

Zum Schluss sei eines Versuches erwähnt, welcher ergab, dass beim Darren des Malzes bei 56° ein Verlust an Diastase nicht eintritt¹⁾.

Berlin, Laborat. d. Versuchsstat. d. Vereins deutsch. Spiritusfabr.

463. Albert R. Leeds: Ueber die Löslichkeit des Ozons in Wasser.

(Eingegangen am 21. August.)

Die Angaben, die wir über die Löslichkeit des Ozons in Wasser besitzen, sind von höchst widersprechendem Charakter. Schönbein lehrte, dass das Ozon unlöslich in Wasser sei, und sind seine hierüber gemachten Beobachtungen in die chemischen Lehrbücher übergegangen. Williamson²⁾ stellte (1845) fest, dass elektrolytisches Ozon löslich ist, welches Resultat durch die Untersuchungen von Soret³⁾ bestätigt wurde. Meissner⁴⁾ und Houzeau⁵⁾ fanden, dass durch Berührung mit Phosphor ozonisirte Luft und Sauerstoff dem Wasser die charakteristischen Reactionen des Ozons mittheilten. Marignac⁶⁾ und Andrews⁷⁾ hingegen sprechen sich für die Unlöslichkeit des letzteren aus. Andrews betont noch, dass Ozon nicht vom Wasser absorbirt wird, mag es auf welchem Wege es wolle dargestellt sein. Carius⁸⁾ untersuchte schliesslich mit äusserster Sorgfalt die Frage nochmals und führt an, dass er nicht nur die That sache der Absorption des Ozons durch Wasser bewiesen, sondern sogar annäherungsweise den Löslichkeitscoëfficienten für verschiedene Temperaturen bestimmt hat. Unglücklicherweise fand Carius, dass das Ozonwasser des Handels Ozon in Lösung enthielt, während C. Rammelsberg⁹⁾ in jedem von ihm untersuchten Muster dieses Wassers eine reichliche Chlorreaction erhielt. Da die Kaliumjodidprobe, welche Carius und die früheren Beobachter benutzt hatten um zu erfahren, ob sich Ozon gelöst hatte oder nicht, ernste Bedenken erweckt, während das Schwarzwerden des Silbers, das ein entscheidender Beweis gewesen wäre, von Carius nur in wenigen Fällen

¹⁾ In Betreff der näheren Details der Versuche, sowie ihrer praktischen Consequenzen sei auf die demnächst in der Zeitschrift für Spiritusindustrie erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen.

²⁾ Phil. Mag. XXVII, 372; Chem. Soc. Mem. II, 395; Ann. Chem. Pharm. 54, 127.

³⁾ Phil. Mag. XXV, 209.

⁴⁾ Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863.

⁵⁾ Diese Berichte VI, 603.

⁶⁾ Compt. rend. (1845) S. 808.

⁷⁾ Proc. Roy. Soc. VII, 476.

⁸⁾ Diese Berichte VI, 520.

⁹⁾ Ebendaselbst VI, 603.

beobachtet wurde, so war es nöthig, eine neue Reihe von Versuchen anzustellen. Ueberdies war es wichtig, neue Untersuchungsmethoden anzuwenden, und unter diesen musste die Oxydation von ganz in das zu ozonisirende Wasser eintauchendem Silber einen hervorragenden Platz einnehmen.

In der ersten Versuchsreihe wurde die neue, von mir am anderen Ort¹⁾ beschriebene Form von Phosphorozonisatoren angewendet.

Das erste Experiment wurde ausgeführt, um festzustellen, ob (a) eine Verschiedenheit in der Grösse der Oxydation von Bleiplatten, welche in Wasser tauchten, das theils mit Luft gesättigt, theils ozonisirt wurde, wahrzunehmen war, ob (b) Bleisulfid zu Sulfat ozonisirt und ob (c) Silber unter gleichen Umständen oxydirt würde. Die Eintrittsröhre des ersten Ozonisators wurde mit einer mit Natronkalk gefüllten U-Röhre verbunden, um die Kohlensäure abzuhalten, das Gewicht der gewöhnlich zum Tragen des Phosphorkuchens benutzten Bleischeibe vor dem Beginn des Versuches ermittelt, und das Gefäss, in das sie getaucht wurde, mit destillirtem Wasser gefüllt. Das Ausgangsrohr des ersten stand in Verbindung mit der Eintrittsröhre des zweiten Ozonisators, welcher mit Phosphor in der gewöhnlichen Weise beschickt war und zur Erzeugung des Ozons diente. Um die Oxyde des Phosphors, Ammoniumnitrat und Wasserstoffhyperoxyd aus der ozonisirten Luft zu entfernen, wurde er mit einer mit feuchter Baumwolle vollgestopften, langen Glasröhre verbunden, welche den Zweck der Reinigung besser als eine gewöhnliche Waschflasche erfüllte. Diese Vorrichtung stand wieder mit dem dritten Ozonisator in Verbindung. Die erste Glocke enthielt ein Stück in das Wasser des Glases eintauchendes Silberblech, die zweite eine mit Bleiweiss überzogene und darauf durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff geschwärzte, und die dritte einfach eine gewogene Bleischeibe. Die beiden Scheiben waren wie gebräuchlich unterstützt und befanden sich parallel zur Oberfläche des destillirten Wassers etwa 1 cm tief unter derselben.

Es wurde nun durch den Apparat $7\frac{1}{2}$ Tag lang Luft gesaugt, während welcher Zeit 1800 l mit einem Gehalt von 2.5 g Ozon übergingen. Am Ende des Versuchs hatten sich in den beiden, die Bleiplatten enthaltenden Flaschen dichte, weisse Niederschläge gebildet, welche von krystallinischem Ansehen waren und aus Bleihydroxyd bestanden. Die in der Glocke, durch welche Luft gesogen wurde, befindliche Platte wog 265.5 g; das Gewicht des gebildeten Bleihydroxyds betrug 0.5 g. Die Bleischeibe aus der dritten Glocke wog ursprünglich 375.75 g und das entstandene Hydroxyd 0.8802 g, also

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1879; Journ. Chem. Soc. I, 10.

nahezu doppelt so viel als in dem Falle, in dem das Wasser nur in Berührung mit Luft gewesen war.

(b) Das Bleisulfid war vollkommen gebleicht.

(c) Das Silberblech war über dem Flüssigkeitsspiegel, wo es also in directer Berührung mit der ozonisirten Luft war, geschwärzt, darunter aber nicht.

Zweiter Versuch. Es war nun höchst wahrscheinlich, dass sich Ozon gelöst hatte, da man sonst die zunehmende Bildung von Bleihydroxyd und das Bleichen des Bleisulfides schwer erklären konnte. Da aber hingegen auch negative Resultate in Bezug auf die Schwärzung des Silberbleches erhalten wurden, so wurde der Versuch, wenn auch in etwas anderer Form, wiederholt.

Einer der Phosphorozonisatoren wurde mit dem Ausgangsrohr eines elektrischen Ozonerzeugers verbunden, und in die erste Glocke eine flache Schale gebracht, welche frisch gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Bleisulfid suspendirt enthielt, und zwar so, dass sich dasselbe 1 cm unter der Oberfläche des Wassers befand. In die zweite Glocke brachte ich ein Stück Silberfolie, dessen untere Hälfte in schräger Richtung eintauchte, und liess einen langsamem Strom von mit Ozon beladener Luft, die im Liter 24 mg desselben enthielt, den Ozonator 3½ Stunden lang durchstreichen. Hierdurch wurde das Bleisulfid nicht besonders verändert, während das Silberplättchen über der Flüssigkeit sich schwärzte und tief eingefressen wurde. Unter der Oberfläche fanden sich Oxydflocken, nach deren Entfernung sich auf dem Silber Flecke zeigten, welche sich nicht abreiben oder abwaschen liessen.

Dritter Versuch. Derselbe wurde unternommen, weil es bisher nicht gelungen war, die Oxydation von Bleisulfid und Silber in ein und derselben Zeit zu Stande zu bringen. Fünf Papierfilter von 12 cm Durchmesser wurden mit einer Lösung von Bleiacetat gesättigt, mit Schwefelwasserstoff geschwärzt und getrocknet. Sie wurden darauf an einander und auf den Boden einer flachen Krystallisationsschale mit einigen Tropfen Paraffin befestigt und so viel Wasser in das Gefäss gegossen, dass sie von einer 1 cm hohen Schicht bedeckt waren. Die Schale wurde darauf vorsichtig und ohne etwas zu verändern, auf die bleiernen Träger der Glocke gesetzt, so dass sie sich im Wasser des Gefäßes befand. Ein Silberblech von 15 cm Durchmesser wurde in ähnlicher Weise in einer zweiten Glocke untergebracht. Dasselbe wurde mit Gyps und Alkohol polirt, mit Kalilauge, dann mit Alkohol abgewaschen und schliesslich vollständig 1 cm tief eingetaucht ohne es mit der Hand zu berühren. Hierauf wurden 30 l ozonisirter Sauerstoff, der im ganzen 0.72 g Ozon enthielt, im oft unterbrochenen Strome in einem Zeitraum vom 48 Stunden durch den Apparat geleitet. Kurz nach dem Beginn des Versuches zeigte sich

auf der Oberfläche der Schale, die das Bleipapier enthielt, ein Häutchen, welches stärker wurde und gegen das Ende der Operation hohen Glanz und eine dunkelbraune Farbe annahm. Unter dem Mikroskop waren keine Spuren von krystallinischer Structur bemerkbar, und liessen die Blättchen das Licht mit schöner, brauner Farbe durchfallen. Sie lösten sich in Salzsäure unter Chloorentwickelung und schienen wasserfreies Bleihyperoxyd zu sein. Die Lösung gab mit Lackmuspapier stark saure Reaction und mit Bariumchlorid einen Niederschlag, woraus man die Anwesenheit einer erheblichen Menge freier Schwefelsäure erkennen konnte. Mit anderen Worten, das Bleisulfid war oxydiert worden, nicht wie man annehmen sollte zu Bleisulfat, sondern zu Bleihyperoxyd und freier Schwefelsäure.

Das Silber war nach Ablauf von 24 Stunden nicht merklich angegriffen, dann begannen aber matte Streifen zu erscheinen, deren Menge zunahm und welche nach Verlauf von 48 Stunden etwa ein Zwanzigstel der Oberfläche des Bleches bedeckten. Diese Häutchen lösten sich los, schwammen auf dem Wasser und besasssen eine dunkelgraue Farbe. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte sich die ursprünglich spiegelblanke Platte gleichmässig zerfressen.

Ich glaube, dass diese Resultate über den viel bestrittenen Punkt, ob Ozon in Wasser löslich ist oder nicht, entscheiden. Ferner scheint aus den ausgeführten Oxydationen hervorzugehen, dass es gerade in Lösung das Maximum von oxydirender Kraft behält.

Stevens Institute of Technology, Hoboken. U. S.

464. Albert R. Leeds: Ueber die Reduction der Kohlensäure durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 21. August.)

In Verfolg gewisser Untersuchungen musste ich mich überzeugen, dass Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlensäure nicht einwirke; jedoch wichen die gewonnenen Ergebnisse von dieser Voraussetzung sehr erheblich ab. Die Versuche wurden wie im Folgenden beschrieben angestellt.

I. Die drei Bleischeiben des Phosphorozonisators wurden mit Kuchen von frischem Phosphor bedeckt und unter den Wasserspiegel der Gefäße gebracht. Nachdem die Luft durch einen lang andauernden Kohlensäurestrom vollkommen verdrängt war, wurden die Phosphorkuchen in die Höhe gehoben, um sie in Berührung mit dem Gase zu bringen. Beim Austreten strömte das letztere durch eine mit Kaliumjodidlösung beschickte Waschflasche und darauf durch eine Peligot'sche Röhre, welche mit Palladiumchlorürlösung getränktes Papierstreifen enthielt. Nach fünf Stunden war die Jodidlösung noch unan-