angeben kann. Dasselbe wurde uns von der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Bei der Prüfung des nach Vorschrift hergestellten Ursolpapieres erhielten wir nur in säurehaltigem Ozon, z. B. aus Baryumsperoxyd, Permanganat etc. hergestelltem, die vom Verfasser angegebene

¹⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genuss-Mittel 1902, 504.

violette bis dunkelblaue Ozonreaction, dagegen nicht in reinem, säurefreiem, vermittelt der dunklen Entladung erhaltenem, ozonhaltigem Sauerstoff oder in reiner, mit Hülfe von Phosphor hergestellter, ozonhaltiger Luft. In beiden Fällen trat nur eine vorübergehende schwache Bläuung ein, worauf sich sogleich eine intensive gelb-bräunliche Färbung und nach längerer Zeit Braunfärbung einstellte. Es ergibt sich daraus, dass der Verfasser die eigentliche Ozonreaction seines Ursols D übersehen und statt derselben eine Reaction eines verunreinigten Ozons für die Ozonreaction des Ursols D gehalten hat. In Salpetrigsäureanhydrid oder in Chlor- bezw. Brom-haltiger Luft erhielten wir blaue bis violette Färbungen, die erst nach längerer Zeit bräunlich bis braun wurden; mit Wasserstoffsperoxyd tritt keine Reaction ein.

Es ist uns nicht verständlich, warum der Verfasser zur Herstellung seines Ursolpapiere das Ursol D erst in Alkohol löst, um später nach dem Verdunsten desselben den Papierstreifen mit Wasser zu befeuchten, obgleich sich sein Reagens in Wasser genügend auflöst und diese Lösung selbstverständlich dieselben Reactionen zeigt, wie die auf dem Papierstreifen erhaltene wässrige Lösung, die er zum Nachweis benutzte.

Je nach der Concentration der verwendeten Lösung der Base und der aus ihr hergestellten Salze oder je nach den von uns noch verwendeten Lösungsmitteln erhielten wir verschiedene Farbenreactionen, welche aber zu keiner deutlichen Unterscheidung der verschiedenen Gase, namentlich, wenn diese entsprechend verdünnt waren, führten, weil die erzielten Färbungen nicht rein sind. Für die Verwendung des Ursols D ist schon seine geringe Haltbarkeit in Lösung störend, sowie besonders seine Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff. Ursolpapier färbt sich beim längeren Liegen an der Luft so dunkelviolett, dass es sich als Reagenspapier nicht mehr verwenden lässt. Schliesslich ist Ursolpapier weniger empfindlich als ein mit der methylalkoholischen Lösung der Tetrabase getränkter Papierstreifen.

Zum Nachweis des Ozons in Wasser ist Ursol D ganz unbrauchbar, da Ozon in solcher Verdünnung eine Farbenreaction nicht zu erzielen vermag. Auf Zusatz von etwas Cuprisulfat tritt allerdings eine Reaction ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkler, indessen zeigt Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Cuprisulfat dieselbe Erscheinung.

Nach unseren Beobachtungen ist also der Gebrauch des Ursols D als Specialreagens auf Ozon nicht empfehlenswerth.