

von gar nicht sichtbarer Veränderung der Metallfläche bis zu deutlich erkennbarer Oxydschicht — beobachtet werden.

Alle diese Versuche, namentlich die mit Silber, lassen sich leicht reproduzieren, nur muß große Sorgfalt auf die Reinigung der Metalloberfläche verwandt werden. Zur Reinigung dienen am besten feuchter Seesand, der durch häufiges Auskochen mit Salzsäure von Eisenoxyd befreit ist, und reine Watte. Säuren und andere chemisch angreifende Agenzien dürfen nicht benutzt werden.

Durch die vorstehende Untersuchung ist somit gezeigt worden, daß auf der Oberfläche eines passiven Metalls eine Oxydschicht zugegen ist, welche so fein sein kann, daß sie mit keinem der bisher bekannten Mittel nachzuweisen ist. In einem solchen Fall bietet aber namentlich beim Silber Ozon ein Erkennungsmittel für die Oxydschicht. Ist jedoch seit der Entstehung der Oxydhaut eine gewisse Zeit verstrichen, so verhält sich diese auch dem Ozon gegenüber, wie wenn sie nicht vorhanden wäre.

Bei einem Teil dieser Versuche hat mich Hr. W. Kampschulte bestens unterstützt.

#### 574. W. Manchot: Demonstration des Ozons in der Flamme.

(5. Mitteilung über Ozon<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 5. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. K. J. Meyer.)

Über das Auftreten von Ozon in der Flamme liegen eine Reihe älterer, mehr oder weniger zweifelhafter Angaben vor. In neuerer Zeit hat Nernst<sup>2)</sup> auf Grund der Ozon-Sauerstoff-Kette das Gleichgewicht  $3 O_2 \rightleftharpoons 2 O_3$  für hohe Temperaturen berechnet. Der experimentelle Nachweis von Ozon in der Flamme ist später F. Fischer<sup>3)</sup> gelungen. Das von letzterem angewandte Verfahren: rasches Abkühlen und Kondensieren der Verbrennungsgase mittels flüssiger Luft, ist für Demonstrationszwecke etwas umständlich; ein direktes Überleiten der Flammengase über Tetramethylbase<sup>4)</sup> ist zwar ausführbar, leidet aber an dem Übelstand, daß man die Gase durch einen Kühler leiten oder durch

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **40**, 2891 [1907]; **40**, 4984 [1907]; **41**, 471 [1908]; **42**, 3942 [1909].

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 891 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 2557 [1906], Literatur ebenda.

<sup>4)</sup> Arnold, diese Berichte **35**, 1324 [1902].

weite Entfernung von der Flamme kühlen muß, weil bei Anwendung alkoholischer Lösung, die auch weniger empfindlich ist, das Papier zu rasch eintrocknet oder sich entzündet, und die essigsäure Lösung schon durch Hitze allein blau wird. Kühlungen dieser Art sind zudem im Prinzip sehr unvorteilhaft (vergl. unten).

Einen neuen und zur Demonstration bequemen Nachweis des Ozons in der Flamme bietet die Reaktion mit metallischem Silber.

Zu diesem Zwecke kann eine Vorrichtung, wie sie früher beschrieben wurde, dienen oder eine Silberplatte, die etwa zur Hälfte in ein Öl- oder Sandbad eintaucht, dessen Temperatur zweckmäßig etwa 20° höher als die Optimumtemperatur (240°) gehalten wird. Am einfachsten erhitzt man indessen das Silber direkt mit der Flamme, wobei man einen genügenden Anhaltspunkt für die Temperatur daran hat, daß nach dem Verschwinden des Wasserbeschlags die Reaktion bald eintritt. Der Eintritt der Reaktion kann durch vorheriges Erhitzen des Silbers an der Luft befördert werden (vergl. die vorhergehende Abhandlung), doch ist dies nicht nötig. Man wählt eine sehr feine Glas- oder Metallspitze und einen energisch entwickelnden Wasserstoffapparat, so daß eine langgestreckte kräftige Flamme entsteht und bestreicht nach dem Erreichen der günstigen Temperatur das Silber nur mit der Spitze der Flamme. Mit dem mittleren Teil oder mit einer breiten, flackernden Flamme gelingt die Reaktion schlecht oder gar nicht, es tritt im Gegenteil wieder Entfärbung der schwarzen Stellen ein.

Wie hieraus zu erkennen, ist es der heißeste Teil der Flamme, der am meisten Ozon enthält, was auch der Rechnung von Nernst entspricht. Die schwarzblauen Flecken auf dem Silber werden bei richtiger Ausführung sehr intensiv und sind auch auf größere Entfernung zu erkennen.

Der Versuch veranschaulicht zugleich, daß die Ozonmengen in der Flamme gar nicht so klein sind. Wollte man mit ozonhaltigem Sauerstoff den gleichen Effekt erzielen, so wäre schätzungsweise ein Gasstrom von einigen Zehntelprozent Ozon erforderlich, der nach kurzer Zeit im ganzen Zimmer den Ozongeruch verbreiten würde. Das Ausbleiben des Ozongeruchs beruht offenbar darauf, daß das Ozon nach dem Verlassen der heißesten Sphäre Gebiete niedrigerer Temperatur passiert, wobei nach der Theorie das Gleichgewicht  $3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}_3$  immer mehr nach links rückt. Die Reaktion mit dem Silber muß also noch schneller als der Zerfall des Ozons erfolgen.

Die Reaktion gelingt mit jeder sehr heißen Flamme, z. B. vorzüglich mit dem Knallgasgebläse, ferner mit dem gewöhnlichen Leucht-

gasgebläse (Stichflamme). Mit einer Kohlenoxydflamme ist — entsprechend der niedrigeren Temperatur — die Reaktion ziemlich schwach, wird aber mit dem Sauerstoffgebläse wieder stärker.

Nicht überflüssig ist es vielleicht zu bemerken, daß silberne Münzen sich für den Ozonnachweis wie auch alle anderen von mir beschriebenen Versuche mit Ozon sehr schlecht eignen, dagegen wohl silberne Tiegel und dergl., wie sie in chemischen Laboratorien benutzt werden. Nötigenfalls muß man durch Abreiben mit Seesand eine reine Oberfläche herstellen.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob die Schwärzung des Silbers bei diesem Versuch ein eindeutiger Hinweis auf Ozon ist, oder ob sie auch von Wasserstoffsperoxyd und Stickoxyden, die ja in der Flamme ebenfalls auftreten, herrühren kann. Abgesehen davon, daß die äußere Erscheinung völlig der Reaktion mit Ozon gleicht, wird diese Frage durch die folgenden Versuche erledigt: Silber wurde in Stickoxydul und in Stickoxyd bis zum Weichwerden des Glases erhitzt, eine Veränderung war bei keiner Temperatur zu bemerken. Stickstoffdioxyd erzeugt bei Zimmertemperatur auf dem Silber eine gelbe Färbung. Bei 240° dagegen trat keine Veränderung der Silberfläche ein (durch einige Minuten beobachtet.)

Zur Prüfung des Verhaltens von Wasserstoffsperoxyd brachte man 3-prozentiges und 30-prozentiges reines Wasserstoffsperoxyd auf das Silber bei verschiedenen Temperaturen. Die Wirkung nahm mit der Konzentration des Peroxydes zu. Bei 85° hinterließ nur das 30-prozentige eine schwache Einwirkungsstelle, ebenso bei 100°, doch war sie hier schon deutlicher und äußerte sich in weißlichen Flecken mit schwarzen Rändern. Bei 130° reagierte auch das 3-prozentige Peroxyd deutlich unter gelbweißer Färbung des Silbers, und mit 30-prozentigem Peroxyd wurde eine bedeutend intensivere Reaktion erzielt. Gegen 155° wurde aber die Einwirkung beider Konzentrationen schon bedeutend schwächer. Die mit Wasserstoffsperoxyd und Stickstoffdioxyd auftretenden Flecken sehen übrigens ganz anders aus als die mit Ozon. Bei 240° waren keine Färbungen mehr auf dem Silber zu erkennen, auch nicht, als man das Wasserstoffsperoxyd in Dampfform — durch Erwärmen von 30-prozentigem Peroxyd unter Durchpressen von Luft — schwach oder stark erhitzt auf das Silber leitete, um ähnliche Verhältnisse wie in der Flamme zu erzielen. In der Flamme treten aber viel kleinere Mengen von Wasserstoffsperoxyd und Stickoxyden auf, als hier benutzt wurden.

Hiernach ist Silber bei 240° ein eindeutiges Reagens auf Ozon.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß es somit auch in anderen Fällen zur Charakterisierung von Ozon benutzt werden kann, z. B.

erhält man eine sehr deutliche Reaktion, wenn man Luft, die kurze Zeit über Phosphor gestanden hat, gegen das heiße Silber leitet, oder wenn man mit dem Gas, das beim Vermischen von konzentrierter Schwefelsäure mit 30-prozentigem Hydroperoxyd entsteht, ebenso verfährt.

An Empfindlichkeit übertrifft dieser Nachweis den mit alkoholischer Tetramethylbase. Mit 100 ccm von 0.01-prozentigem Ozon (titriert mit  $\frac{1}{100}$ -Thiosulfat) erhielt man auf dem Silber noch eine ziemlich deutliche Reaktion. Als das Ozon noch weiter verdünnt wurde, derart, daß die jodometrische Bestimmung für 100 ccm versagte, war nach dem Aufleiten von nur 100 ccm dieses äußerst verdünnten Ozons die Reaktion auf dem Silber noch erkennbar. Die essigsäure Lösung der Tetramethylbase auf Papierstreifen gab unter gleichen Umständen eine noch etwas deutlichere Reaktion, doch schien auch hier die Grenze der Empfindlichkeit ungefähr erreicht. Der Geruchssinn ist noch empfindlicher.

Die Benutzung sehr heißer Flammen ist auch für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd von Vorteil. Nach der Theorie von Nernst<sup>1)</sup> gilt für das Gleichgewicht  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  ja Analoges wie für Ozon. Statt den Nachweis in der von Traube<sup>2)</sup> oder Engler<sup>3)</sup> angegebenen Form auszuführen, indem man ein kleines Flämmchen auf Wasser oder Eis richtet, kann man die Knallgasflamme direkt gegen die Oberfläche einer konzentrierten Titanlösung richten und so bereits in etwa einer halben Minute intensive Gelbfärbung erzielen. In derselben Weise gelingt der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in der Flamme des Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gebüses, wenn man die Gase gut mit Feuchtigkeit belädt, etwa Kohlenoxyd einem Gasometer entnimmt und den Sauerstoff durch warmes Wasser leitet.

Die beschriebenen Versuche, welche die Gegenwart von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Wasserstoff- wie in der Kohlenoxydflamme demonstrieren, erläutern in einfacher Weise, daß die Bildung dieser beiden Substanzen mit dem chemischen Vorgang der Verbrennung an sich nichts zu tun hat, sondern von der Hitze abhängt, die der Verbrennungsprozeß liefert.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 722 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 1894 [1885]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 1110 [1900].