

Die durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 148°.

Der Körper ist offenbar identisch mit der von Kehrman und Bauer<sup>1)</sup> durch Reduction von 4-Nitrophenylsulfid erhaltenen Paramidoverbindung, für welche die Entdecker den Schmp. 93° (Acetylverbindung 146°) angeben.

Bei der Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf salzsaures Anilin tritt also der schwefelhaltige Rest in Parastellung zur Aminogruppe. Hierdurch wird höchst wahrscheinlich gemacht, dass auch die übrigen hier beschriebenen Sulfide Paraverbindungen sind.

$C_{12}H_{11}NS$ . Ber. C 71.64, H 5.47, S 15.92, N 6.91.

Gef. » 71.40, » 6.20, » 15.75, » 6.69.

Hrn. Dr. A. Friedl, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

## 17. A. Ladenburg: Methoden zur Bestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 16. December 1902.)

In einer früheren Mittheilung wurde gezeigt<sup>2)</sup>, dass die principiell beste Methode zur Bestimmung des Ozons in der Wägung desselben besteht. Da aber diese Methode umständlich und für die Technik kaum zu verwenden ist, so wurde zunächst die Jodkaliumtitrimethode auf ihre Richtigkeit geprüft, indem die Wägemethode als Controlle benutzt wurde. Dabei wurde nachgewiesen, dass diese Jodkaliummethode ganz sichere Resultate liefert, falls man das Ozon in die neutrale Lösung einleitet und erst vor dem Titriren des Jods ansäuert. Weiter aber wurde gefunden, dass, wenn man das Ozon in eine angesäuerte Jodkaliumlösung einleitet, d. h. wenn man die damals übliche und besonders empfohlene Methode anwendet, stets etwa 50 pCt. zu viel Ozon bei der Titration der Wägung gegenüber gefunden werden. Wenn auch damals eine einigermaassen plausible Erklärung für diese bemerkenswerthe Thatsache gegeben wurde, so war es doch möglich, dass das Ozon bei vielen Reactionen ähnlich, also gleichzeitig oxydirend und katalytisch, d. h. den beigemengten Sauerstoff zu Oxydationswirkungen anregend oder beschleunigend, wirken könne, d. h. dass der Wirkungswerth des Ozons nicht nur von der Menge desselben abhängig sei. Um diese Frage zu studiren resp. zu entscheiden, habe ich das Verhalten des Ozons gegen andere Reagen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2364 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1184 [1901].

ten, die zur Bestimmung desselben in Betracht kommen können oder schon verwerthet wurden, untersucht.

### I. Ozonbestimmung durch primäres Natriumsulfit.

Zufällig erfuhr ich, dass in den Farbenfabriken vorm. Bayer Ozon im Grossen dargestellt und durch Bisulfit titirt werde. Ich wandte mich brieflich dahin, doch konnten nähere Mittheilungen nicht gegeben werden.

Als ich daraufhin das Verhalten von alkalischen Sulfitlösungen untersuchte, fand ich alsbald, dass solche Lösungen zu Ozonbestimmungen unbrauchbar sind, da sie schon durch Sauerstoff oxydirt werden.

Dagegen werden Lösungen von primärem Natriumsulfit nicht durch Sauerstoff verändert, vermochten aber aus Ozongemischen das Ozon zurückzuhalten, falls dasselbe äusserst langsam durch nicht zu verdünnte Lösungen geleitet wurde. Es erschien daher eine Ozonbestimmung durch primäres Natriumsulfit möglich. Es wurde der schon früher beschriebene Apparat benutzt<sup>1)</sup>, das Ozongewicht auch jeweils wieder durch Wägung bestimmt und dann durch sehr langsames Saugen in 2 Flaschen getrieben, die je mit 60 ccm einer 0.05-proc. Lösung beschickt waren. Die Titrirung geschah mittels Jod unter Anwendung der von Volhard<sup>2)</sup> angegebenen Vorsichtsmaassregeln, d. h. es wurde nach beendigtem Einleiten die Sulfitlösung in überschüssige Jodlösung eingegossen und das nicht veränderte Jod durch Thiosulfat zurücktitirt.

So wurden folgende Resultate erhalten:

|                                    |                                     |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| I. durch Wägung erhalten 6.19 pCt. | VII. durch Wägung erhalten 4.2 pCt. |
| » Titration » 6.47 »               | » Titration » 4.7 »                 |
| II. » Wägung » 6.79 »              | VIII. » Wägung » 5.24 »             |
| » Titration » 6.51 »               | » Titration » 5.59 »                |
| III. » Wägung » 6.60 »             | IX. » Wägung » 5.16 »               |
| » Titration » 6.12 »               | » Titration » 4.96 »                |
| IV. » Wägung » 6.96 »              | X. » Wägung » 4.9 »                 |
| » Titration » 6.94 »               | » Titration » 5.1 »                 |
| V. » Wägung » 5.3 »                | XI. » Wägung » 4.5 »                |
| » Titration » 5.6 »                | » Titration » 4.6 »                 |
| VI. » Wägung » 5.14 »              | XII. » Wägung » 6.3 »               |
| » Titration » 5.27 »               | » Titration » 6.6 »                 |

Daraus geht hervor, dass die Titration mit primärem Natriumsulfit ziemlich genügende, wenn auch nicht so genaue Resultate liefert, wie die Bestimmung mittels Jodkalium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1184 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 242, 93.

II. Dass Ozon durch arsenige Säure titirt werden kann, ist von Soret<sup>1)</sup> angegeben worden, doch hat er bereits gefunden, dass das Ozon meist nicht vollständig absorbiert wird. Später hat auch P. Thénard Ozon durch arsenige Säure zu bestimmen gesucht<sup>2)</sup>.

Ich habe zur Titrirung eine alkalische Arsenigsäure-Lösung verwendet (dargestellt durch Auflösen von Arsenitrioxyd in Kalilauge, Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Uebersättigung mit Kaliumbicarbonat, und zwar wurden  $\frac{1}{20}$ -Normallösungen hergestellt. Diese werden von Sauerstoff nicht angegriffen und absorbieren Ozon, aber nur dann vollständig, wenn ein sehr langsamer Strom eines verdünnten Ozons in kleinen Blasen (die Röhren hatten ganz feine Oeffnungen) hindurchgeleitet wird. Die überschüssige arsenige Säure wird durch Jod zurücktitirt.

Die erhaltenen Resultate sind hier zusammengestellt:

|                 |                |                 |                |
|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| I. Wägung ergab | 5.31 pCt. Ozon | VI Wägung ergab | 4.78 pCt. Ozon |
| Titration »     | 4.73 » »       | Titration »     | 4.59 » »       |
| II. Wägung »    | 9.87 » »       | VII. Wägung »   | 7.72 » »       |
| Titration »     | 8.45 » »       | Titration »     | 7.44 » »       |
| III. Wägung »   | 9.92 » »       | VIII. Wägung »  | 5.65 » »       |
| Titration »     | 9.00 » »       | Titration »     | 5.74 » »       |
| IV. Wägung »    | 9.92 » »       | IX. Wägung »    | 7.10 » »       |
| Titration »     | 8.96 » »       | Titration »     | 6.71 » »       |
| V. Wägung »     | 9.29 » »       | X. Wägung »     | 3.69 » »       |
| Titration »     | 8.27 » »       | Titration »     | 3.70 » »       |

Die Methode liefert demnach keine genauen und ziemlich schwankende Resultate, namentlich, wenn die Ozongemische an Ozon reich sind.

Hinsichtlich der oben angeregten Frage glaube ich jedoch aus diesen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Ozon im Allgemeinen seiner Menge proportional wirkt, und dass die katalytische Wirkung des Ozons nur in seltenen Fällen beobachtet wird.

Meinem Assistenten Dr. Jaross, der mich bei diesen Versuchen wesentlich unterstützte, danke ich dafür bestens.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 38, 445 [1854].    <sup>2)</sup> ibid. 75, 174 [1872].