

in Aether ziemlich schwer löslich waren und in jeder Hinsicht mit denen der Homoterpenylsäure übereinstimmten.

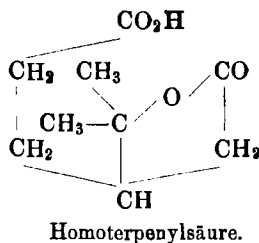
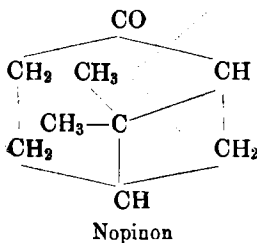
Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.

Gef. » » 57.85, » 7.65.

Auch die Titirung liess keinen Zweifel, dass eine Lactonsäure vorlag.

Der Uebergang des Nopinons in Homoterpenylsäure ist leicht erklärlich, wenn man für das Nopinon die oben gegebene Constitution annimmt:



351. C. Engler und W. Wild: Mittheilungen über Ozon.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Nach Schönbein sollten ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff zwei weitere Modificationen dieses Elements, Ozon und Antozon, existiren, von denen die eine negativ, die andere positiv elektrisch geladen angenommen wurde. Diese beiden Modificationen sollten sowohl durch Ausscheidung aus gewissen Sauerstoffverbindungen (Ozoniden und Antozoniden) als auch bei elektrischen Entladungen durch Sauerstoff oder Luft erhalten werden. Nachdem festgestellt war, dass das Ozon aus drei Atomen Sauerstoff bestehe, dachte man sich die Bildung dieser beiden gegensätzlichen Modificationen in der Weise, dass durch die elektrische Entladung ein Sauerstoffmolekül in ein positives und ein negatives Atom zerlegt werde und durch Anlagerung dieser freien Atome an je ein gewöhnliches neutrales Sauerstoffmolekül die beiden entgegengesetzt »polarisirten« Moleküle zu drei Sauerstoffatomen gebildet würden. Diese Auffassung steht unsern jetzigen Ansichten über die elektrische Beschaffenheit der Moleküle nicht sehr ferne und es verlohnt sich deshalb, die seinerzeit zu ihrer Begründung vorgebrachten Momente im Lichte unserer jetzigen Kenntnisse einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Eine derartige erneute Prüfung erscheint um so angezeigt, als in den letzten Jahren

R. v. Helmholtz und F. Richarz¹⁾ nachzuweisen versuchten, dass bei der Zerstörung des Ozons eine Sauerstoffmodification entstehe, welche mit der früher von Meissner als Atmizon beschriebenen Sauerstoffart nach vielen Richtungen Uebereinstimmung zeigt.

Die beiden zuerst erwähnten Sauerstoffarten, Ozon und Antozon sollten sich beim Elektrisiren des Sauerstoffs neben einander bilden; das Antozon, charakterisirt durch seine Fähigkeit mit Wasserdampf Nebel zu bilden, konnte jedoch erst nach Wegnahme des Ozons zur Erscheinung gebracht werden.

Diese Theorie wurde durch die 1870 erschienene Abhandlung des Eiden von uns und O. Nasse²⁾ mit dem Nachweis beseitigt, dass das vermeintliche Antozon nicht von Anfang an vorhanden ist, sondern immer erst entsteht, wenn Ozon zerstört wird. Zugleich wurde die Ansicht zu begründen versucht, dass Antozon keine besondere Sauerstoffmodification sei, vielmehr nur dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd. v. Helmholtz und Richarz gaben in Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Engler und Nasse wohl zu, dass das nebelbildende Agens erst bei der Zerstörung des Ozons sich bilde, nahmen dagegen in Uebereinstimmung mit Schönbein, Meissner und anderen an, dass es sich dabei doch um eine besondere activirte Sauerstoffmodification handle. Sie bezeichnen dieselbe als Sauerstoff im Zustand freier Ionen, eine Benennung, der wir in nachstehender Mittheilung zwar folgen, ohne dabei jedoch zu verkennen, dass dieselbe nach unsern jetzigen Ansichten über Ionen nicht mehr als einwandfrei betrachtet werden kann.

In Anbetracht des Umstandes, dass die fraglichen Nebel früher nur die Bläuung von Jodkaliumstärke als Wasserstoffsuperoxydreaction ergeben hatten, dass dieselben ferner auffällige Unterschiede gegenüber dem gewöhnlichen, in Lösung befindlichen Wasserstoffsuperoxyd zeigten, haben wir nunmehr diese Frage einer erneuten Prüfung unterzogen, nachdem es durch die Reindarstellung des Wasserstoffsuperoxyds³⁾ ermöglicht war, dessen Verhalten genau zu prüfen.

Hierbei hat sich nun die frühere Ansicht, dass der nebelbildende Stoff Wasserstoffsuperoxyd sei, wenigstens in dieser Allgemeinheit thatsächlich als nicht richtig herausgestellt, und somit tritt natürlich gleich wieder die Hauptfrage, ob die Nebel doch durch eine besondere Sauerstoffmodification bedingt werden, in den Vordergrund. Es ist uns gelungen, nicht nur diese Frage zu entscheiden, sondern auch die Natur der in ihrem Verhalten thatsächlich höchst auffallenden Nebel genauer als bisher festzustellen.

¹⁾ Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. 1890, 198.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 215.

³⁾ Wolffenstein, diese Berichte 27, 3307.

Diese Nebel unterscheiden sich nämlich von den gewöhnlichen Condensationsnebeln, wie sie z. B. Wasserdampf und andere Substanzen bilden, dadurch, dass sie auch durch sehr gründliches Waschen mittels vieler Waschflaschen nicht absorbirt werden, weder wenn die Waschflaschen mit Wasser, noch wenn sie mit Säure oder Alkali gefüllt sind¹⁾. Bei der Desozonisirung mittels concentrirter Salzlösungen, z. B. concentrirter Jodkaliumlösung, kommt der Nebel nicht oder nur sehr wenig zum Vorschein, tritt jedoch stark auf, wenn das Gas darauf durch Wasser geleitet wird. Ferner können schon entstandene Nebel durch wasserentziehende Substanzen, wie Chlorcalcium, concentrirte Schwefelsäure etc. zum Verschwinden gebracht werden, sie entstehen dann bei der folgenden Berührung mit Wasser aufs Neue.

Meissner²⁾, dessen ausgezeichnete Untersuchungen wir noch heute, nachdem die Erklärung eine andere geworden ist, in ihrem experimentellen Theil als in allen Hauptpunkten durchaus richtig anerkennen müssen, giebt noch Folgendes an:

1. Die Nebel sollen die Eigenschaft haben, Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren, obgleich sie andere leicht oxydable Substanzen, wie Jodkalium, Pyrogallussäure, Schwefelalkali, nicht zersetzen³⁾.

2. Aus der Thatsache, dass die Nebel weder durch Alkalien, noch durch Säuren absorbirt werden, schliesst Meissner, dass dieselben weder saure noch alkalische Eigenschaften haben.

3. Beigemengte chemische Verbindungen, wie sie die Nebel mit sich führen, sollen sich durch Waschen mit geeigneten Reagentien entfernen lassen.

4. Die mittels chemisch sehr verschiedener Desozonisatoren erzeugten Nebel sollen durchaus identisch und die nebelbildende Substanz daher nicht ein Oxydations- oder Zersetzungsproduct des Desozonisators, sondern eine besondere Sauerstoffmodification sein, nämlich das zwar gleichzeitig mit dem Ozon gebildete, aber erst nach dessen

¹⁾ Wir bemerken, dass bei unsern Versuchen der Gasstrom so langsam ging, dass in einer Secunde nicht mehr als eine Blase kam.

²⁾ Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover, bei Hahn 1863. Meissner, Neue Untersuchungen über den elektrisirten Sauerstoff, Göttingen, bei Dielerich 1869.

³⁾ Ueber diese, in der ersten Abhandlung aufgestellte Behauptung, die nur bei den mit pyrogallussaurem Natron und mit Jodkalium erzeugten Nebeln und hierbei lediglich mittels der Jodkaliumstärkereaction auf ihre Richtigkeit geprüft wurde, äussert sich Meissner in der zweiten Abhandlung nicht, bemerkt jedoch ausdrücklich, dass er diesen Theil seiner früheren Untersuchungen einer Revision zu unterwerfen beabsichtige. Ueber eine solche ist jedoch unseres Wissens nicht berichtet. Im experimentellen Theil dieser Abhandlung ist die Frage der Wasserstoffsuperoxydbildung ausführlich behandelt.

Zerstörung erscheinende Antozon, welches die Eigenschaft habe, mit Wasser eine mechanische oder adhäsive Vereinigung unter Nebelbildung einzugehen.

Unsere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass diese vier Punkte sämtlich anders gedeutet werden müssen. Das Ergebniss derselben ist folgendes:

Die Nebel werden hervorgebracht durch bestimmte chemische Verbindungen von meist festem Aggregatzustand, die jedesmal ein Oxydations- bzw. Zersetzungsproduct des Desozonisators sind. Dieselben sind theils schon an sich als Nebel sichtbar, theils befinden sie sich in so feiner Vertheilung, dass sie für das Auge ebensowenig bemerkbar sind, wie z. B. der in der Luft enthaltene Staub; haben diese Verbindungen jedoch hygroskopische Eigenschaften, so condensiren sie sich mit gesättigtem Wasserdampf unter Nebelbildung. Ihrer chemischen Natur nach sind diese Verbindungen je nach dem Desozonisor höchst verschieden; es sind theils neutrale, theils saure Körper, können aber auch basischer Natur sein. Der Grund, weshalb dieselben weder durch Wasser, noch durch Alkalien zum Verschwinden gebracht werden können (ein kleiner Theil wird natürlich jedesmal absorbt), ist in der geringen Bewegungsgeschwindigkeit der in den Gasen in schwebendem Zustand enthaltenen festen Materie zu suchen, infolge welcher nicht sämtliche Theilchen derselben mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, sondern immer nur wenige.

Für die Beurtheilung des Zustandekommens der Nebelbildung ist es höchst wichtig, zu constatiren, dass vor allem Nebel dann auftreten, wenn die Desozonisationsflüssigkeit einen gasförmigen oder doch bereits bei gewöhnlicher Temperatur verdampfenden Körper gelöst enthält, der durch Ozon zu einem festen Körper oxydirt wird.

So treten Nebel auf:

1. Bei allen Flüssigkeiten, in welchen freies Jod gelöst ist oder durch Einwirkung des Ozons ausgeschieden werden kann. Durch Oxydation desselben entsteht Jodsäure.

2. Bei schwefliger Säure; es entsteht Schwefelsäure.

3. Bei ammoniakhaltigen Flüssigkeiten (Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Schwefelammonium, weinsaures Eisenoxydulammoniak etc.); es entsteht Ammoniumnitrat.

4. Bei Schwefelwasserstoff abgebenden Lösungen (Schwefelwasserstoffwasser, mehrfach Schwefelalkalien, Schwefelbaryum etc.); es entsteht Schwefel bzw. Oxydationsproducte desselben.

Man hat sich also über die Entstehung der Nebel folgende Vorstellung zu machen.

In die ozonhaltigen Sauerstoffblasen diffundirt von der eine flüchtige oxydable Substanz enthaltenden Lösung etwas von derselben und wird im Innern der ozonhaltigen Sauerstoffblase zu einem festen

Körper oxydirt. Infolge ihrer Trägheit gelangen nur die am Rande, an der Peripherie der Gasblase befindlichen Theilchen des festen Körpers in Berührung mit der Flüssigkeit; die in der Mitte befindlichen dagegen nicht; letztere treten daher mit der Gasblase aus der Flüssigkeit aus und werden aus demselben Grunde auch in den folgenden Vorlagen nicht zurückgehalten, während gleichzeitig von der ersten Flüssigkeit abgegebene Gase (Ammoniak, schweflige Säure, freies Jod etc.) leicht absorbirt werden, indem eben die einzelnen Gasmoleküle mit so grosser Geschwindigkeit durcheinanderwirbeln, dass sie beim Durchgang durch ein Absorptionsmittel sämmtlich mit diesem in Berührung kommen.

Das gleiche Verhalten zeigen bekanntlich auch andere, aus feinvertheilten festen Körpern bestehende Nebel auch ohne Anwesenheit von Ozon.

So ist es bekannt, wie ein Salmiaknebel von Wasser selbst bei heftigem Durchschütteln nur schwer absorbirt wird. Auch die bei der langsamen wie bei der raschen Verbrennung von Phosphor auftretenden, aus Phosphorsäureanhydrid¹⁾ bestehenden Nebel, die früher ebenfalls zum Theil für Antozon gehalten wurden, vermögen mehrere Wasservorlagen zu passiren, trotzdem Phosphorpentoxyd eine der hygroskopischsten Substanzen ist²⁾.

Was nun die vor Allem bei der Desozonisirung mittels Jodkalium beobachtete Erscheinung anbelangt, dass die Nebel erst bei der Berührung mit Wasserdampf sichtbar werden und durch wenig oder keine Wasserdämpfe abgebende Substanzen, wie concentrirte Salzlösungen, Chlorcalcium z. B.; ferner concentrirte Schwefelsäure wieder verschwinden, dann aber mit Wasserdampf wieder sichtbar werden, so erklärt sich auch dieses sehr einfach:

Es bildet zunächst nur ein Theil des ursprünglich in höchst feiner Vertheilung befindlichen und daher unsichtbaren Jodpentoxys mit dem über einer Flüssigkeit befindlichen Wasserdampf Nebel; dieser Theil, weil schon hydratisirt, gelangt beim folgenden Durchgang durch ein Lösungsmittel zur Absorption; giebt dieses Lösungsmittel Wasserdampf ab, so bildet die bisher durchgegangene wasserfreie Jodsäure abermals Nebel; im entgegengesetzten Fall geschieht dies natürlich nicht. Dass dies die richtige Erklärung ist, geht auch daraus hervor, dass wenn man der in Luft oder Sauerstoffgas suspendirten Jodsäure Wasser-

¹⁾ Leeds, Ann. d. Chem. 200, 300.

²⁾ Das Auftreten von Jodsäure bei der Desozonisirung mittels Jodkalium und den Durchgang der freien Jodsäure durch Kalilauge, ferner den Durchgang der Phosphorsäure durch mehrere Wasservorlagen hat Meissner in der ersten Abhandlung selbst constatirt, jedoch dies damit erklärt, dass das Antozon einen »Träger« für diese Substanzen abgebe. In der zweiten Abhandlung sind diese Thatsachen nicht mehr berücksichtigt.

dampf in grösserer Menge zuführt, so dass sämtliche Jodsäuretheilchen sich sofort mit Wasser sättigen können, über einer folgenden Wasservorlage keine neuen Nebel mehr auftreten.

Mit dem Nachweis, dass überall da, wo die Nebel auftreten, auch bestimmte chemische Verbindungen vorhanden sind, wird man es für erwiesen erachten dürfen, dass die Nebelbildung nicht durch eine besondere Sauerstoffmodification, etwa, wie v. Helmholtz und Richarz annehmen, durch freie Sauerstoffionen bedingt wird. Vollkommen sicher wird dieses Ergebniss aber durch folgende Thatsachen:

Wird die Desozonisirung des ozonhaltigen Gasstromes ohne Anwendung einer oxydablen Substanz nur durch Erhitzen¹⁾ in einer Glasspirale auf etwa 300° vorgenommen und das so von Ozon befreite Gas mit Wasser in Berührung gebracht, so treten keine Nebel auf und aus Jodkalium wird kein Jod mehr ausgeschieden. Hiergegen könnte man einwenden, dass dabei ebenso wie das Ozon auch das Antozon zerstört würde. Dieser Einwand hätte aber nur Bedeutung für ein Schönbein-Meissner'sches Antozon, nicht dagegen für den Ionensauerstoff von Helmholtz und Richarz. Denn wenn bei der Desozonisirung bei gewöhnlicher Temperatur Ionen entstehen und sogar längere Zeit sich halten sollen, so müsste deren Auftreten bei höherer Temperatur infolge der dissociirenden Kraft der Wärme noch mehr begünstigt sein. Noch schlagender wird der Beweis aber durch die Thatsache, dass die Ursache der Nebelbildung sich beim Filtriren des z. B. mittels Jodkalium desozonisirten Gases durch eine Schicht Glaswolle vollkommen beseitigen lässt; das Gas bildet dann mit Wasserdampf keine Nebel mehr. Es liegt auf der Hand, dass hierdurch nur der suspendirte feste Körper zurückgehalten wird, ebenso wie man Luft auch auf diese Weise von ihrer unsichtbaren schwebenden Materie befreien kann. Dass sich auf diese Weise die Ionen abfiltriren lassen, wird niemand behaupten wollen. Und ebensowenig ist anzunehmen, dass

¹⁾ O. Brunk (Zeitschr. f. anorg. Chemie 10, 223 (1895) hat gefunden, dass Ozon beim Durchleiten durch eine auf 350° erhitzte Glasröhre nicht vollständig zerstört werde, vielmehr 20 pCt. des Ozons unzersetzt hindurchgehe. Dies kann nur richtig sein unter der Voraussetzung, dass die Durchleitung durch das etwas kurze Rohr relativ schnell erfolgte. Wir haben constatirt, dass, wenn man ozonisirten Sauerstoff durch eine etwa 1½ m lange, 6 mm weite, spiralgewundene und auf 260° erhitzte Glasröhre langsam hindurchleitet, auch nach längerem Durchleiten keine Spur von Ozon am Ende der Röhre nachweisbar ist. Dies stimmt mit der Angabe von Andrews und Tait (Pogg. Ann. 112, 249) überein, wonach das Ozon bei 270° vollständig zerstört wird. Wir glauben, dass auch noch bei niedrigeren Temperaturen, langsames Durchleiten durch die Röhre bzw. langes Verweilen bei der betr. Temperatur vorausgesetzt, eine vollständige Zerstörung des Ozons erfolgt.

sie gerade beim Durchgang durch Glaswolle verschwinden, bezw. sich zu gewöhnlichem Sauerstoff vereinigen.

Experimentelles.

Zur Ozonisierung wurde ein mit einem Strom von 15 Amp. bei 8 Volt Spannung beschickter grösserer Rhumkorff'scher Inductionsapparat (7 cm Funkenlänge), sowie reiner, namentlich von Chlor und Wasser befreiter, nur noch etwas stickstoffhaltiger Sauerstoff, der mit Jodkaliumstärke selbst bei längerem Durchleiten keine Bläuung gab, und eine Siemens'sche, zuweilen auch eine v. Babo'sche Ozonröhre von 1 m Länge benutzt. Die Absorptionsapparate hatten, soweit Ozon vorhanden war, bei unseren sämtlichen Versuchen natürlich nur Glasverschlüsse; die Verbindung der Ozonröhre mit den Absorptionsapparaten wurde stets durch den bekannten Quecksilberverschluss bewerkstelligt. Der im Mittel 10—12 pCt. Ozon enthaltende Sauerstoff wurde durch Jodkaliumlösung desozonisiert; zur Zurückhaltung der etwaigen letzten Spuren von Ozon sowie von freiem Jod diente eine zweite Flasche mit stark alkalischer Jodkaliumlösung. Die in der ersten Flasche erzeugten Nebel passirten nicht nur die zweite Flasche, sondern auch eine darauf folgende mit höchst concentrirter Chromsäurelösung und brachten dann in einer vierten Flasche mit Jodkaliumstärke kräftige Bläuung hervor, ohne jedoch hierbei zum vollständigen Verschwinden zu kommen.

Durch besondere Versuche haben wir uns überzeugt, dass Wasserstoffsuperoxyddampf, durch Vacuumdestillation des nach Wolfenstein's Methode¹⁾ concentrirten Wasserstoffsuperoxyds erzeugt, sowohl durch ein Röhrchen mit fester, auf Glasperlen vertheilter Chromsäure wie durch starke Chromsäurelösung sofort vollkommen zersetzt wird. Ferner entstehen die fraglichen Nebel dann am stärksten, wenn man die Jodkaliumlösung ansäuert, während ihr Auftreten bei Zusatz von Kalilauge zum Jodkalium je nach der Menge der Kalilauge sehr verringert und schliesslich ganz verhindert wird. Es wäre offenbar merkwürdig, dass Wasserstoffsuperoxyd gerade bei Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure in verstärktem Maass entstehen sollte, obgleich sich Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd gegenseitig quantitativ zersetzen. Während wir ferner das Ausbleiben der Chromsäure-Aetherreaction, sowie der Titansäurereaction wegen der geringeren Empfindlichkeit derselben nicht als Beweis für das Fehlen von Wasserstoffsuperoxyd erachteten, gelang derselbe vollkommen mit einer Eisenchlorid-Ferricyankalium-Mischung. Eine solche Lösung ist nach Schöne²⁾ ein noch empfindlicheres Reagens als Jodkaliumstärke,

¹⁾ Wolfenstein, diese Berichte 27, 3307.

²⁾ Schöne, diese Berichte 7, 1695.

indem die anfänglich roth gefärbte Lösung durch die geringsten Spuren Wasserstoffsuperoxyd grün gefärbt wird, bezw. nach kurzem Stehen Berlinerblau ausscheidet. Leiteten wir nun die mit angesäuertem Jodkalium erzeugten starken Nebel nach dem Passiren der jodkaliumhaltigen, starken Kalilauge mehrere Stunden lang durch die Ferricyankalium-Eisenchloridmischung und von hier durch die Jodkaliumstärkelösung, so zeigte sich in ersterer keine Spur von Berlinerblau, während die Jodkaliumstärke intensiv gebläut wurde. Folglich wird die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium nicht durch Wasserstoffsuperoxyd, sondern durch eine andere Substanz hervorgerufen ¹⁾.

Wie schon oben bemerkt, ist diese Substanz Jodsäureanhydrid. Leitet man die Nebel, nachdem sie wie oben Kalilauge passirt haben und dadurch von freiem Jod gereinigt wurden, in jodkaliumfreies, nur mit Stärkelösung versetztes Wasser, so entsteht zunächst keine Bläuung, wohl aber tritt eine solche ein nach Zusatz einer minimalen Menge schwefliger Säure. Leichter wird die Bläuung erhalten, wenn man in den Nebelstrom ein mit Stärkelösung befeuchtetes Filtrirpapier bringt. Man kann hierbei erkennen, dass es sich nur um sehr geringe Mengen handelt, trotzdem die Nebel oft das ganze Gefäss undurchsichtig machen, indem die doch so empfindliche Reaction der Bläuung von Stärke erst nach mehrstündigem Durchleiten erhalten wird. Dabei werden natürlich alle Reactionen durch die oben besprochenen Eigenschaften der Nebel, durch Flüssigkeiten grösstentheils durchzugehen und nur zum geringsten Theil zurückzubleiben, noch mehr erschwert.

Dass es sich dabei um Jodsäure und nicht um Ueberjodsäure handelt, geht daraus hervor, dass die Nebel in Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag erzeugen, während Ueberjodsäure einen braunen Niederschlag geben müsste. Die Nebel bestehen auch dann aus freier Jodsäure, wenn die Jodkaliumlösung nicht angesäuert ist, merkwürdiger Weise sogar noch, wenn so viel Kalilauge zugesetzt ist, dass in der Jodkaliumlösung sich beim Durchleiten von Ozon keine Jodausscheidung mehr zeigt. Man muss annehmen, dass dabei das zunächst am Rande einer Gasblase ausgeschiedene Jod sofort weiter oxydirt wird, noch ehe die Kalilauge Zeit hat, einzuwirken. Bei Zusatz von

¹⁾ Den Versuch von Helmholtz und Richarz, wobei Ozon auf einen »trockenen« Jodkaliumkrystall einwirken gelassen wurde, während in einer Entfernung von wenigen Millimetern ein Wasserdampfstrahl sich befand, können wir insofern nicht als Beweis dafür ansehen, dass die Nebel nicht Wasserstoffsuperoxyd enthalten könnten, als dabei nicht für genügende Trockenhaltung des Jodkaliums gesorgt ist. Wir glauben vielmehr annehmen zu müssen, dass dieses von dem nahen Wasserdampfstrahl feucht wurde, weil Ozon mit vollständig trockenem Jodkalium in der That keine Nebel bildet.

mehr Kalilauge verschwinden die Nebel, wie schon bemerkt, schliesslich vollkommen.

Die gleichen Nebel wie Jodkalium erzeugen alle jodhaltigen Flüssigkeiten, wie wässrige oder alkoholische Jodlösung, sowie auch festes, vollkommen trockenes Jod. In letzterem Falle sieht man das Jod selbst und ebenso die Gefässwände sich bald mit weissem Jodsäureanhydrid bedecken; es erheben sich schwache Nebel, die beim Einleiten in Wasser bedeutend verstärkt werden. Auch in diesem Falle kann es sich nicht um Wasserstoffsuperoxyd handeln, indem diese Nebel auch auftreten, wenn die Anwesenheit von Wasser vollkommen ausgeschlossen ist. Ferner kann hierbei der Versuch der Filtration durch Glaswolle sehr schön gezeigt werden. Leitet man die über dem Jod gebildeten Nebel zunächst durch Glaswolle, dann in ein zweites, ebenfalls trockenes Gefäss, dann durch eine Wasservorlage, so lässt es sich durch Aenderung in der Länge der Glaswollschicht dahin bringen, dass im zweiten Gefäss kein Nebel mehr sichtbar ist, während ein solcher über der Wasservorlage wieder auftritt oder, bei vollkommener Filtration, dass die nebelbildende Substanz ganz zurückgehalten wird und auch über Wasser kein Nebel mehr sich bildet.

Was den anderen Fall betrifft, bei welchem die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung von Antozon auf Wasser festgestellt zu sein schien, nämlich bei der Desozonisierung mit pyrogallussaurem Alkali, so konnten wir auch dieses nicht bestätigen. Die hierbei auftretenden Nebel sind sowohl durch Abkühlung, wie durch Einleiten in Wasser leicht zum Verschwinden zu bringen; sie sind also von den oben besprochenen durchaus verschieden und bestehen einfach aus Wasserdämpfen, wie das bei der bedeutenden Temperaturerhöhung, die die alkalische Pyrogallollösung beim Einleiten von Ozon erfährt (bei unserm Versuch stieg die Temperatur von 25° auf 65°C.) vollkommen begreiflich erscheint. Weder in dem vorgelegten Wasser noch in dem durch Condensation der Dämpfe erhaltenen Wasser war Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Die Thatsache, dass Meissner hierbei mit Jodkaliumstärke allein keine Bläuung, wohl aber eine solche nach Zusatz von Eisenvitriol erhielt, woraus er auf Wasserstoffsuperoxyd schloss, kann nur dadurch erklärt werden, dass von der manchmal stark schäumenden Pyrogallollösung etwas übergespritzt ist; Pyrogallussäure giebt mit Eisenvitriol schon in sehr geringen Mengen eine intensiv violette Färbung.

Durch Vorstehendes wurde der Beweis erbracht, dass die bei der Zerstörung des Ozons auftretenden Nebel im Allgemeinen weder selbst Wasserstoffsuperoxyd sind noch auch solches bei Berührung mit Wasser zu bilden vermögen. Eine ganz andere Frage ist es hingegen, ob nicht in einzelnen Fällen bei Zerstörung des Ozons Wasserstoffsuperoxyd entsteht, welches dann in der Reaktionsflüssigkeit gelöst

bleibt. Durch directe Oxydation des Wassers kann freilich Wasserstoffsuperoxyd nicht gebildet werden; wohl aber könnte man an eine Bildung in wässriger Jodkaliumlösung denken, seitdem O. Brunck ¹⁾ nachgewiesen hat, dass bei der Einwirkung von Ozon auf wässriges Jodkalium u. A. auch Kaliumsuperoxyd entsteht, während man schon lange weiss, dass dieses letztere mit Wasser in Kaliumhydroxyd, Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Vielleicht würde eine Modification des Versuchs von Brunck, welcher kein Wasserstoffsuperoxyd beobachtete, doch zu einem positiven Resultat führen. Vor Allem aber ist die Oxydation des Wasserstoffs gewisser organischer Substanzen durch Ozon zu Wasserstoffsuperoxyd denkbar, da letzteres auch sonst bei langsamen Verbrennungsprocessen gebildet wird. Ferner können durch Einwirkung von Ozon auf gewisse Körper superoxydartige Verbindungen gebildet werden, durch deren Zersetzung Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann. So wird bei der Einwirkung von Ozon auf wasserfreien Aether Aethylsuperoxyd ²⁾ gebildet, das sich mit Wasser in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; letzteres ist hier mittels der gar nicht so empfindlichen, aber charakteristischen Reactionen wie Chromsäure, Titansäure u. s. w. nach kurzer Zeit leicht nachweisbar.

Wir untersuchten auch, ob das Wasserstoffsuperoxyd mit Wasserdampf überhaupt Nebel zu bilden vermag. Dies ist in der That der Fall.

Nach Wolfensteins Methode hergestelltes, höchst concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd wurde im Vacuum verdampft. Liess man dann in das mit Wasserstoffsuperoxyddampf erfüllte Gefäss wasserdampfbaltige Luft eintreten, so entstand ein dicker Nebel, der bei raschem Durchleiten sogar durch eine erste Wasservorlage theilweise hindurchging, in einer zweiten aber vollkommen absorbirt wurde.

Dass der Nebel nicht von einfacher Condensation des Wasserstoffsuperoxyddampfes infolge Aufhebung des Vacuums herrührte, wurde dadurch bewiesen dass derselbe ceteris paribus beim Eintritt getrockneter Luft nicht entstand.

Bei diesem Anlass mag auch noch kurz des Nebels Erwähnung gethan werden, welcher bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd entsteht. Wir haben durch Untersuchung desselben festgestellt, dass er zum grossen Theil aus Schwefelsäuredämpfen besteht, die in Folge der sehr bedeutenden Reactionswärme ausgestossen werden; doch lässt sich daneben durch die Eisenchlorid-Ferricyankalium-Reaction die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd constatiren. Hier liegen also wohl Wasserstoffsuperoxyd- in Gemisch mit Schwefelsäure-Nebeln vor und für diese und ähnliche Fälle

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 235 (1895).

²⁾ Berthelot, Bull. de la soc. chim. 36, 72.

bleibt die frühere Behauptung von Engler und Nasse, dass in diesen Nebeln Wasserstoffsuperoxyd enthalten sei, bestehen.

Es erübrigt noch zu zeigen, woraus die Nebel bei den anderen nebelbildenden Desozonisatoren bestehen.

Die äusserst starken Nebel, die beim Einleiten von Ozon in wässrige schweflige Säure auftreten und die ebenfalls durch Wasser wie durch Kalilauge hindurchgehen, bestehen aus Schwefelsäure, wie man daraus erkennen kann, dass die Nebel nach dem Durchgang durch Kalilauge, wo sie, wie wir uns überzeugt haben, von schwefliger Säure vollkommen befreit werden, noch stark saure Reaction besitzen und nach längerem Einleiten in Chlorbaryumlösung einen weissen, durch Salzsäure nicht auflösenden Niederschlag erzeugen.

Bei Schwefelwasserstoffwasser, mehrfach Schwefelkalium und Schwefelnatrium, einfach Schwefelbaryum etc., Substanzen, die sämtlich Schwefelwasserstoff abgeben, kommen die Nebel in der Hauptsache durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel und Wasser zu Stande, daneben kann der Schwefel auch durch weitere Oxydation dieselben Producte bilden wie schweflige Säure.

Bei Ammoniak, Ammoniumcarbonat, ammoniakalischer, mit Weinsäure versetzter Eisenoxydlösung, Schwefelammonium bestehen die Nebel aus festem Ammoniumnitrat, dessen Entstehung bei Einwirkung von Ozon auf Ammoniak schon von Meissner¹⁾ sowie von Carius²⁾ und von Dieckhoff³⁾ festgestellt wurde. Bei Schwefelammonium ist natürlich diesen Nebeln noch Schwefel beigemengt.

Die sehr zarten, schwer erhältlichen Nebel, die bei Einwirkung von Ozon auf blank gefeilte Stangen von Blei, Zink, Aluminium entstehen, wenn das Metall angefeuchtet, aber nicht mit Wasser bedeckt ist, dürften aus den Oxyden dieser Metalle bestehen.

Hiermit sind fast alle bisher bekannten, durch Vermittlung von Ozon entstehenden Nebel erklärt. Bei einigen wenigen Substanzen, die nach früheren Untersuchungen ebenfalls schwache Nebel geben sollten, nämlich bei concentrirten Lösungen von neutralem Natriumsulfit, von Kaliummanganat sowie mittels Weinsäure hergestellter alkalischer Eisenvitriollösung, konnten wir keine Nebelbildung wahrnehmen. Wir

¹⁾ Meissner, Neue Unters. üb. d. elektr. Sauerst. S. 54. Meissner wies in den mit Ammoniak erhaltenen Nebeln, selbst nach ihrer Reinigung mittels Wasser und Schwefelsäure, noch Salpetersäure nach, erklärte die hier auftretende Salpetersäure aber als Product der Oxydation des atmosphär. Stickstoffs durch noch nicht zerstörtes Ozon. Da dies aber nach Carius (Berl. Ber. 5, 520, 6, 806, Ann. d. Chem. u. Pharm. 174, 12 u. f.) ausgeschlossen ist, so muss auch hier Durchgehen von Ammoniumnitrat angenommen werden.

²⁾ Ann. d. Chem. 174, 49.

³⁾ Habilitationsschrift, Karlsruhe bei Braun 1891.

halten es nicht für gänzlich ausgeschlossen, dass bei bestimmter Modification des Versuchs doch Nebel erhalten werden, wobei jedoch auch sehr in Betracht gezogen werden muss, dass schon kleine Mengen von Verunreinigungen dazu Veranlassung geben können, auch kann bei Natriumsulfit durch etwaige aus dem Ozonapparat stammende Salpetersäure (dieselbe tritt namentlich auf, wenn anstatt der stillen wirkliche Funkenentladung stattfindet) schweflige Säure frei werden, die dann nach obigem Nebel bildet.

Sonach halten wir es für erwiesen, dass bis jetzt keine Reaction aufgefunden ist, bei welcher durch Zerstörung des Ozons eine Sauerstoffmodification entsteht, welche als das von Schönbein, Meissner und Anderen so genannte Antozon, oder aber, wie Helmholtz und Richarz annehmen, als Sauerstoff im Zustand freier (-O-) oder nicht völlig gebundener (-O-O-) Atome angesprochen werden könnte.

352. C. Engler und W. Wild: Ueber die Trennung des Ozons von Wasserstoffsuperoxyd und den Nachweis von Ozon in der Atmosphäre.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt wurde, zersetzt Chromsäure Wasserstoffsuperoxyd selbst in verdünntestem Zustand energisch, sowohl wenn die Chromsäure in festem Zustand, auf Glasperlen vertheilt, wie wenn sie in concentrirter Lösung angewendet wird.

Durch besondere Versuche haben wir festgestellt, dass Chromsäure sowohl in fester, wie in gelöster Form Ozon unverändert durchlässt; vergleichende Bestimmungen des Ozongehaltes direct und nach dem Passiren von Chromsäure durch Titration des aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods gaben vollkommen übereinstimmende Resultate, indem die ganz unregelmässig vertheilten Differenzen innerhalb der Versuchsfehler lagen. Leiteten wir nun durch das Chromsäureröhrchen, vor welchem ein T-Rohr mit Glashähnen angeschmolzen war, von der einen Seite einen lebhaften Luftstrom, der höchst concentrirtes, bis auf 70° erwärmtes Wasserstoffsuperoxyd passirt hatte und erhebliche Mengen desselben mit sich führte, von der anderen Seite einen langsamen Sauerstoffstrom mit geringem Ozongehalt, so war hinter der Chromsäure stets leicht Ozon nachweisbar, während von Wasserstoffsuperoxyd selbst mit der empfindlichsten Reaction, der Ferricyankalium-Eisenchlorid-Mischung, keine Spur gefunden wurde. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man in einen Glaskolben ein wenig concentrirtes Wassersuperoxyd und etwas ozonhaltigen Sauerstoff gab und den Kolbeninhalt nach vorherigem Durchschütteln