

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

durch ein Chromsäureröhrchen absaugte. Auch bei diesen Versuchen hatten wir wieder Gelegenheit, zu bemerken, dass die gegenseitige Zersetzung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in verdünntem Zustand nur sehr allmählich erfolgt und beide sehr wohl längere Zeit neben einander vorhanden sein können. Von einer Absorption des Ozons von der durch Wasserstoffsuperoxyd veränderten Chromsäure war nichts zu bemerken.

Nach diesen Versuchen erscheint Chromsäure als ein geeignetes Mittel, um die bisher vielfach ventilirte, aber wegen des durch Schöne's Arbeiten ¹⁾ nachgewiesenen Wasserstoffsuperoxydgehalts der Luft noch nicht entschiedene Frage des Vorkommens von Ozon in der Atmosphäre von Neuem zu prüfen. Denn zur Entscheidung dieser schwierigen Frage bieten sich von vornherein zwei Möglichkeiten dar. Entweder man verwendet ein Reagens, welches nur durch Ozon und nicht durch die sonst in der Luft vorkommenden Bestandtheile verändert wird, oder man entfernt vorher diejenigen Substanzen, die die gleiche Reaction wie Ozon geben könnten, also vor allem Wasserstoffsuperoxyd, bei gewissen Ozonreagentien auch noch salpetrige Säure. Der erste, einfachste Weg wird erschwert durch den Mangel an geeigneten Reagentien, denn die bisher allein als charakteristisch für Ozon geltende Reaction, die Bildung von schwarzem Silbersuperoxyd auf einem blanken Silberblech, ist viel zu unempfindlich. Nach unsern Versuchen ist jedoch auch ein mit concentrirter Lösung von Manganchlorür ²⁾ getränktes Papier geeignet zum sichern Nachweis von Ozon, wenn die Veränderung desselben durch Befeuchten mit Guajaktinctur geprüft wird.

Ozon bräunt ein solches Papier infolge Bildung von Mangandioxyd, dagegen nicht Wasserstoffsuperoxyd oder salpetrige Säure. Von Schöne ³⁾ wurde früher gegen die Manganpapiere der Einwand erhoben, dass auch Ammoniak und Ammoniumcarbonat Bräunung hervorrufen; dies ist auch vollkommen richtig, indess lässt sich diese Bräunung, die von der Ausscheidung von Manganoxydul und Oxydation desselben herrührt, von der durch Ozon hervorgebrachten leicht unterscheiden. Letztere giebt nämlich bei Befeuchtung mit Guajakharzlösung sofort Bläunung, ja eine solche tritt (ebenso wie bei Thalliumpapieren) schon ein, noch ehe Bräunung sichtbar ist, wenn Ozon darauf eingewirkt hat; die durch Ammoniumcarbonat hervorgebrachte Bräunung

¹⁾ Em. Schöne, diese Ber. 7, 1693; 11, 481, 561, 874, 1028; 13, 1503, 1508; 26, 3011; 27, 1233.

²⁾ Manganchlorür ist dem schon früher vorgeschlagenen Mangansulfat an Empfindlichkeit weit überlegen und besitzt ausserdem den Vortheil, dass es infolge seiner Hygroskopicität dem damit hergestellten Papier stets die erforderliche Feuchtigkeit verleiht.

³⁾ Diese Berichte 13, 1504.

giebt keine solche Bläuung. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die Anwesenheit freier Halogene, Hypochlorite etc. bei Prüfung auf Ozon ausgeschlossen sein muss, indem dieselben die gleiche Reaction geben.

Was nun die Verwendung dieses Papiers für Ozonbestimmungen in der atmosphärischen Luft anbelangt, so scheint es hierzu doch nicht empfindlich genug zu sein, und es steht in dieser Hinsicht den Thalliumpapieren, die ihrerseits wieder unempfindlicher als die Jodkaliumstärkepapiere sind, noch nach. Wir schlagen daher gegenwärtig den oben angedeuteten zweiten Weg ein und suchen das Wasserstoffsuperoxyd zuerst zu entfernen, indem wir die Luft zunächst durch ein Röhrchen mit auf Glasperlen vertheilter fester Chromsäure streichen lassen und dann mittels Vorlagen mit verschiedenen Ozonreagentien auf Ozon prüfen. Ob freilich die sehr geringen Mengen Ozon, um die es sich bei diesen Versuchen mit atmosphärischer Luft nur handeln kann, auch dann durchgehen, wenn die Chromsäure theilweise zu Chromoxyd reducirt ist, müssen unsere weiteren Versuche entscheiden. Wir werden später darüber wieder berichten.

353. J. M. Pickel: Ein neuer Apparat für die Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Wie wohl bekannt ist, erhält man gewöhnlich bei der Elektrolyse der Salzsäure mittels des Hofmann'schen Apparates anstatt gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff zu wenig Chlor.

»Dieser Mangel«, sagt Lothar Meyer¹⁾, »an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis rührt daher, dass nach Schluss der Hähne das Chlor bei stetig wachsendem Drucke durch eine hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen muss, welche von demselben eine der Steigerung des Druckes entsprechende Menge absorbirt.«

Mit anderen Worten rührt der Mangel an Uebereinstimmung von der grossen Quantität der Flüssigkeit her, mit welcher das Chlor in Berührung kommt. Bei der Ausbildung des im Folgenden beschriebenen Apparates habe ich versucht, die Quantität dieser Flüssigkeit auf ein Minimum zu vermindern. Die Elektrolyse wird bei constantem (Luft-) Drucke ausgeführt. Das Chlor wird selber nicht gemessen, sondern die durch das Chlor verdrängte Luft; folglich kommt es in Berührung mit nur einer Flüssigkeit, nämlich der des Elektrolyten. Von der letzteren brauchte ich in meinen Versuchen 20

¹⁾ Diese Berichte 27, 851.