

nach 24 Stunden mit 2 Volumen Wasser verdünnt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei alles rasch in Lösung ging. Am nächsten Tage hatten sich farblose Nadeln abgeschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1302 g Sbst.: 0.2663 g CO₂, 0.0699 g H₂O.

C₆H₈(OH)₂(CO₂H)₂. Ber. C 47.01, H 5.93.

Gef. » 47.40, » 5.97.

Die Dioxy-hexahydro-terephthalsäure schmilzt unter teilweiser Zersetzung und Sublimation bei 122°, ist schwer löslich in kalttem, leicht in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Bariumsalz mittels Bariumcarbonat dargestellt; es krystallisiert sehr schön aus heißem Wasser in büschelförmig vereinigten Prismen, denen abgeplattete Krystalle beigemengt sind, und enthält drei Moleküle Krystallwasser, das nur schwer zu vertreiben ist. Analyse des mit Alkohol und Äther gewaschenen, frisch dargestellten Bariumsalzes:

0.2668 g Sbst. verloren bei schließlich bis auf 180° gesteigerter Temperatur 0.0369 g und lieferten 0.1577 g Bariumsulfat.

C₆H₈(OH)₂(CO₂)₂ Ba + 3 H₂O. Ber. H₂O 13.73, Ba 34.91.

Gef. » 13.83, » 34.80.

Es wäre interessant, die gegenseitigen Beziehungen der von uns dargestellten Diamino- und Dioxsäure aus 1.4-Cyclohexandion kennen zu lernen und ihre Zugehörigkeit zur *cis*- oder *trans*-Reihe zu ermitteln, was wir denn auch in nächster Zeit tun wollen.

393. W. Manchot und W. Kampschulte: Über die Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und Quecksilber.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

Als eine charakteristische Reaktion des Ozons, insbesondere zur Unterscheidung von Wasserstoffperoxyd, wird in allen Beschreibungen seine Fähigkeit, blankes Silber zu schwärzen, angeführt, doch ist nirgends etwas Näheres darüber gesagt, wie der Versuch ausgeführt werden soll¹⁾, so daß man vermuten möchte, er müsse ohne weiteres gelingen.

¹⁾ Ausgenommen die Verwendung von flüssigem Ozon von H. Erdmann, diese Berichte **37**, 4741 [1904].

Hält man jedoch ein Silberstück an die Mündung einer Siemens-schen Ozonröhre, so bekommt man bei trocknem Ozon meist keine sofortige Schwärzung, allenfalls nach einiger Zeit ein paar undeutliche schwarze Flecken. Mit feuchtem Silber gelingt der Versuch zwar gewöhnlich etwas leichter, aber die Reaktion ist immer noch wenig charakteristisch und unsicher. Sie gilt deshalb wohl vielfach als eine solche, welche sich zur Demonstration nicht besonders eignet¹⁾.

Gelegentlich eines Vorlesungsversuches machte ich die Beobachtung, daß die Schwärzung sich sehr leicht demonstrieren läßt, wenn man das Silber erhitzt. Man braucht es nur kurze Zeit etwa bis zur kaum beginnenden Rotglut in die Flamme zu halten und dann vor die Mündung der Ozonröhre zu bringen, so zeigen sich beim Abkühlen nach wenigen Sekunden schwarze Flecken, die bei weiterem Erkalten immer größer werden, und man kann in kürzester Zeit eine Silberschale vollständig mit den schönen blauen Anlauffarben überziehen, bis bei einer Temperatur, welche erheblich über Zimmertemperatur liegt, die Reaktion undeutlich und schließlich unmerklich wird.

Über diesen Einfluß der Hitze liegen, wie es scheint, keine Versuche vor, vielleicht standen ihnen die älteren Angaben über die Zerstörung des Ozons durch Hitze im Wege.

Wir haben deshalb einige Versuche angestellt, um die Temperaturwirkung genauer festzulegen.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Wir kochten in einem Rohr aus chemisch reinem Silber von etwa 30 cm Länge und 1½, cm Durchmesser unter Rückfluß Flüssigkeiten von bekanntem Siedepunkt oder Gemische von solchen. Das Thermometer hing im Dampf der Flüssigkeit, und man probierte an der Stelle von außen, wo sich innen die Kugel des Thermometers befand.

Das Ozon wurde mittels einer Siemens-Röhre erzeugt. Man probierte bei stets gleicher Volt- und Amperezahl, sowie gleicher Litergeschwindigkeit des Sauerstoffstroms zunächst, ob beim Daraufleiten und sofortigen Wegnehmen des Ozonstroms eine Veränderung des Silbers zu bemerken war. War dies nicht der Fall, so ließ man etwas länger, einige Sekunden oder Minuten, einwirken.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen bestimmte man die benutzte Ozonkonzentration in jedem einzelnen Falle.

Dies ließ sich sehr leicht in der Weise ausführen, daß man das Ozonrohr mit einer Gasbürette (Nitrometer von 100 ccm Inhalt zwischen den Hähnen) verband und beim Austritt des Gases aus

¹⁾ vergl. Arnold und Mentzel, diese Berichte **35**, 1326 [1902].

letzterer mit dem Silber probierte. Hierauf wurde die Bürette geschlossen und der Ozongehalt jodometrisch¹⁾ bestimmt. Die folgenden Angaben beziehen sich auf eine Ozonkonzentration von ca. 0.2 Volum-prozenten (4 Volt, $\frac{3}{4}$ Ampère, 1 l trockner Sauerstoff in 4 Minuten):

Bei 100° sah man nach $\frac{1}{4}$ Minute einen milchweißen Anflug mit schwachem goldgelbem Kern auftreten, der leicht abwischbar war, bei 132° (Amylalkohol) nach einigen Sekunden einen sehr schwachen, weißlichgelben Anflug, der nur sehr langsam deutlicher wurde. Bei 154° (Anisol) bemerkte man nach einer Minute das Auftreten eines dunklen bläulichen bis stahlblauen Anhauchs, der bei 185° (Anilin) in noch kürzerer Zeit deutlicher wurde. Bei 197° (*o*-Toluidin) erscheint nach wenigen Sekunden ein deutlicher goldgelber Anflug, der durch braun und violett hindurch schließlich stahlblau wird. Bei 215° (Menthol) treten diese schönen Anlauffarben noch stärker auf; eine weitere Zunahme wurde gegen 230° hin beobachtet und bei 237° (Chinolin) endlich momentanes Auftreten eines ausgedehnten, intensiv stahlblauen Fleckens mit violetten Rändern. Das prachtvolle Farbenspiel dieser schönen Reaktion ist bei 220—240° am besten wahrzunehmen. Bei 265° (Phenylessigsäure) treten die Anlauffarben mehr zurück, der stahlblaue Anflug verblaßt rasch. Die Wirkung nimmt deutlich ab und noch mehr bei 277° und 305° (Diphenylamin), wo der erste goldbraune Anflug und die irisierenden Färbungen viel weniger hervortreten, indem die stahlblauen Flecken rasch schwarz werden und nach Unterbrechen des Ozonstroms in kurzer Zeit verschwinden, falls man nicht rasch abkühlt (s. unten). Bei 348° (Anthracen) hat man sofort einen dunkel- bis schwarzblauen Flecken. Bei 397° (Reten) dauerte es bereits $\frac{1}{4}$ Minute, bis man eine schwache Färbung erzielen konnte, die sogleich schieferschwarz war und in wenigen Minuten verschwand.

Für noch höhere Temperaturen diente das silberne Rohr als Luftbad, wobei es zum größten Teil mit Asbest umwickelt war und nur eine schmale Zone, an welche innen das Thermometer anstieß, zum Probieren freiblieb. Bei 415° war die Reaktion bereits äußerst schwach, bei 435° waren noch sehr undeutliche Spuren bemerkbar, und bei 450° war keine Veränderung mehr zu erkennen. Daß in Übereinstimmung damit die Reaktion erst beträchtlich unterhalb der schwachen Rotglut beginnt, wurde schon oben erwähnt. Der Vollständigkeit halber haben wir noch festgestellt, daß geschmolzenes Silber bis zum Erstarrungspunkt hin keinerlei Reaktion zeigte.

¹⁾ Ladenburg und Quasig, diese Berichte 34, 1184 [1901].

Diese Versuche wurden mit sorgfältig getrocknetem Ozon ausgeführt. In den Handbüchern heißt es dagegen: »vollständig trocknes Ozon oxydiert nicht trocknes Silber«¹⁾.

Mit feuchtem Ozon erhielten wir bei diesem Verfahren die gleichen Resultate.

Die Reaktion ist also am deutlichsten um 240° herum. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Gesamtwirkung durch schnellere Zersetzung des Oxyds wieder ab. In allen Fällen verblassen die Färbungen, wenn nach dem Aufhören des Ozonstroms weiter erhitzt wird.

Mit stärkerer Ozonkonzentration hat man bei den einzelnen Temperaturen entsprechend stärkere Wirkungen. Die angegebene schwache Konzentration wurde deshalb gewählt, weil sich mit dieser die Abstufung in der Wirkung verschiedener Hitzegrade gut erkennen läßt.

Alle diese Angaben gelten nur, wenn die Oberfläche des Silbers vollständig rein ist. Außer häufiger Behandlung mit Benzol, um etwaiges Fett zu entfernen, wurde das Rohr vor jedem Versuch mit reinem, feuchtem Sand abgerieben, abgespült und mit einem reinen Tuch abgewischt, und zwar haben wir in diesem Verfahren das einzige Mittel gefunden, um eine gleichmäßige Beschaffenheit der Metallocberfläche zu erreichen.

Bei anderer Präparierung beobachteten wir starke Abweichungen, welche uns zunächst rätselhaft waren. Als z. B. das Silber mit Schmirgelpapier abgerieben war, bekam man bereits in der Kälte augenblicklich eine sehr starke Wirkung. Eine mit Salpetersäure frisch angeätzte, sorgfältig abgespülte und getrocknete Silberplatte zeigte die gleiche Eigentümlichkeit.

Es gelang uns indessen, die Ursache dieser auffallenden Erscheinung zu finden. Sie besteht darin, daß eine große Anzahl von Stoffen, wenn sie auch nur in äußerst geringer Menge der Oberfläche des Silbers anhaften, selbst bei sehr verdünntem Ozon augenblickliche Schwärzung in der Kälte herbeiführen.

Als besonders wirksam hat sich in erster Linie das Eisenoxyd erwiesen. Hierauf beruht die überraschende Wirkung von eisenhaltigem Glas- und Schmirgelpapier, im Gegensatz zu dem bei den vorerwähnten Versuchen benutzten feinen Sand, der sich als eisenfrei erwies und deshalb allein die Möglichkeit gab, stets die gleichen Erscheinungen zu reproduzieren.

¹⁾ Vergl. die Handbücher von Dammer, Gmelin-Kraut, Moissan.

Sehr stark wirken ferner¹⁾): Silber-, Kobalt-, Nickel-, Chromoxyd, Chromdioxyd, Mennige — diese ohne merklich dunkler zu werden —, Vanadinpentooxyd, Manganoxyd, Kupfer-, Thor- und Ceroxyd (geglühte reine Oxalate), Titandioxyd, Wolframsäure, Uranoxyd, weniger stark Molybdän-, Quecksilber-, Calcium- und Bariumoxyd, endlich schwach auch Ätznatron, welches letztere aber wegen seiner Weichheit schlecht haftet. Mit Jod und Schwefel konnten wir keine Wirkung beobachtet.

Sehr wirksam sind auch fein verteiltes Ruthenium, Palladium und namentlich Platin.

Es wirken also besonders solche Substanzen, welche auch sonst als katalytische Sauerstoffüberträger bekannt sind²⁾, und ihre Zahl läßt sich wohl leicht noch vermehren.

Noch auffallender sind die Erscheinungen, welche bei den folgenden Versuchen beobachtet wurden.

Reines, in der Kälte nicht reagierendes Silber wurde in der Hitze mit Ozon vollständig geschwärzt. Darauf wurde die Färbung durch Erhitzen bis zur Rotglut vertrieben, abgekühlt und das scheinbar rein metallische Silber in der Kälte wiederum dem Ozonstrom ausgesetzt. Es tritt augenblicklich äußerst starke Schwärzung gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche ein, welche sehr rasch schön blau wird. Durch energisches Abreiben mit reinem Sand kann man diese Reaktionsfähigkeit dem Metall wieder nehmen. Wir schließen hieraus, daß äußerst geringe Mengen von Oxyd trotz dem Glühen auf dem Metall zurückbleiben³⁾ und wie direkt aufgetragenes Silberoxyd (s. oben) die Reaktion herbeiführen. In der Tat gelingt es, mit dem durch Ozon in der Hitze entstehenden Oxyd, wenn man es abreibt und auf eine reine Silberfläche aufträgt, dieselbe Wirkung zu erzielen.

Wir erklären uns hierdurch auch die eigentümliche, oben schon erwähnte Wirkung der Salpetersäure. Eine Silberplatte, welche mehrere Stunden in verdünnter Salpetersäure gelegen hatte, so daß eine beträchtliche Schicht von ihrer Oberfläche abgelöst war, reagierte nach dem Abspülen und Trocknen schon in der Kälte sehr stark. Erhitzt man ein Stück von dieser rein metallisch ausschenden Platte, welches dem Ozon nicht ausgesetzt war, bis zur Rotglut, so sieht man gelbliche Flecken darauf herumwandern, und nach dem Erkalten reagiert auch dieses Stück noch glatt mit Ozon. Selbst als bis zum Schmelzen der

¹⁾ Alle folgenden Versuche sind mit trocknem Ozon ausgeführt.

²⁾ Schönbein hat bereits beobachtet, daß viele Metalloxyde katalytische Zersetzung des Ozons bewirken.

³⁾ Das Verhalten polierter Flächen ist das gleiche, auch gegenüber mechanisch aufgetragenen Katalysatoren, natürlich haften diese an der glatten Fläche weniger gut.

beiden Oberflächen einer solchen Platte erhitzt wurde, erhielt man auch auf den glatt gewordenen Teilen der Oberfläche in der Kälte augenblickliche Reaktion. Erst nach energischem Abreiben mit Sand war die Reaktionsfähigkeit verschwunden.

Analog verhält sich Silber, welches mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt war und zwar nicht nur, wenn es hierbei grau geworden ist, sondern auch, wenn es sein metallisch weißes Aussehen bewahrt hat.

Indessen ist hier noch eine Beobachtung zu erwähnen, nach welcher es zweifelhaft erscheinen könnte, ob es genügt, das oben erwähnte Verhalten des Silbers in der Kälte, wenn es mit Ozon oder Salpetersäure vorbehandelt war, durch Zurückbleiben von Silberoxyd zu erklären. Merkwürdigerweise lässt nämlich bei derartigen Platten nach einigen Stunden die Reaktionsfähigkeit ganz erheblich nach, wie man erkennt, wenn man zuerst ihre ganze Oberfläche möglichst gleichmäßig in der angegebenen Weise präpariert, darauf einen Teil sofort mit Ozon (in der Kälte) behandelt und den anderen Teil erst einige Stunden später¹⁾. Doch könnte dies daher röhren, daß der Kontakt zwischen Oxyd und Metall sich allmählich lockert, etwa infolge von Temperatureinflüssen. Letztere Vermutung scheint eine Bestätigung in der weiteren Beobachtung zu finden, daß auch eine mit Metalloxyden eingebettete Oberfläche ihr Reaktionsvermögen allmählich verliert.

Da die Reaktion des Silbers mit Ozon sowohl durch Erwärmen wie durch Sauerstoffüberträger sehr erleichtert wird, ist von vornherein wahrscheinlich, daß sie auch bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar werden muß, wenn das Ozon nur genügend konzentriert ist und genügend lange einwirkt. Indessen ist schwer festzustellen, wann diese Bedingungen erfüllt sind, da ja die beschriebene Wirkung von Verunreinigungen offenbar um so merklicher werden muß, je stärker das Ozon ist. Absolute Reinheit der Oberfläche aber dürfte wohl kaum zu erreichen sein. Mit dem stärksten Ozon, welches uns bisher zur Verfügung stand (3.5-proz.), war bei 20° nach 15 Minuten noch keine Veränderung der Oberfläche eingetreten. Hierbei befand sich das Silber in einem Glasrohr, durch welches das Ozon hindurch geleitet wurde. Erst nach 40 Minuten waren die ersten schwachen Anzeichen einer Oxydation gerade erkennbar, doch behaupten wir keineswegs, bei diesem Versuche bereits mit der größten erreichbaren Reinheit der Silberfläche operiert zu haben.

¹⁾ Es versteht sich von selbst, daß die betreffenden Flächen nicht mit Fingern berührt und vor Staub geschützt waren.

Die in der Kälte entstehenden Färbungen gehen sehr rasch von schwarz in ein schönes Blau über, welches dann schnell verblaßt¹⁾. Erhitzt man solche blaue Flecken, so werden sie schwarz. Oberhalb von etwa 300° erhielt man überhaupt nur blauschwarze bis schwarze Flecken. Diese in der Hitze erzeugten Färbungen, sowohl die schwarzen wie die blauen (240°), sind nach raschem Abkühlen viel beständiger als die in der Kälte entstandenen. Es läßt sich aus diesen Farbenänderungen schwer etwas Bestimmtes schließen, da sie wohl sehr von der Schichtdicke abhängen, doch weist die größere Beständigkeit der in der Hitze gebildeten Flecken auf die Möglichkeit hin, daß hier durch Umlagerung oder Zersetzung ein anderes Oxyd entsteht wie in der Kälte.

Quecksilber verhält sich gegen Ozon in der Hitze dem Silber analog. Die Beobachtungen wurden so ausgeführt, daß man Quecksilber in kleinen Reagensröhren im Flüssigkeitsbad erhitzte und bei einer bestimmten Temperatur das Ozon darauf leitete.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 1.5-prozentiges trocknes Ozon (1 l in 30 Minuten, $\frac{3}{4}$ Ampère, 4 Volt). Für stärkere oder schwächere Konzentrationen sind sie natürlich entsprechend zu modifizieren.

Bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man bekanntlich, daß das Quecksilber deformiert wird, an der Oberfläche gerinnt und an den Glaswänden haftet. Merkwürdigerweise verschwindet diese Erscheinung nach Entfernung des Ozons in kurzer Zeit, indem das Metall bis auf einen meist geringen Rest wieder zusammenläuft. Bei ca. 55° bemerkte man braune Anflüge, welche gegen 100° hin deutlicher wurden und bei 115° sofort aufraten. Bei 120° beobachtete man oberhalb der Flüssigkeit momentanes Auftreten von schwachen braunen Dämpfen, die bei den weiteren, von 10° zu 10° ausgeführten Versuchen immer intensiver werden. Bei 140° beobachtet man neben der braunen Färbung blaue Anlauffarben, ähnlich wie beim Silber. Bei 160°, noch mehr bei 170°, füllt sich das Röhrchen sofort mit dicken braunen Dämpfen und die Oberfläche wird momentan stahlblau. Dies ist die Temperatur der stärksten Einwirkung. Bei 180° ist die Wirkung noch stark, beginnt aber deutlich abzunehmen. Letzteres wird bei 190° noch deutlicher, und die Flecken verschwinden beim Wegnehmen des Ozons noch rascher als vorher. Bei 200° ist auch die Braufärbung der Dämpfe bereits schwächer, die Oberfläche wird zwar momentan, aber weniger intensiv verändert.

Da die braunen Dämpfe jedenfalls eine etwas niedrigere Temperatur haben als die Metalloberfläche und die Beobachtung erschweren,

¹⁾ So auch Erdmann a. a. O.

wurde weiterhin mit einem mit Quecksilber gefüllten offenen Tiegel, in welchen das Thermometer eintauchte, operiert. Hierbei konnte man bei 238° noch einen gelbbraunen Anflug auf der Oberfläche des Metalls wahrnehmen, der aber momentan verschwand. Bei 250° endlich war keine Einwirkung auf dem blanken Spiegel des Metalls zu erkennen. Die oberhalb der Flüssigkeit immer noch auftretenden braunen Dämpfe erschweren eine genaue Beobachtung.

Man beobachtet also beim Quecksilber wie beim Silber erst zunehmende, dann wieder abnehmende und schließlich verschwindende Wirkung des Ozons, nur daß das Temperaturintervall, in dem dies stattfindet, nach unten hin verschoben ist.

Auch hier weisen die Erscheinungen darauf hin, daß eine rasche Zersetzung des primären Produkts eintritt, denn in dem entstehenden braungelben Quecksilberoxyd konnten wir Superoxyd bisher nicht mit Sicherheit nachweisen, andererseits aber wird die Einwirkung des Ozons bereits bei einer Temperatur verschwindend, welche weit unterhalb der Temperatur völliger Zersetzung des Quecksilberoxyds liegt. Hieraus darf man schließen, daß das Quecksilberoxyd sekundäres Produkt ist und die Bildung des primären Produkts oberhalb 250° verschwindet.

Mit dem weiteren Studium der Oxydationsprozesse und dem Verhalten anderer Metalle sind wir beschäftigt. Auch haben wir begonnen, mit stärkerem Ozon zu operieren, wie es nach Harries und nach Jannasch jetzt zugänglich ist.

394. W. Herz und Bruno Mylius: Die Geschwindigkeit der Addition von Jod an Allylalkohol.

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

Vor kurzem haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Zimtsäure studiert¹⁾). In Fortführung dieser Versuche haben wir jetzt die Addition von Halogen an Allylalkohol zum Gegenstand unserer Untersuchungen gewählt. Die Vereinigung von Brom mit Allylalkohol²⁾ geht so schnell, daß es nicht möglich ist, sie messend zu verfolgen, dagegen gelingt die Messung bei der Anlagerung von Jod³⁾). Die zwischen beiden Stoffen sich abspielende Reaktion ent-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3816 [1906].

²⁾ Markownikoff, Z. Chem. **1864**, 68; Tollens, Ann. d. Chem. **156**, 166; Fink, Monatsh. für Chem. **1887**, 561.

³⁾ Hübner und Lellmann, diese Berichte **13**, 460 [1880]; **14**, 207 [1881].