

Über die Bestimmung von Ozon und Wasserstoffperoxyd

von

V. Rothmund und A. Burgstaller.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität
in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1913.)

Während für den qualitativen Nachweis von Ozon neben Wasserstoffperoxyd verschiedene Methoden existieren, ist ein Weg zur quantitativen Bestimmung beider Stoffe nebeneinander nicht bekannt. Anlässlich der Untersuchung des Reaktionsverlaufes zwischen den beiden Körpern in wässriger Lösung sahen wir uns genötigt, eine derartige Methode auszuarbeiten.

Für die Bestimmung des Wasserstoffperoxydes kommt die sonst so genaue Permanganatmethode hier nicht in Betracht, weil, wie J. K. H. Inglis¹ gezeigt hat, bei Anwesenheit von Ozon stets weniger Permanganat verbraucht wird, als dem vorhandenen Wasserstoffperoxyd entspricht.

Nun läßt sich bekanntlich jeder der genannten beiden Stoffe auf jodometrischem Wege bestimmen und es lag somit nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, durch Einhaltung geeigneter Bedingungen Ozon und Wasserstoffperoxyd in der gleichen Lösung nacheinander auf diese Weise zu ermitteln. Hierbei war zunächst genau festzustellen, unter welchen Bedingungen jeder der beiden Stoffe für sich jodometrisch bestimmt werden kann.

¹ Notes on Ozone. Journ. Chem. Soc., LXXXIII, 1010 bis 1014 (1903).

I. Jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes.

Die jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes ist von verschiedenen Autoren¹ vorgeschlagen worden, doch ist die Genauigkeit der bisher angegebenen Methoden stets eine geringe gewesen, da die Reaktion unter normalen Umständen langsam verläuft und daher langes Stehenlassen oder Erhöhung der Geschwindigkeit durch starkes Ansäuern oder durch Temperatursteigerung erforderlich ist, lauter Behelfe, die die Reaktion des Jodions mit dem Luftsauerstoff ebenfalls begünstigen. So gibt Kingzett² an, daß man zu 10 cm^3 einer Lösung von Wasserstoffperoxyd 30 cm^3 Schwefelsäure (1:2), eine genügende Menge Jodkaliumkrystalle hinzufügen und 5 Minuten warten müsse, um richtige Werte zu erhalten, während H. Thoms³ wiederum Erwärmen auf 40° vorschreibt.

Wir suchten nun die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodion und Wasserstoffperoxyd durch ein Mittel zu erhöhen, welches ohne Einwirkung auf die Reaktion des ersteren mit dem Luftsauerstoff bleibt. Bekanntlich wirken eine große Anzahl Schwermetallsalze nach den Untersuchungen von Ch. F. Schönbein,⁴ J. Brode⁵ und anderen stark katalytisch auf die erstgenannte Reaktion; die gebräuchlichsten Katalysatoren hierfür, die Salze des Eisens, werden seit Schönbein in Verbindung mit Jodkalium für den qualitativen Nachweis des Wasserstoffperoxydes angewendet, für die quantitative Bestimmung sind sie nicht gut brauchbar, weil sie die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und Jodion ebenfalls katalysieren. Doch trifft dies, wie sich zeigte, im Gegensatz zu einer von Luther und Inglis⁶ ausgesprochenen Vermutung nicht für alle Katalysatoren zu. Wir haben in dieser Hinsicht den stärksten für die obige Reaktion bekannten Katalysator, die Molybdänsäure, deren Wirksamkeit die des Eisens um mehr

¹ Vgl. L. Birckenbach, Die Untersuchungsmethode des Wasserstoffperoxydes. Chem. Analyse, Bd. VII, Stuttgart 1909.

² Chem. News, 41, 26 (1880); 43, 161, 278 (1881).

³ Archiv d. Pharm. (3), 225, 335 (1887); 238, 301 (1900).

⁴ Journal für prakt. Chemie, (I) 29, 65 (1860).

⁵ Zeitschr. für phys. Chemie, 37, 257 (1901).

⁶ Zeitschr. für phys. Chemie, 43, 226 (1903).

als das Hundertfache übertrifft,¹ untersucht. Hierbei gaben 10 cm^3 einer zirka $\frac{1}{10}$ normalen Jodkaliumlösung, versetzt mit 30 cm^3 einer im Verhältnis 1:5 verdünnten Schwefelsäure, nach 10 Minuten langem Durchleiten von Luft 0·001 Millimol Jod, auf Zusatz von Ammoniummolybdat unter denselben Bedingungen den gleichen Betrag.

Es ist dieser Unterschied zwischen dem Verhalten der Eisensalze und der Molybdänsäure erklärlich, wenn man die Erscheinung als Übertragungskatalyse auffaßt, denn im ersteren Falle geht sie über eine tiefere, im zweiten über eine höhere Oxydationsstufe, die Permolybdänsäure.² Wir haben nun mit wechselnden Mengen von Jodkalium, Molybdänsäure und Schwefelsäure, schließlich auch unter Anwendung von Essigsäure eine Reihe von Titrationsversuchen ausgeführt, die im folgenden (Tabelle 1) angegeben sind. Bei allen Versuchen gelangten $10\cdot00\text{ cm}^3$ einer etwa $\frac{2}{100}$ normalen Wasserstoffperoxydlösung (bereitet aus Merck'schem Perhydrol), deren Titer mit Permanganat gestellt und, wenn erforderlich, nachgeprüft wurde, zur Verwendung. Vor der Titration wurde, um die Jodausscheidung vollständig werden zu lassen, 5 Minuten gewartet. Die auch bei sämtlichen späteren Versuchen zum Titrieren benutzte Natriumthiosulfatlösung war etwa $\frac{1}{100}$ normal; ihr genauer Titer mußte alle 8 bis 14 Tage mittels Kaliumbichromat ermittelt werden.

Tabelle 1.

Versuchszahl	Kubikzentimeter 0·1n. JK	Kubikzentimeter H ₂ SO ₄ (1:5)	Kubikzentimeter Essigsäure (1:3)	Kubikzentimeter 0·1n. Ammoniummolybdat- lösung	Millimole Peroxyd	
					gefunden	angewendet
1	5	10	—	10	0·1286	} 0·1298
2	5	10	—	10	0·1283	
3	3	10	—	10	0·1238	
4	10	10	—	10	0·1297	
5	10	10	—	10	0·1298	
6	10	10	—	1	0·1298	
7	10	10	—	0·04	0·1297	
8	10	—	10	10	0·1298	

¹ Brode, l. c., 281.

² Brode, l. c., 294.

Mit Ausnahme der Versuche 1 bis 3 einschließlich ist die jodometrisch gefundene Wasserstoffperoxydmenge der angewendeten innerhalb der Versuchsfehler gleich, und es ist damit erwiesen, daß, wenn man nur eine Jodkaliummenge, welche nicht zu knapp bemessen ist, anwendet, unter den angegebenen Bedingungen, ohne längeres Stehenlassen oder Erwärmen eine vollkommen genaue jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes möglich ist.

Diese Methode steht an Genauigkeit und Einfachheit der Permanganatmethode kaum nach und dürfte daher auch in vielen Fällen, speziell wenn es sich um sehr kleine Mengen Wasserstoffperoxyd handelt oder aus irgendeinem Grunde die Permanganatmethode nicht brauchbar ist, verwendbar sein.

II. Jodometrische Bestimmung des Ozons.

Wie durch die Arbeiten von Soret, Brodie, Ladenburg und Quasig und anderen¹ nachgewiesen ist, reagiert das Ozon mit Jodkalium nur in neutraler oder alkalischer Lösung glatt nach der Gleichung



und kann nach dem Ansäuern durch Titration der freigeachten Jodmenge ermittelt werden.

In saurer Lösung dagegen findet man immer erheblich mehr Jod, und zwar annähernd das Anderthalbfache; gleichzeitig beobachtet man eine »Nachbläuung«, d. h. eine langsame Zunahme der Jodmenge bis zu einem nicht genau feststellbaren Punkte, welche Erscheinung nach Ladenburg und Quasig,² Luther und Inglis,³ F. P. Treadwell und E. Anneler⁴ auf die gleichzeitige Entstehung von Wasserstoffperoxyd zurückzuführen ist.

Da dessen Menge von der Konzentration des Ozons, des Jodkaliums, insbesondere der Säure (Tabelle 2 und 3) und

¹ Vgl. unsere Arbeit über die Zersetzung des gelösten Ozons. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXXII, Abt. II b (Jänner 1913). — Monatshefte für Chemie, XXXIV, April 1913.

² Ber. d. D. chem. Ges., 34, 1118 (1901).

³ Luther und Inglis, l. c., 226.

⁴ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 48, 86 (1905).

auch von der Temperatur abhängt, was durch Brodie's und unsere in den untenstehenden Tabellen mitgeteilten Versuche dargetan ist, konnte jedenfalls nur die Bestimmung in neutraler oder alkalischer Lösung in Frage kommen.

Tabelle 2.

0·01 normale Essigsäure; 0·00198 Millimole Ozon im Kubikzentimeter angewendet.

Versuchszahl	Na-Acetat in Prozent	Millimole Ozon im Kubik- zentimeter gefunden	Fehler in Prozent
1	0·2	0·00309	+56
2	0·4	0·00299	+51
3	0·8	0·00294	+48
4	1·6	0·00286	+44
5	2	0·00275	+39

Tabelle 3.

Schwefelsäure; 0·00204 Millimole Ozon im Kubikzentimeter angewendet.

Versuchszahl	Stärke der H_2SO_4	Millimole Ozon im Kubik- zentimeter gefunden	Fehler in Prozent
1	0·12 normal	0·00320	+57
2	1·00 normal	0·00333	+63
3	2·00 normal	0·00333	+63

Bemerkung zu den vorstehenden zwei Tabellen: Das entstandene Wasserstoffperoxyd wurde nach der unter I beschriebenen Methode unter Zusatz von Molybdänsäure als Katalysator mitbestimmt; es war somit eine Unsicherheit, bedingt durch obengenannte »Nachbläuung«, vollkommen ausgeschlossen.

Wie Versuch 5, Tabelle 2, zeigt, sind diese Störungen auch noch in 0·01 normaler Essigsäure, die obendrein durch 2% Natriumacetat geschwächt ist, sehr erheblich.

III. Versuche zur gleichzeitigen jodometrischen Bestimmung von Ozon neben Wasserstoffperoxyd.

A. Direkt.

Wir versuchten nunmehr, die gleichzeitige Bestimmung beider Stoffe unter solchen Bedingungen auszuführen, daß zunächst nur das Ozon reagiert und für sich titriert werden kann. Dies wollten wir dadurch erreichen, daß wir die zu untersuchende Lösung auf verdünntes alkalisches oder neutrales Jodkalium einwirken ließen, dann durch schwaches Ansäuern das dem Ozon äquivalente Jod freimachten und mit Natriumthiosulfat titrierten. Unter diesen Umständen reagiert das Wasserstoffperoxyd sehr langsam mit Jodion, so daß das Ozon titriert werden kann, bevor noch merkliche Mengen Wasserstoffperoxyd zur Reaktion gekommen sind. Sodann wollten wir durch Zusatz von weiteren Mengen Jodkalium, Schwefelsäure und Molybdänsäure als Katalysator das Wasserstoffperoxyd zur Reaktion bringen und die demselben äquivalente Jodmenge ebenfalls titrieren. Wir führen von den zahlreichen vergeblichen Versuchen, die wir zur Ausbildung dieser Methode unternommen haben, nur einen an:

Millimole Ozon pro Kubikzentimeter		Millimole Wasserstoffperoxyd pro Kubikzentimeter	
gefunden	angewendet	gefunden	angewendet
0·0097	0·0115	0·0145	0·0168

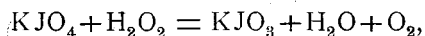
Dieser Versuch zeigt, daß die gefundenen Mengen sowohl des Ozons als auch des Wasserstoffsperoxydes immer zu klein waren, was folgende Ursachen haben kann:

1. Beim Einwirken von Ozon auf alkalisches oder neutrales Jodkalium entsteht Jodat und Perjodat, zwei Verbindungen, die

sich nur in einigermaßen stark saurer Lösung praktisch momentan mit Jodkalium umsetzen, in verdünnter hingegen nur langsam;¹ man kann aber weder das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen lassen noch die Säurekonzentration erhöhen, da sonst das Wasserstoffperoxyd schon merklich reagiert.

2. Wie Schöne² und Walton jun.³ gezeigt haben, übt das Jodkalium in neutraler oder alkalischer Lösung eine katalytische Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxydes aus.

3. Das Perjodat reagiert nach Walton jun.³ mit Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung



wodurch ebenfalls Verluste an letzterem sowie an Ozon, das ja an der Bildung des Perjodates beteiligt war, bedingt sein können.

B. Auf dem Umwege über Bromkalium.

Nachdem der Weg der direkten jodometrischen Bestimmung sich als kaum gangbar erwiesen hatte, versuchten wir, unser Ziel auf dem Umweg über das Bromkalium zu erreichen. Nach den Versuchen von J. K. H. Inglis⁴ und Treadwell und Anneler⁵ treten nämlich bei Einwirkung von Ozon auf Bromkalium in saurer Lösung die früher erwähnten Störungen nicht auf. Allerdings scheinen die von den beiden genannten Autoren mitgeteilten Versuche zunächst nicht sehr ermutigend, da sie viel zu geringe Mengen Ozon (bis über 20%) fanden, was jedenfalls durch die Verflüchtigung von Brom verursacht ist.

Treadwell preßte das Bromkalium in einen Ballon, in welchem sich das ozonhaltige Gas befand, schüttelte mit der Lösung und goß dann den Inhalt in ein Becherglas mit Jodkaliumlösung; dabei war natürlich ein Verlust durch Verflüchtigung von Brom kaum zu vermeiden.

¹ O. Burchard, *Zeitschr. für phys. Chemie*, 2, 802 (1888).

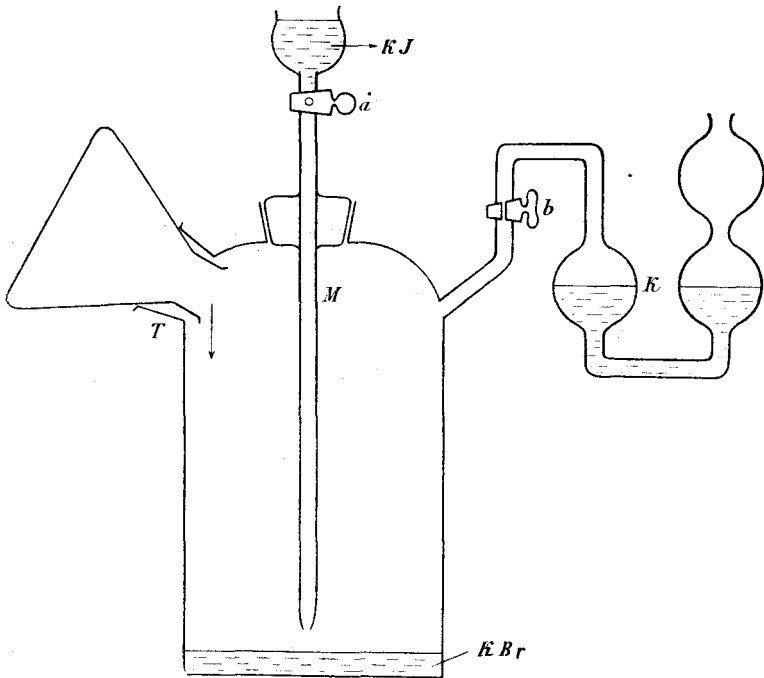
² *Lieb. Ann.*, 195, 228.

³ *Zeitschr. für phys. Chemie*, 47, 185 (1904).

⁴ *L. c.*, p. 1011.

⁵ *L. c.*, p. 93.

Wir haben die Versuche in einem geschlossenen Gefäß so geleitet, daß eine Verflüchtigung nicht eintreten konnte, und dabei vollkommen befriedigende Resultate erhalten. Wir verfahren in folgender Weise (vergl. die Figur): Durch den mit Schliff versehenen Tubus *T* gossen wir die saure Ozonlösung aus passenden, 50 cm^3 enthaltenden Erlenmeyerkölbchen mit



eingeschliffenem Glasstöpsel, wie wir sie auch bei unserer Untersuchung über die Zersetzung des gelösten Ozons verwendet haben, in überschüssige, ungefähr $\frac{1}{10}$ normale Bromkaliumlösung. Dabei war Hahn *a* des eingeschliffenen Mittelstückes *M* geschlossen, Hahn *b* der mit wenig Bromkalium beschickten Kugelvorlage *K* geöffnet. Hierauf verschlossen wir rasch bei *T* und *b*, schüttelten, um etwa beim Eingießen in den Gasraum entwichenes Ozon zur Reaktion zu bringen, ließen durch *M* nach Öffnung von *a* und *b* etwas

mehr Jodkalium, als dem vorhandenen Ozon voraussichtlich entsprach (gewöhnlich 3 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ normalen Jodkaliumlösung), hinabfließen, schüttelten bei wiederum verschlossenen Hähnen, um auch den Bromdampf durch Jod zu ersetzen, öffneten dann *b* und spülten den Inhalt der Vorlage, der gewöhnlich durch ausgeschiedenes Brom ganz schwach gelblich gefärbt war, in das Gefäß zurück. Endlich entfernten wir das Mittelstück *M*, spülten die anhaftende Lösung zur Hauptmenge und titrierten durch die Öffnung mit Natriumthiosulfat. Zum Vergleich wurde der Gehalt der Lösung an Ozon durch Titration des durch Eingießen in alkalische Jodkaliumlösung und nachheriges Ansäuern frei gemachten Jods bestimmt.

Tabelle 4.

0·001809 Millimole Ozon pro Kubikzentimeter angewendet.

Versuchszahl	Millimole Ozon pro Kubik- zentimeter gefunden	Fehler in Prozent
1	0·001795	—0·77
2	0·001794	—0·83
3	0·001805	—0·22

Wie man sieht, läßt sich also Ozon in saurer Lösung jodometrisch recht genau bestimmen, wenn man es zunächst auf Bromkalium auch in saurer Lösung einwirken läßt und nachher Jodkalium zusetzt.

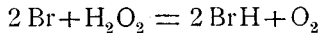
Dadurch, daß man in saurer Lösung arbeiten kann, wird einerseits die Jodat- und Perjodatbildung verhindert, andererseits tritt hier die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxydes nicht auf. So war denn eine Störung, bedingt durch gleichzeitige Anwesenheit von Ozon und Wasserstoffperoxyd, nicht zu erwarten. Trotzdem ergaben die anfänglichen Versuche (Tabelle 5)

zu wenig Ozon und zu wenig Wasserstoffperoxyd, und zwar bewegten sich die Verluste an beiden in derselben Größenordnung.

Tabelle 5.

Versuchszahl	Millimole Ozon im Kubikzentimeter		Millimole Wasserstoffperoxyd im Kubikzentimeter	
	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet
1	0·00233	0·00252	0·00168	0·00181
2	0·00274	0·00271	0·00188	0·00189
3	0·00239	0·00243	0·00189	0·00192

Dies führte uns zu der Annahme, daß das von Ozon freigemachte Brom vor dem Jodkaliumzusatz mit Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung



reagiert habe. Direkte Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme, und es handelte sich jetzt nur noch darum, die Geschwindigkeit dieser Reaktion möglichst herabzusetzen. Dies gelingt entweder durch Temperaturerniedrigung oder durch Zusätze, welche die aktive Masse des freien Broms herabsetzen. Als solche benutzten wir Bromkalium, wodurch der größte Teil des freien Broms in das komplexe Ion Br_3^- verwandelt wird, oder auch, doch mit geringerem Erfolge, Natriumchlorid. Die so ausgeführten Versuche (Tabelle 6) ergaben das gewünschte Resultat. Die Arbeitsweise hierbei war ganz analog der für die Bestimmung des Ozons allein angegebenen, mit dem Unterschiede, daß die zu untersuchende Lösung außerdem noch Wasserstoffperoxyd enthielt und auf 0° vorgekühlt war.

Die Bedingungen, unter denen sich eine genaue jodometrische Bestimmung von Ozon neben Wasserstoffperoxyd ausführen läßt, sind also folgende (vgl. Versuch 3 bis 6, Tabelle 6): Man läßt die schwach saure (etwa 0·01 normale) Lösung bei ungefähr 0° auf so viel Bromkalium wirken, daß

Tabelle 6.

Versuchs- zahl	Zusatz in Prozent		Millimole Ozon pro Kubikzentimeter			Millimole Wasserstoffperoxyd pro Kubikzentimeter		
	NaCl	KBr	gefunden	an- gewendet	Fehler in Pro- zent	gefunden	an- gewendet	Fehler in Pro- zent
1	2	—	0·00241	0·00243	-0·83	0·00181	0·00183	1·10
2	2	—	0·00195	0·00196	-0·51	0·00194	0·00195	0·51
3	—	1	0·00192	0·00192	0·0	0·00169	0·00169	0·0
4	—	1	0·00191	0·00192	-0·52	0·00169	0·00169	0·0
5	—	1	0·00174	0·00174	0·0	0·001325	0·001320	+0·38
6	—	0·25	0·00172	0·00172	0·0	0·001320	0·001315	+0·38

sie hernach etwa 1 $\frac{1}{2}$ % davon enthält, setzt etwas mehr Jodkalium, als dem vorhandenen Ozon entspricht (etwa 3 cm^3 einer 0·1normalen Jodkaliumlösung genügen gewöhnlich), zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0·01normalem Natriumthiosulfat; der erhaltene Wert gibt das Ozon an. Dann fügt man 10 cm^3 einer $\frac{1}{2}$ normalen Jodkaliumlösung, 1 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ normalen Ammoniummolybdatlösung und 15 cm^3 verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzu und titriert das neuerdings ausgeschiedene Jod nach 5 Minuten; so findet man das Wasserstoffperoxyd. Die gute Übereinstimmung der gefundenen und angewandten Ozonmengen bei den unter den angegebenen Bedingungen ausgeführten Versuchen 3 bis 6 beweist die Brauchbarkeit der Methode, während bei Zusatz von Chlor-natrium (Versuch 1 und 2) etwas zu wenig Ozon und Wasserstoffperoxyd gefunden wurde.

Eventuell kann man noch eine Korrektur für das während der Ozontitration reagierende Wasserstoffperoxyd anbringen, doch fällt diese bei raschem Arbeiten unter den angegebenen Konzentrationsverhältnissen in die Versuchsfehler.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich die jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes durch Zusatz von Molybdänsäure sehr genau ausführen läßt.

Obwohl die jodometrische Bestimmung von Ozon allein ebenfalls genau ist, gelang es wegen verschiedener störender Nebenreaktionen doch nicht, Bedingungen zu finden, unter denen beide Stoffe nebeneinander jodometrisch direkt bestimmt werden können.

Läßt man dagegen die Lösung der beiden Stoffe zunächst auf Bromkalium wirken und setzt dann erst Jodkalium zu, so kann man unter Einhaltung geeigneter Bedingungen den Gehalt an beiden auf jodometrischem Wege ermitteln.
