LXVI.

Neue Versuche über den Ozon-Wasserstoff.

Von

Hofr. Osann.

(Aus den Verhandl. der Würzb. phys.-med. Gesellschaft
vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist schon mehrmals von mir die bemerkenswerthe Thatsache erwähnt worden, dass der auf galvanischem Wege erhaltene Wasserstoff eine grössere reducirende Kraft besitzt, als der auf gewöhnliche Weise chemisch dargestellte. Weil er durch diese Eigenschaft den Gegensatz des Ozon-Sauerstoffs bildet, so habe ich mich veranlasst gefunden, ihn mit dem Namen Ozon-Wasserstoff zu belegen. Ich war nun bei Wiederholung dieser Versuche, welche ich vor einiger Zeit anstellte, auf Ungleichheiten in den Ergebnissen gestossen. Sie haben mich veranlasst, von Neuem die Sache in die Hand zu nehmen, um genau die Ursachen des Gelingens und Nichtgelingens zu ermitteln, und ich kann nicht zweifeln, dass es mir nach einer grossen Anzahl von Versuchen gelungen ist, den Kern aus den Schalen herauszuschälen. In der Kürze spricht sich das Ergebniss meiner Untersuchung in dem Satz aus, dass zum Gelingen der Darstellung des Ozon-Wasserstoffs eine Mischung von Wasser mit einem frisch erhaltenen Destillat rauchenden Nordhäuser Vitriolöls angewendet werden muss, bleibt die Mischung Tage lang stehen, so verliert sie diese Eigenschaft.

Bevor ich die Versuche mittheile, welche mich zu diesem Ergebniss geführt haben, will in den Apparat beschreiben, der bei Anstellung derselben gebraucht wurde. In dem cylindrischen Glase *A* ist das Elektrolyt, eine Mischung von Wasser und Schwefelsäure, enthalten. *a* ist eine Glasröhre, in welcher sich ein Platinstreifen *b* befindet. Er ist oben in dem Stöpsel des Glases befestigt. Er endet in ein Glasröhrchen *c*, in welchem ein Platindraht steckt, der die

negative Elektrode der Säule bildet. Die umgebogene Glasröhre *e*, welche mit Glasstückchen angefüllt ist, ist an beiden Enden mit Blase befestigt. Die Glasstücke sind mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd befeuchtet. *g* ist ein dicker, umgebogener Platindraht, welcher in den Quecksilberständer *h* endet. Er macht die positive Elektrode der Säule aus.

1. Versuch. Es wurde rauchende Nordhäuser Schwefelsäure destillirt und das erste Drittheil davon mit 6 Gewichts-Theilen Wasser gemischt. Die Flüssigkeit hatte anfänglich eine Temperatur von 35° R. Ich liess sie erkalten bis auf 25° R. Hierauf wurde sie im beschriebenen Apparat der Elektrolyse unterworfen. Als Elektromotor wurde die kleine Kohlenbatterie, welche in der Schrift: die Kohlenbatterie in verbesserter Form, (Erlangen bei Enke, S. 19) beschrieben ist, angewendet. — Nach 10 Minuten konnte bereits in der gebogenen Glasröhre unterhalb der Glasstücke, bis wohin Etwas von der Lösung des schwefelsauren Silberoxyds gedrungen war, eine Bräunung bemerkt werden. Sie pflanzte sich bei fortgesetzter Operation von da zu den übrigen Glasstücken fort. Nach einer halben Stunde waren die meisten Glasstücke gebräunt und ihre Ränder geschwärzt. — Der Versuch geschah im Halbdunkel, um den etwaigen Einfluss des Lichtes abzuhalten.

Die zu diesem Versuch angewendete verdünnte Schwefelsäure betrug nicht ganz die Hälfte der durch Mischung erhaltenen. Die nicht verwendete wurde in zwei mit Glasstöpseln versehene Gläser gegossen. Sie waren ganz damit erfüllt. Um jede Einwirkung der atmosphärischen Luft abzuhalten, waren die Ränder noch mit Kitt verstrichen. So blieben die Gläser 15 Tage lang stehen. Nach diesem Zeitraum wurde ein neuer Versuch angestellt. Die Flüssigkeit wurde zuvörderst erwärmt und bis auf 25° erkalten gelassen. Hierauf wurde sie gerade wie beim ersten Ver-

such und unter gleichen Umständen der Elektrolyse unterworfen. Das Ergebniss war Folgendes: Nach einer Stunde des unausgesetzt fortgesetzten Ueberströmens des Wasserstoffgases konnte keine bemerkbare Bräunung der Glasstücke wahrgenommen werden.

2. Versuch. Es wurde von Neuem Nordhäuser Vitriolöl destillirt und das erste Drittheil der übergegangenen Säure mit 3 Gewichts-Theilen Wasser gemengt und nachdem die Mischung eine Temperatur von 25° R. angenommen hatte, der Elektrolyse genau unter den Umständen, wie im ersten Versuch, unterworfen. — Nach 8 Minuten konnte bereits eine schwache Reaction an den Glasstücken wahrgenommen werden. Sie pflanzte sich längs der Glasstücke fort. Nach Verlauf einer Stunde war sie jedoch nicht stärker, als im ersten Versuch. Die grössere Menge Schwefelsäure hatte daher keinen stärkeren Einfluss ausgeübt. — 15 Tage später wurde mit dieser verdünnten Schwefelsäure, nachdem sie, wie im ersten Versuche, in verstöpselten Glasgefässen aufbewahrt worden war, ein neuer Versuch angestellt. — Die Flüssigkeit wurde zuerst erwärmt und bis auf 25° R. abgekühlt und bei dieser Temperatur der Elektrolyse unterworfen. Nach Verlauf einer halben Stunde war an den zunächst liegenden Glasstücken eine äusserst schwache Reaction bemerkbar, welche sich nach Verlauf einer Stunde nicht bis zur Hälfte fortgesetzt hatte. Schwarze Ränder waren nicht bemerkbar.

3. Versuch. Diesmal wurde das zweite Drittheil der übergegangenen Nordhäuser rauchenden Schwefelsäure zum Versuch bestimmt. Hiervon wurde eine Mischung gemacht, bestehend aus 1 Gewichtstheil Schwefelsäure und 6 Gewichtstheilen Wasser. Die Flüssigkeit konnte nicht gleich zum Experiment verwendet werden. Sie blieb stehen von $9\frac{1}{2}$ Uhr bis Nachmittags 2 Uhr. Die Flüssigkeit hatte jetzt eine Temperatur von 17° R., die der Luft betrug 14° R.

Nach 20 Minuten fing eine schwache Reaction sich zu zeigen an. Nach einer Stunde waren schwarze Ränder an den Kanten der Glasstücke bemerkbar und die der Oeffnung zunächst liegenden Glasstücke waren gebräunt. —

Die Flüssigkeit wurde wie früher in verstöpselten Gläsern aufbewahrt. Nach 15 Tagen wurde sie von Neuem einer Elektrolyse unterworfen, ganz unter den früher eingehaltenen Umständen. Nach einer halben Stunde war keine Reaction bemerkbar, ebenso nach Verlauf einer ganzen Stunde.

Es geht nun zunächst aus diesen Versuchen hervor, dass die Einwirkung auf das Silbersalz nicht von einer zufälligen Beimischung des Wasserstoffgases, d. h. einer Verunreinigung herrühren kann, weil in diesem Fall kein Grund vorhanden wäre, warum die Reaction später nicht ebenso eintreten soll, wie früher. Um jedoch nichts zu übersehen, habe ich noch folgenden Versuch angestellt. Bekanntlich ist das bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls zuerst Uebergehende, wasserfreie Schwefelsäure, dann kommt Schwefelsäure, welche etwas Selensäure enthält, und später geht reines Vitriolöl über. Es wäre nun möglich, dass sich bei der Elektrolyse etwas Selenoxyd oder Selenwasserstoff bildete, und dass hiervon die Reaction auf das Silbersalz herrührte. Obwohl dies nicht wahrscheinlich ist, da beide Körper sich durch den Geruch zu erkennen geben, so habe ich doch noch einen besonderen Versuch deswegen angestellt. Es wurde nämlich das sich entwickelnde galvanisch ausgeschiedene Wasserstoffgas durch eine enge Glasröhre geleitet und an der Mündung derselben angezündet. Ueber die Flamme wurde ein Glasgefäß gehalten, dessen innere Wände befeuchtet waren. Verbrannte also hierbei Selen, so musste sich selenige Säure bilden und diese musste in dem Wasser nachweisbar sein, womit die Wände angefeuchtet waren. Es zeigte sich jedoch, nachdem eine Stunde lang ein Gasflämmchen in diesem Raume gebrannt hatte, keine saure Reaction an den Wänden des Glases.

Es bleibt daher nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass der aus der frisch dargestellten Mischung sich entwickelnde Wasserstoff sich anders verhält, als der, welchen man erhält, nachdem diese mehrere Tage gestanden hat. Die Sache hat nichts so Auffallendes, als es im ersten Moment erscheint. Die Phosphorsäure verhält sich ganz analog. Phosphorglas oder Metaphosphorsäure-Hydrat, aPO_5 ,

HO, in Wasser gelöst, giebt mit Silbersalzen einen weissen schleimigen Niederschlag. Diese Eigenschaft verliert sie jedoch in einigen Tagen, sie nimmt zuerst zwei Atome Wasser auf, wird hierdurch in Pyro-Phosphorsäure-Hydrat, $bPO_5, 2HO$, verwandelt, welches Silbersalz weiss, körnig fällt und geht zuletzt in das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure über, $cPO_5, 3HO$, welche mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag giebt. Man sieht hieraus, dass die Reaction einer wasserhaltenden Säure sich durch ihre Beziehungen zum Wasser ändern können.

Ich habe nun noch einen Versuch über die Frage angestellt, ob fein zertheiltes Platin die Eigenschaft besitzt, gewöhnlich dargestelltes Wasserstoffgas in Ozon-Wasserstoff zu verwandeln. Ich habe in meinem Aufsatz über die verschiedenen Zustände des Wasserstoffgases in den Verhandlungen der Würzburger physikalisch-medicinischen Gesellschaft (ds. Journ. LXIX, 1) dargethan, dass ein platinirtes Platinblech, welches in seine Poren gewöhnliches Wasserstoffgas aufgenommen hat, eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd in der Art zu zersetzen vermag, dass sich Silber an dem Platin absetzt. Da man in diesem Fall sagen könnte, das Platin wirke hier als Masse vermöge Porenthätigkeit, so habe ich noch einen Versuch mit Platinpulver angestellt. Es wurden 0,88 Grm. Platinpulver durch Zusammenreiben aus Platinschwamm erhalten, in ein Glasrohr von $\frac{1}{2}$ " Breite und 2' Länge gebracht und darin mit destillirtem Wasser angefeuchtet. Hierauf wurde gewöhnlich dargestelltes und gereinigtes Wasserstoffgas darüber geleitet und während dem durch eine untergestellte Lampe das Wasser aus dem Platinpulver ausgetrieben. Hierauf wurde noch während des darüber Hinwegströmens von Wasserstoffgas die Glasröhre erkalten gelassen. Die erkaltete Glasröhre wurde nun schnell mit Inhalt in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht.

Nachdem das Platinpulver drei Tage lang mit der Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds in Berührung gestanden hatte, wurde es abfiltrirt. Hierauf mit heissem Wasser so lange ausgelaugt, bis das durchgehende keine

Trübung mit Salzsäure mehr gab. Das Platinpulver wurde nun auf dem Filter getrocknet. Nachdem es getrocknet war, wurde es durch Umkehren des Filters in eine Porcellanschale gebracht, mit Salpetersäure übergossen und damit digerirt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten abfiltrirt. — Als das Filtrat mit Salzsäure versetzt wurde, gab es sogleich die bekannte Reaction auf Silbergehalt. — Es geht also aus diesem Versuch hervor, dass auch das pulverförmige Platin die Eigenschaft besitzt, das gewöhnliche Wasserstoffgas aus der passiven Modification in die aktive, d. h. in Ozon-Wasserstoff zu verwandeln.

LXVII.

Ueber die Bildung des unlöslichen Schwefels.

Von

Berthelot.

(*Compt. rend. 1857, t. XLIV. (No. 11.) p. 563.*)

Unter dem Einflusse der Wärme geht der Schwefel bekanntlich in den sogenannten weichen Schwefel über und aus diesem entsteht durch rasches Erkalten der unlösliche Schwefel. Durch nachfolgende Versuche wollte ich feststellen, in wie weit bei der Bildung des unlöslichen Schwefels die Temperatur betheiligt ist und ob sich die Bildung desselben mit der des auf nassem Wege entstandenen unlöslichen Schwefels in Beziehung bringen lässt. Diese Untersuchung schien mir um so nützlicher, da unlöslicher Schwefel sich vom weichen Schwefel durch seine Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unterscheidet, so wie durch ganz verschiedene Beziehungen, in welchen er zum oktaëdrischen Schwefel steht hinsichtlich der Wärmequantität, welche er entwickeln kann. —

Der bei 130 oder 140° geschmolzene Schwefel bleibt