

Ich will am Schluss nur noch anführen, dass nur das einsäurige Salz des *p*-Rosanilins in wässriger Lösung beständig und schon das zweisäurige hydrolytisch fast vollkommen gespalten ist. Eine Lösung eines Moleküls *p*-Fuchsin und eines Moleküls Salzsäure gab bei der Untersuchung folgende Werthe:

ν	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
100	311.6	314.7	313.2
200	346.4	347.0	346.7

Die Bedeutung dieser Werthe ist leicht zu erkennen. Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit hier mit der Verdünnung bedeutend zu, da die hydrolytische Dissociation in diesem Falle vorherrscht.

342. O. Brunck: Ueber Ozonbildung bei hohen Temperaturen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bevor der comprimirte Sauerstoff seinen Einzug in die Laboratorien hielt, war es fast überall gebräuchlich, dieses Gas durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumchlorat und Braunstein darzustellen, eine Methode, die auch jetzt noch vielfach in Gebrauch ist. Es ist nun eine bekannte Thatsache, dass der auf diese Weise erzeugte Sauerstoff einen intensiven, chlorartigen Geruch besitzt, und es existiren auch zahlreiche Angaben in der Literatur über den Chlorgehalt des so dargestellten Gases. Erdmann und Marchand¹⁾ geben an, dass der aus einem Gemenge von Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoff einen starken Geruch nach Chlor habe und Lakmuspapier bleiche, finden es aber auffällig, dass Marignac, der diese anscheinend bedeutenden Mengen von Chlor quantitativ bestimmte, aus 50 g chlorsaurem Kali nur 3 mg Chlorsilber erhielt. Nach Schönbein²⁾ liefert obiges Gemenge noch weit unter dem Schmelzpunkte des Chlorats nachweisbare Mengen von Chlor. Chevreul³⁾ wurde durch die Beobachtung, dass Quecksilber in Berührung mit frisch entwickeltem Sauerstoff sich mit einem Häutchen überzog, darauf aufmerksam, dass derselbe einen fremden Bestandtheil enthalte, den er ebenfalls als Chlor anspricht. Auch Poggendorff⁴⁾, Vogel⁵⁾ Löwe⁶⁾ und andere erwähnen den Chlorgehalt von auf verschiedene, Weise erzeugtem Sauerstoff.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 31, 274.

²⁾ Pogg. Ann. 176, 9.

³⁾ Compt. rend. 29, 296.

⁴⁾ Pogg. Ann. 177, 17.

⁵⁾ Rep. Pharm. [3] 3, 145.

⁶⁾ Pogg. Ann. [2], 176.

Der ganz intensive Chlorgeruch, welcher unmöglich nur von Spuren von Chlor herrühren konnte, veranlasste mich, nach einer Erklärung dieser auffälligen Erscheinung zu suchen. Gab chlorsaures Kali beim Erhitzen Chlor ab, so musste unter allen Umständen auch freies Alkali entstehen, das sich im Rückstande entweder als solches oder, falls es mit dem Mangansperoxyde in Reaction getreten war, als mangansaures Kalium nachweisen lassen musste. Jedoch der concentrirte, wässrige Auszug des gesinterten Rückstandes war stets vollkommen farblos und reagirte neutral. Dieser Umstand in Verbindung mit der Eigenschaft des Gases, auch nach dem Waschen mit starker Kalilauge noch Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, legte den Gedanken nahe, es möchte ein Gehalt von Ozon sein, dem der Sauerstoff seinen Geruch und seine stark oxydirenden Eigenschaften zu verdanken habe — eine Annahme, die sich in der Folge bestätigte.

Bei der Durchsicht der so umfangreichen Ozonliteratur fällt es auf, dass fast nur die Umwandlung molecularen Sauerstoffs in seine polymere Modification mit Hülfe der elektrischen Entladung ein eingehendes Studium erfahren hat, während die doch überall vorauszusehende Bildung dieses interessanten Körpers beim Auftreten von Sauerstoff im status nascens eine nur geringe Beachtung gefunden hat. Insbesondere ist über eine Ozonbildung bei der Entwicklung von Sauerstoff auf pyrogenem Wege so gut wie nichts bekannt. Schönbein¹⁾ macht zwar die Bemerkung, dass der beim Erhitzen einiger Oxyde und Superoxyde von Metallen entweichende Sauerstoff Jodkaliumstärkepapier bläue, und schliesst daraus auf einen Ozongehalt desselben, während Leeds²⁾ und Kingzett³⁾ diese Reaction als von geringen Mengen von Chlor herrührend bezeichnen.

Die überall betonte Unbeständigkeit des Ozons bei höheren Temperaturen mag wohl die Ursache gewesen sein, die Bildung desselben auf pyrogenem Wege von vornehmerein als unwahrscheinlich erscheinen zu lassen. So behauptet Houzeau, dass Ozon überall da auftrete, wo Sauerstoff bei niedriger Temperatur frei werde, dass aber aus chlorsaurem Kali, Braunstein etc. beim Erhitzen Ozon nicht erhalten werden könne. Und in der That lassen die Angaben über die Zersetzungstemperatur desselben diese Hypothese ganz plausibel erscheinen. Allerdings schwanken dieselben je nach der Darstellungsweise des Ozons zwischen 75 und 300°. Andrews und Tait⁴⁾ erhielten bei der Ermittelung der Zusammensetzung des Ozons behufs Umwandlung desselben in inaktiven Sauerstoff dasselbe auf 300° und Andrews⁵⁾ giebt als Zersetzungstemperatur 237° an. Nach

¹⁾ Jahresberichte 1855, 287.

²⁾ Chem. News 42, 304.

³⁾ Chem. News 39, 18.

⁴⁾ Pogg. Ann. 112, 244.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 97, 371.

Baumert zersetzt sich Ozon schon bei 200°. Diese Zahlen beziehen sich auf mittels des elektrischen Funkens dargestelltes Ozon, während solches aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure bei 150° und das aus Baryumsperoxyd und Schwefelsäure schon bei 75° zerfalle (Houzeau).

Durch eine Reihe von Versuchen stellte ich zunächst fest, dass Ozon nicht nur bei der Zersetzungstemperatur des chlorsauren Kalis sondern sogar bei Glühhitze noch zu existiren vermag, wenn es derselben nicht allzu lange ausgesetzt bleibt. Wurde ein in gewöhnlicher Weise mit der Siemens'schen Röhre ozonisirter Sauerstoffstrom von 3—5 Volumproczent Ozon durch eine im Luftbade auf 350° erhitzte Verbrennungsrohre langsam hindurchgeleitet, so passirten etwa 20 pCt. des Ozons dieselbe unzersetzt. Diese Menge nahm auch nicht merklich ab, als die Röhre mit Porzellanscherben gefüllt im Ofen bis zur schwachen Rothgluth erhitzt wurde.

Um einem Einwande, die Ausscheidung von Jod in der Jodkaliumlösung, womit das Ozon quantitativ bestimmt wurde, könnte von gleichzeitig gebildeter salpetriger Säure herröhren, zu begegnen, sei bemerkt, dass die neutrale Jodkaliumlösung nach Beendigung des Versuches stets nur ganz schwach gelb gefärbt war und erst beim Ansäuern sich roth färbte, somit fast alles Jod mit dem gebildeten freien Aetzkali wieder zu jodsarem Kalium und Jodkalium sich vereinigt hatte.

Nach diesen Versuchen konnte das Auftreten von Ozon beim Zerfall des chlorsauren Kaliums in der Hitze nichts Befremdendes mehr haben. Der Nachweis aber, dass es wirklich activer Sauerstoff sei, der hierbei entsteht und dem Gase seinen eigenthümlichen Geruch und seine Fähigkeit, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und Lakmuspapier zu bleichen, verleiht, wurde durch folgende Reactionen erbracht, die das mit der Siemens'schen Röhre erzeugte Ozon, wie Controllversuche ergaben, genau in derselben Weise zeigten:

1. Aus reiner, neutraler Jodkaliumlösung scheidet das Gas Jod ab unter gleichzeitigem Freiwerden von Alkali; beide Componenten vereinigen sich wieder zum grössten Theil unter Bildung von jodsarem Kalium nach der Gleichung:



2. Alkohol wird beim Einleiten des Gases zu Aldehyd oxydiert.
3. Dasselbe verliert seinen Geruch und seine oxydirenden Eigenchaften vollständig beim Ueberleiten über eine kurze Schicht von Mangansperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur.

4. Auch nach dem Waschen mit starker Kalilauge giebt das Gas genannte Reactionen. (Zum Theil wird Ozon durch das Aetzkali zerstört.)

Neben diesen Eigenschaften, die unzweifelhaft seine Identität mit activem Sauerstoffe ergeben, zeigt er aber auch einige von denen des auf andere Weise erzeugten Ozons abweichende.

1. Der Geruch ist rein chlorartig.
2. Seine Beständigkeit gegen Hitze ist eine weit höhere, was bei seiner Herkunft leicht erklärlich ist.
3. Quecksilber behält bei der Berührung mit ihm eine blanke Oberfläche.
4. Organische Körper, z. B. Kautschuk, werden weit weniger angegriffen.

Absolut reines chlorsaures Kalium liefert für sich allein erhitzt auch vollkommen reinen Sauerstoff. Setzt man demselben aber auch nur die geringste Spur von Chlorkalium oder auch eines anderen ganz indifferenten Körpers z. B. Kieselsäure zu, so erhält man eine kräftige Ozonreaction. Daher liefert auch das reinste chlorsaure Kalium des Handels ozonhaltigen Sauerstoff. Ein Gemenge von gleichen Theilen Mangansperoxyd und reinstem, sechsmal umkristallisiertem chlorsaurem Kalium liefert beim Erhitzen 0.3 pCt. des vom Chlorat abgegebenen Sauerstoffs in Form von Ozon. Die Menge desselben steigt mit Vermehrung des Zusatzes an Superoxyd stetig und beträgt bei der 25fachen Menge 1.55 pCt.

Wir stehen hier vor der merkwürdigen Erscheinung, dass ein Körper das Entstehen eines anderen nicht nur begünstigt, sondern sogar hervorruft, während er andererseits bestrebt ist, den fertig gebildeten sofort wieder zu zerstören — in beiden Fällen ohne eine nachweisbare Veränderung zu erleiden. Will man daher eine möglichst grosse Ausbeute an Ozon erzielen, so muss man dasselbe durch einen raschen Gasstrom der gefährlichen Nähe des Mangansperoxydes entrücken. Derselbe wird bei Anwendung grösserer Mengen von Chlorat von dem sich entwickelnden Sauerstoff geliefert; andernfalls muss man einen Strom von Luft oder einem anderen, indifferenten Gase durch die Röhre leiten, in welcher die Erhitzung stattfindet.

Zur Aufklärung der Rolle, welche das Mangansperoxyd bei der Ozonbildung spielt, wurde eine grosse Anzahl von Versuchen ange stellt über das Verhalten desselben bei höheren Temperaturen unter verschiedenen Bedingungen. Die interessanten Versuche gaben mir Veranlassung, meine Untersuchungen auf andere Superoxyde und Oxyde auszudehnen. Dieselben sind noch nicht beendet und sollen seiner Zeit an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Untersucht sind bis jetzt folgende Sauerstoffverbindungen von Metallen: Mangansperoxyd, Bleisperoxyd, Baryumsperoxyd, Kobaltoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd und Zinkoxyd. Dieselben wurden in möglichst reiner Form angewandt und waren frei von einem Gehalte an Chlor und Nitraten oder Nitriten

Vollständig indifferent verhalten sich unter allen Umständen die beständigen Oxyde des Kupfers, Eisens und Zinks.

Die übrigen Körper verhalten sich sehr verschieden je nach der Atmosphäre, in welcher sie erhitzt werden. Dieselben wurden erhitzt:

1. In einem Strome von Luft oder Sauerstoff.
2. In einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. im Kohlensäurestrom.

3. Bei Gegenwart von nascirendem Sauerstoff, indem sie mit reinstem chlorsaurem Kali gemengt wurden.

Nach ihrem Verhalten unter diesen drei Bedingungen kann man die Sauerstoffverbindungen in folgende beiden Hauptgruppen eintheilen.

1. Solche, welche in sauerstofffreier Atmosphäre auf ihre Zersetzungstemperaturen erhitzt, Ozon bilden. Die Ozonbildung wird begünstigt beim Ueberleiten eines Stromes von Sauerstoff, verschwindet aber vollständig beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali. Dazu gehören: das Silberoxyd, das Quecksilberoxyd und das Bleisuperoxyd. Die Menge des gebildeten Ozons ist am bedeutendsten beim Silberoxyd, wo sie 4—5 pCt. des abgegebenen Sauerstoffs beträgt, nimmt mit steigender Zersetzungstemperatur ab und ist am geringsten beim Bleisuperoxyd, wo sie im Kohlensäurestrom 1.5 pCt., im Sauerstoffstrome 2.5 pCt. beträgt.

2. Verbindungen, welche in sauerstofffreier Atmosphäre kein Ozon liefern, jedoch reichliche Mengen beim Erhitzen im Sauerstoffstrome auf ihre Zersetzungstemperatur. Mit chlorsaurem Kali erhitzt: bedeutende Mengen von Ozon bei einer Temperatur, die noch unter der Zersetzungstemperatur des Chlorats liegt. Dazu gehören das Mangansperoxyd, das Kobaltoxyd und wahrscheinlich auch das Nickeloxyd (Sesquioxoxyd).

Das Baryumsperoxyd, welches bei heller Rothgluth kleinere Mengen von Ozon entwickelt, scheint zu der ersten Gruppe zu gehören.

Eine auffallende Erscheinung ist es, dass Alkalien, z. B. kohlensaures Natrium, in geringer Beimengung jegliche Ozonbildung verhindern. Im Rückstand konnte dann Natriumsperoxyd nachgewiesen werden. Wäscht man ein in solcher Weise erhitztes Oxyd wieder sorgfältig aus, so hat es seine Fähigkeit, Ozon zu bilden, nicht eingebüßt.

Von einer Erklärung über die Bildung von Ozon beim Erhitzen der Sauerstoffverbindungen gewisser Metalle soll einstweilen Abstand genommen werden, bis die diesbezüglichen Versuche zum Abschluss gelangt sind. Dieselben sollen auch auf die sauerstoffreichen Salze ausgedehnt werden.

Freiberg, 4. Juli 1893. Chem. Laboratorium der K. Bergakademie.