

Ozon und Antozon;

von *Carl Engler* und *Otto Nasse*.

Es wäre für die Kenntnifs allotroper Zustände der Elemente von einiger Bedeutung, wenn es aufser dem Ozon noch andere Modificationen des Sauerstoffs gäbe, deren Existenz nach dem jetzigen Stand der Affinitätslehre wohl angenommen werden kann. Bei dem Sauerstoff, wie überhaupt bei allen diaffinen Elementen, müssen sich offenbar eben so, wie im gewöhnlichen Sauerstoff zwei und im Ozon drei Atome zu einem Molecul vereinigt sind, vier, fünf und beliebig mehr Atome zu einem Molecul zusammenlagern können. Es erschien uns daher von Interesse, das Gas, welches von Schönbein, Meissner und Anderen als Antozon beschrieben ist, und in den meisten neueren Lehrbüchern *) neben dem Ozon seinen Platz findet, einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Wir sahen dabei ganz ab von der Hypothese, welche Schönbein und nach ihm Meissner **) über die Natur der verschiedenen Sauerstoffmodificationen aufgestellt haben; denn seit durch die schönen Untersuchungen Soret's ***) über die Dichtigkeit des Ozons dargethan ist, dafs das Ozon auf $\frac{2}{3}$ verdichteter Sauerstoff ist, liegt kein Grund mehr vor, die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Sauerstoffmodificationen auf electriche Polarisirung zurückzuführen, ja die Annahme Schönbein's †) über die Natur des gewöhnlichen Sauerstoffs, wonach derselbe aus Ozon und Antozon bestehe, und die

*) Vgl. die Lehrbücher der Chemie von Graham-Otto, von Gorup-Besanez u. A.

**) Untersuchungen über den Sauerstoff; Hannover 1863.

***) Diese Annalen CXXXVIII, 45 und Suppl.-Bd. V, 148.

†) Zuerst wohl ausgesprochen Journ. f. pract. Chemie LXXV (1858).

ganz ähnliche Meissner's *), nach welcher sich das Molecul gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon spalten soll, widersprechen geradezu allen Thatsachen, die sich beim Studium dieser Körper ergeben haben. Immerhin war aber noch die Frage zu entscheiden, ob nicht Schönbein, Meissner u. A. vielleicht eine dritte Modification des Sauerstoffs in Händen hatten, eine Modification, deren Molecule aus mehr als 3 Atomen zusammengesetzt wären. In welchem Sinne die Frage zu beantworten ist, wird aus den hier mitgetheilten Resultaten unserer Untersuchung hervorgehen.

Das Antozon soll hauptsächlich nach zwei Methoden gewonnen werden: 1) nach Houzeau **) und Schönbein ***) durch Eintragen von Baryumhyperoxyd in concentrirte Schwefelsäure, 2) nach Meissner gleichzeitig mit Ozon beim Electrisiren des Sauerstoffs in einer v. Babo'schen Röhre. Wir wollen hier beginnen mit der Mittheilung der Versuche, die sich auf *das durch Electrisiren des Sauerstoffs entstandene Antozon* beziehen, weil wir mit diesem Gase seiner gröfseren Reinheit wegen auch am Meisten uns beschäftigt haben.

Meissner stellte zu seinen Untersuchungen das Antozon dar durch Hindurchleiten von vollständig trockenem Sauerstoffgas durch eine mit einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat in Verbindung stehende v. Babo'sche Röhre. Da nun hierbei ein Gemisch äquivalenter Mengen von Ozon und Antozon entstehen soll †), so wurde der electrisirte Sauerstoff weiter durch eine concentrirte Jodkaliumlösung geleitet, die nach Meissner nur das Ozon, nicht aber das Antozon

*) a. a. O. S. 177.

**) Compt. rend. XL, 947.

***) Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu Basel III, 151.

†) Meissner, a. a. O. S. 64.

zurückhält. Die Gegenwart des letzteren zeigt sich nun nach Meissner dadurch, daß das durch Jodkalium desozoneisirte Gas bei Berührung mit Wasser Nebel bildet.

Wir schlugen zunächst vollkommen das gleiche Verfahren ein, daher über dasselbe nur wenig mehr zu bemerken ist. Die Ozonisationsröhre, deren wir uns bedienten, war 85 Cm. lang und enthielt im Ganzen 28 in Glasröhren eingeschlossene Drähte. Das den Trockenapparaten abgewandte Ende derselben war dreimal rechtwinkelig gebogen, so daß es, in eine mit Quecksilber gefüllte Schale eingetaucht, mit der Spitze über das Quecksilber hervorragte. Ueber die Spitze wurde zum Weiterleiten des Gases ein glockenartig erweitertes Glasrohr in das Quecksilber gestülpt. Alle Verbindungen an unseren Apparaten jenseits der Ozonisationsröhre wurden in dieser Weise mittelst Quecksilber bewerkstelligt, da alle anderen gewöhnlichen Verbindungen, wie Caoutchouc, Kork, Siegellack u. s. w. natürlich unbrauchbar sind. Es ist sehr wesentlich, daß die Stärke des Inductionsapparates zu der Zahl und Länge der Drähte, d. i. der Oberfläche der Electroden, in der v. Babo'schen Röhre im richtigen Verhältniß steht; bei einem Mißverhältniß der Art, daß der Inductionsapparat zu schwach ist, ist auch die Ausbeute an Ozon eine äußerst geringe. Man prüft den Apparat am Besten in der Dunkelheit: das ganze die Electroden umhüllende Bündel von Glasröhren muß lebhaft leuchten. In diesem Falle kann man auf einen zu allen folgenden Versuchen genügenden Ozongehalt des vollkommen getrockneten und langsam durchtretenden Sauerstoffstromes rechnen. Dann bildet auch der Gasstrom nach dem Passiren einer concentrirten Jodkaliumlösung mit Wasser in Berührung gebracht Nebel, und wird das Wasser wasserstoffsuperoxydhaltig.

Die von Meissner zuerst beobachtete Nebelbildung ist

bereits von v. Babo *) bestätigt worden; es fragt sich nur: ? *wo ist der Nebel bildende Stoff entstanden?* insbesondere: ist Meissner's Behauptung richtig, derselbe bilde sich gleichzeitig mit dem Ozon in der Ozonisationsröhre? Obgleich nun schon v. Babo nachzuweisen suchte, daß das Antozon noch nicht im Ozonrohr gebildet sein könne, hielten wir doch eine Bestätigung dieses auf einen einzelnen Versuch gegründeten Nachweises den zahlreichen Versuchen Meissner's gegenüber für nothwendig, um so mehr, da das Experiment v. Babo's Einwürfe zuläfst, und stellten deshalb folgende Experimente an.

Wir hatten beobachtet, daß, wenn wir zwischen die Jodkaliumlösung und das Wasser, über welchem die Nebel zum Vorschein kamen, ein circa 30 Cm. langes und 1 Cm. weites, mit Stücken von frischem Zinknatrium gefülltes U-förmiges Rohr einschalteten, die Bildung der Nebel nicht beeinträchtigt wurde. Leiteten wir aber durch dasselbe Rohr direct den ozonisirten Sauerstoffstrom, so verschwand der Ozongeruch vollkommen, das Ozon wurde durch das Zinknatrium zerstört. Wir hatten somit in dem Zinknatrium einen Körper, welcher wohl das Ozon, nicht aber das Antozon zerstörte. Wenn nun das sogenannte Antozon schon in der v. Babo'schen Röhre entstanden war, so mußten offenbar die Nebel auftreten, wenn der electrisirte Sauerstoff zunächst das Zinknatriumrohr passirte und dann mit Wasser in Berührung kam, da nach Meissner die Natur des Antozons hervortreten sollte, sobald das Ozon entfernt würde. Fährten wir aber den Versuch in dieser Weise aus, so kamen uns niemals Nebel zu Gesicht. Dieser Beweis gegen eine gleichzeitige Bildung von Ozon und Antozon im Ozonisationsrohr wird aber noch durch einen anderen Versuch gestützt.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. II, 290 ff.

Wenn wir den aus der Jodkaliumlösung austretenden antozonhaltigen Sauerstoffstrom durch eine 1,3 M. lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre leiteten, so verschwand aus ihm das Antozon; das Vermögen, Nebel zu bilden, war vernichtet. Durch dieselbe Röhre ging aber das Ozon ohne die geringste Zersetzung hindurch. So besaßen wir denn in diesem langen Chlorcalciumrohr ein Mittel, einem electrisirten Sauerstoffstrom das Antozon zu entziehen, ohne zugleich das Ozon zu zerstören. War nun die Meissner'sche Behauptung von der gleichzeitigen Bildung des Ozons und Antozons richtig, so mußte die Nebelbildung ausbleiben, wenn der electrisirte Sauerstoffstrom zuerst durch das Chlorcalciumrohr, dann durch Jodkalium und schließlich durch oder über Wasser geleitet wurde. Die Nebel erschienen indess dennoch, und zwar in gleicher Stärke wie vor dem Einschalten des Chlorcalciumrohres. Da man gegen diesen Versuch hätte einwenden können, die Bedingungen, unter welchen das sogenannte Antozon in das Chlorcalcium eintrete, seien in beiden Fällen ungleich gewesen, indem der erst durch das Jodkalium geleitete Gasstrom feucht, der direct aus der v. Babo'schen Röhre kommende aber trocken sei, so brachten wir zwischen der letzteren und dem Chlorcalciumrohr noch eine concentrirte Chlorkaliumlösung an, erhielten aber ganz dasselbe Resultat.

Nach diesen Versuchen ist also als erwiesen anzusehen, daß das sogenannte Antozon nicht mit dem Ozon bei dem Electrisiren des Gases, sondern immer nur dann gebildet wird, wenn das Ozon eine Zersetzung erleidet.

Es ist nun aber oben schon einer Beobachtung erwähnt, aus der hervorgeht, daß dieser Satz nicht ohne Weiteres umgekehrt werden darf, daß also keineswegs stets, wenn Ozon zerstört wird, auch Antozon entsteht: nach der Desozonisation durch Zinknatrium war Antozon nicht aufgetreten.

Schon an und für sich ist die Beobachtung über die Zerstörung von Ozon durch Zinknatrium von Interesse; sie widerspricht der Behauptung der meisten Chemiker, daß trockenes Ozon auf vollständig trockene Körper nicht einwirke. Es ist dieß für die meisten sonst leicht oxydirbaren Stoffe ganz richtig; Ozon greift, wie wir gefunden haben, vollständig trockenes Jodkalium, Cyankalium, Schwefelkalium, salpetrigsaures Kali, arsenige Säure u. s. w. nicht an, oxydirt aber energisch diese Substanzen, wenn sie mit Wasser bloß befeuchtet oder in Wasser gelöst sind, und zwar stets unter Bildung des sogenannten Antozons. Auch durch die meisten trockenen Metalle, wenn man absieht von den schwer oxydirbaren, wie Platin und Gold in feiner Vertheilung (Schönbein*), wird trockenes Ozon nicht angegriffen, ging u. a. durch ein 65 Cm. langes, mit Stücken von Magnesiumband gefülltes Rohr vollkommen unzersetzt hindurch, während es ebenfalls sofort zerstört wurde, auch hier wieder unter Bildung von Antozon, wenn das Magnesium mit Wasser befeuchtet war. Ausser dem Zinknatrium macht nun eine Ausnahme von dieser Regel noch Natriumamalgam und, wie schon v. Babo fand, Jod. Der bei der Einwirkung von Ozon auf trockenes Jod entstehende Stoff, der mit Wasserdampf Nebel bildet, besteht nicht aus Antozon, sondern aus Jodsäure, wovon man sich überzeugen kann dadurch, daß man das Gas, welches aus dem mit Jod angefüllten Gefäß heraustritt, bevor es mit Wasser in Berührung kommt, über eine kurze Schicht von Stücken geschmolzenen Kalihydrats leitet. Dann bildet das Gas nämlich keine Nebel mehr. Der Versuch ist nur dann als genügend zu betrachten, wenn die Schicht von Kalihydrat so kurz ist, daß das auf gewöhnliche Weise durch Desozonisation vermittelt Jodkalium gewonnene Antozon

*) Verhändl. d. naturforsch. Ges. zu Basel IV, 286.

dieselbe ohne Schaden passiren kann. Läßt man dagegen Ozon auf mit concentrirter Chlorkaliumlösung befeuchtetes Jod einwirken, so entsteht, obgleich nun nicht mehr alles Ozon zerstört wird, neben Jodsäure auch Antozon; es kommt nach der Entfernung der Jodsäure durch Kalihydrat noch zu deutlicher Nebelbildung bei der Berührung des Gases mit Wasser. Bemerkenswerth ist noch, daß auf feuchtes Zinknatrium das Ozon gar nicht einwirkt, vollkommen unzersetzt eine auch sehr lange Schicht (in unseren Versuchen von 65 Cm. Länge) befeuchteten Zinknatriums passirt. Ja es hört die Zerstörung des Ozons schon dann auf, wenn der Gasstrom selbst eine geringe Menge von Feuchtigkeit mit sich führt, wie er sie z. B. erhält nach dem Durchgehen durch eine concentrirte Chlorkaliumlösung.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß das s. g. Antozon immer nur dann entsteht, wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser zerstört wird. Auch v. Babo hatte schon diesen Schluß gezogen, allerdings ohne sich auf so schlagende Versuche stützen zu können.

Ob die Nebel sogleich über der Lösung des betreffenden oxydablen Stoffes, oder wenn derselbe nicht löslich ist, über der ihn bedeckenden Wasserschicht, oder aber erst wenn das austretende Gas mit Wasser in Berührung kommt, auftreten, hängt, wie Meissner ausführlich auseinandergesetzt hat, von der Concentration der Lösungen ab. Ueber einer concentrirten Lösung, die eine nur sehr geringe Tension besitzt, findet das Gas nicht die zur Bildung von Nebeln nöthige Menge von Wasserdampf, und bildet daher erst Nebel, wenn es durch oder über Wasser geleitet wird. Wünscht man bei der Einwirkung von Ozon auf unlösliche Körper die Nebel nicht direct über der jene bedeckenden Flüssigkeitsschicht entstehen zu sehen, so hat man einfach statt

reinen Wassers eine beliebige concentrirte, gegen Ozon sich neutral verhaltende Salzlösung anzuwenden.

Alle bis jetzt angeführten Versuche hatten ergeben, daß sich das s. g. Antozon bei der Einwirkung von Ozon auf leicht oxydirbare Stoffe bildet, also bei einer theilweisen Oxydation der letzteren. Wir haben jedoch auch einzelne Fälle anzuführen von Bildung des Antozons, in welchen das Ozon zerstört wird, nicht indem es oxydirt, sondern indem es sauerstoffreiche Körper reducirt. So gelang es uns wiederholt Nebel zu beobachten, wenn wir Baryumsuperoxyd aufgeschwemmt in einer concentrirten Chlorkaliumlösung in einer U-förmigen, 60 Cm. langen Röhre auf Glassplittern vertheilt, und einen langsamen Strom electricisirten Sauerstoffs, der dabei sein Ozon vollständig verlor, hindurchleiteten. Eben so entstand das s. g. Antozon, wenn durch eine concentrirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (dargestellt aus Baryumsuperoxyd mittelst Kohlensäure), in der außerdem Chlorkalium bis zur Sättigung gelöst war, ein ozonisirter Sauerstoffstrom strich. In diesem Falle wurde jedoch nicht alles Ozon zerstört, ein Beweis, daß das Ozon nicht sehr energisch auf Wasserstoffsuperoxyd wirkt.

Vor der definitiven Beantwortung der Frage, was das s. g. Antozon sei, ist es wohl am Platze, ganz kurz die Eigenschaften zu recapituliren, welche diesem Gase beigelegt worden sind. Das Antozon besitzt nach früheren Angaben einen dem Ozon ähnlichen Geruch, bringt eingeathmet die Empfindung von Ekel und Würgen hervor. Jodkaliumstärke wird durch dasselbe nicht gebläut, Tinctura Guajaci, gelbes Blutlaugensalz u. s. w. nicht verändert. Besonders hervorzuheben ist aber im Gegensatz zu der Unfähigkeit des Antozons, leicht oxydable Stoffe, wie salpetrigsaures Kali, Pyrogallussäure u. dgl. zu oxydiren, die ihm zugeschriebene

Eigenschaft, Wasser in Wasserstoffsuperoxyd zu verwandeln, und zwar unter Bildung der nach Meissner so charakteristischen Nebel. Demnach hätte man es hier mit einer Sauerstoffmodification zu thun, die sogar stärkere oxydirende Wirkung besitzt als das Ozon, das nach fast allen Angaben *) das Wasser zu oxydiren nicht im Stande ist. Wir haben selbst Ozon lange Zeit durch einen mit Wasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat geleitet, Ozon in zugeschmolzenen großen Glasretorten mit Wasser Wochen lang stehen gelassen, ohne daß es uns jemals gelang, auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd in dem betreffenden Wasser nachzuweisen. Dieser Widerspruch in den Eigenschaften des als Antozon bezeichneten Gases — die Beobachtung selbst ist eine vollkommen richtige, wie wir uns durch eine Reihe von Versuchen überzeugten — zwingt offenbar zu einer anderen Annahme bezüglich der Natur dieses Körpers. Erwägt man nun außerdem den Umstand, daß das angebliche Antozon immer nur dann entsteht, wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser zerstört wird, so liegt der Gedanke nahe, daß das Antozon selbst bereits Wasserstoffsuperoxyd sei, wie schon v. Babo und ebenso Weltzien **) ausgesprochen haben. Daß diese Vermuthung eine richtige ist, soll nun gezeigt werden.

Wenn wir den electrisirten Sauerstoff durch eine concentrirte Jodkaliumlösung desozonisirten und dann zunächst durch ein 1,5 M. langes spiralig gewundenes Glasrohr leiteten, so traten bei der Berührung mit Wasser die Nebel gerade so auf, wie unter den gewöhnlichen Versuchsbedin-

*) v. Babo, a. a. O. S. 293; Schönbein, Verhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Basel II, S. 257; Huizinga, Virchow's Arch. f. pathol. Anat., S. 364.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 163.

gungen. Erhitzten wir aber dann die in ein Chlorzinkbad eingesenkte Glasspirale allmählig stärker und stärker, so ging die nebelbildende Eigenschaft des Gases mehr und mehr verloren, bis sie schliesslich bei 170° C. vollkommen verschwand, um mit sinkender Temperatur allmählig bis zu der früheren Stärke wiederzukehren. Es erscheint nun allerdings auffallend, dafs das vollkommene Verschwinden der nebelbildenden Eigenschaft, vorausgesetzt dieselbe sei durch Wasserstoffsuperoxyd bedingt, erst bei so hoher Temperatur eintritt, allein man hält das Wasserstoffsuperoxyd gewöhnlich für viel zersetzlicher als es eigentlich ist. Man kann, wie unseres Wissens Assmuth *) zuerst gezeigt hat, in Wasser gelöstes Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit, ohne dafs Zersetzung eintritt, kochen, ja nach Schönbein **) sogar mit den Wasserdämpfen überdestilliren, Thatsachen, die den gewöhnlichen Angaben, nach denen sich Wasserstoffsuperoxyd sehr wenig über die Zimmertemperatur erwärmt zersetzt, vollkommen widersprechen. Dieser Versuch allein würde indafs gewifs noch nicht erlauben, das Antozon für Wasserstoffsuperoxyd zu erklären. Der Sache schon viel näher führt folgende Erscheinung.

Leiteten wir den auf gewöhnliche Weise durch Jodkalium desozonisirten Sauerstoffstrom zunächst durch ein kurzes, mit Stücken geschmolzenen Kalihydrats gefülltes Röhrchen, und dann durch vier mit einander in Verbindung stehende, je 60 Cm. lange U-förmige, mit Glassplittern gefüllte Glasröhren, so wurde wiederum die Eigenschaft des Gases, Nebel zu bilden, nicht merklich geschwächt, ging aber vollständig verloren, sobald die Röhren von einer Kältemischung umgeben

*) Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die physiologische Verbrennung; Inauguraldissert., Dorpat 1864.

**) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Basel IV, S. 419.

auf -20° C. abgekühlt wurden. Von einem Abklingen des s. g. Antozons, wie Meissner das Verschwinden der nebelbildenden Eigenschaft nennt, kann hier nicht die Rede sein, da zu so raschem Abklingen nach Meissner Wasser nothwendig ist. Das aus der Jodkaliumlösung mitgerissene Wasser ist aber, wie das Feuchtwerden der ersten Kalihydratstückchen lehrt, zum größten Theil im Kalihydrat zurückgeblieben. Da nun eine Verdichtung eines nur aus Sauerstoff bestehenden Gases bei -20° nicht wohl angenommen werden kann, so hat die Auffassung des s. g. Antozons als Wasserstoffsuperoxyd wieder an Grund gewonnen.

Schließlich haben wir aber auch noch den directen Beweis dafür geliefert, dafs das vermeintliche Antozon nichts Anderes ist als Wasserstoffsuperoxyd. Wir liefsen den durch Jodkalium desozonisirten Luftstrom 24 Stunden lang durch zwei auf -20° C. abgekühlte U-förmige, aber nicht mit Glaspfittern angefüllte dünne Glasröhren hindurchtreten, verdrängten dann den letzten Rest des allenfalls noch Antozon enthaltenden Gases durch gewöhnlichen trockenen Sauerstoff, damit man uns bei dem darauf folgenden Ausspülen der Röhren mit Wasser nicht den Einwurf machen konnte, es sei durch Einwirkung des in den Röhren enthaltenen Antozons auf das hinzugebrachte Wasser Wasserstoffsuperoxyd entstanden. Beim Abnehmen der Röhren zeigte sich in der ersten derselben ein Condensationsproduct. Dasselbe, zum größten Theile aus Wasser bestehend, das bei der so langen Dauer des Versuches in dem wiederum hinter der Jodkaliumlösung eingeschalteten Kalihydratröhrchen nicht ganz zurückgehalten war, lieferte, nachdem es mit Wasser herausgespült war, deutliche Wasserstoffsuperoxydreaction. Die gleiche Reaction, wenn auch viel schwächer, zeigte auch der Inhalt der zweiten Röhre. Zur Nachweisung des Wasserstoffsuperoxyds diente die Schönbein'sche Reaction mit Jodkalium-

stärke und ganz verdünnter Lösung von Eisenvitriol. Um die Jodsäure, für deren Zurückhaltung das Kalihydrat in dem eben besprochenen Versuch diente, gänzlich zu vermeiden, hatten wir denselben Versuch vorher in der Weise angestellt, daß wir zur Desozonisation Dreifach-Schwefelkalium anwendeten; wir erhielten aber mit dem Inhalt der vorgelegten, ebenfalls auf -20° C. abgekühlten Röhren keine Spur von Wasserstoffsuperoxydreaction. Es ist dieß jedenfalls durch einen Nebenumstand bedingt, vielleicht durch Bildung einer Spur von schwefliger Säure bei Einwirkung des Ozons auf das Schwefelkalium, die das Wasserstoffsuperoxyd wieder zerstört. Wie dem auch sei, so geht hieraus hervor, daß man bei Anstellung derartiger Versuche mit der Auswahl der zur Desozonisation zu verwendenden Substanzen vorsichtig sein muß.

Zweifellos ist es nach alledem jedenfalls, daß das von Meissner aus dem electricisirten Sauerstoff erhaltene und Atmizon oder Antozon genannte Gas nicht eine besondere Sauerstoffmodification, sondern nur Wasserstoffsuperoxyd ist.

Die Bildung und das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds bei den besprochenen Versuchen lassen sich in folgender Weise erklären. Wenn die Ozonmolecule bei Gegenwart von Wasser gespalten werden, so können von den freiwerdenden Sauerstoffatomen einige an das Wasser treten und Wasserstoffsuperoxyd bilden. Da nun aber mit dem Ozon ein großer Ueberschuß von gewöhnlichem neutralem Sauerstoff durch die betreffende Lösung hindurchgeht, so kann durch diesen ein Theil des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds mit fortgeführt werden. Dieses Wasserstoffsuperoxyd hat das Bestreben Wasser aufzunehmen, und bildet deshalb Bläschendampf oder Nebel, sowie es in eine Atmosphäre gelangt, in welcher es eine hinreichende Menge von Wasserdampf vorfindet. Es erklärt sich dadurch auch die eigen-

thümliche Erscheinung, daß über verdünnten Lösungen wegen der bedeutend stärkeren Tension die Nebel unmittelbar, über concentrirten Lösungen gar nicht, vielmehr immer erst dann auftreten, wenn man den Gasstrom durch oder über Wasser leitet. Daß jedoch auch concentrirte Jodkaliumlösung beim Durchleiten trockenen electrisirten Sauerstoffs eine beträchtliche Menge von Wasserdampf abgibt, beweist der oben erwähnte Umstand, daß geschmolzenes Kalihydrat hinter der Jodkaliumlösung eingeschaltet feucht wird und zum Theil zerfließt. Es genügt diese geringe Menge von Wasserdampf jedoch nicht, um mit dem Wasserstoffsuperoxyd Bläschen dampf bilden zu können.

Dieses auch von concentrirten Salzlösungen abgegebene Wasser macht es unmöglich, das Wasserstoffsuperoxyd des desozonisirten Sauerstoffstromes, nachdem man denselben durch ein glühendes Glasrohr geleitet, also das aus demselben gebildete Wasser, mittelst der *Baumer*'schen Röhren nachzuweisen. Wenn man das nicht electrisirte Sauerstoffgas ganz langsam zuerst durch eine concentrirte Jodkaliumlösung, dann durch ein Chlorcalciumrohr von circa 30 Cm. Länge hindurchleitet, so enthält das austretende Gas immer noch Spuren von Wasser, wie sich daran zeigt, daß die Phosphorsäure in einer vorgelegten *Baumer*'schen Röhre zerfließt. Nimmt man aber eine Chlorcalciumröhre von solcher Länge, daß auch die letzte Spur des Wassers zurückgehalten wird, so bleibt, wie eine der oben erwähnten Beobachtungen lehrt, auch das Wasserstoffsuperoxyd eines durch Jodkalium desozonisirten Gasstromes darin zurück, und wird somit der Versuch unmöglich.

Den Vorgang der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Desozonisation denken wir uns also in der Weise, daß beim Zerfallen der Ozonmolecule einige der freigewordenen Sauerstoffatome an das Wasser treten. Da nun aber

bei der Einwirkung des Ozons auf Jodkaliumlösung bekanntlich nur eines der drei Sauerstoffatome zur Oxydation benutzt wird, so fragt es sich: woher kommen die Sauerstoffatome, die das Wasser oxydiren? Man muß sich vorstellen, bei der Oeffnung des Ozonmoleculs durch oxydabele Stoffe wird 1 Atom Sauerstoff abgespalten, die anderen beiden schliessen sich sofort wieder zu Moleculen gewöhnlichen Sauerstoffs. Wenn Jodkalium diese beiden Sauerstoffatome nicht zur Oxydation verwenden kann, so ist dieß für das viel schwerer zu oxydierende Wasser noch unwahrscheinlicher, und man ist deshalb gezwungen, anzunehmen, daß das Jodkalium die Ozonmolecule überhaupt zunächst öffnet, daß aber von einzelnen der Ozonmolecule gar kein Sauerstoff an Jodkalium, sondern nur an Wasser abgegeben wird.

Wäre dieß der Fall, so müßte man stets bei der Bestimmung von Ozon durch Jodkalium eine geringere Menge Ozon finden, als bei der Bestimmung durch Erhitzung des Gases und Messung der dadurch eintretenden Ausdehnung. Dieß ist indeß nach den v. Babo'schen Zahlen *) nicht der Fall; die Zahlen sind vielmehr gut übereinstimmend. Trotzdem aber ist unsere Erklärung der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds nicht unmöglich; ist es doch einestheils nicht undenkbar, daß bei der längeren Berührung, die bei den maßanalytischen Versuchen nothwendig ist, das Jodkalium auch auf das Wasserstoffsuperoxyd zersetzend einwirkt, so daß doch eine eben so große Menge Jod frei wird, als wenn gar kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wäre. Anderntheils aber kommt, falls das Wasserstoffsuperoxyd durch Jodkalium nicht zersetzt wird, der Sauerstoff desselben, wenn das Ozon durch Titration des freigemachten Jods bestimmt

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1863, 138; diese Annalen, Suppl.-Bd. II, 297.

wird, jedenfalls eben so zur Wirkung, als wenn er bereits Jodkalium zersetzt hätte. Uebrigens ist auch die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds stets so klein, daß sie bei der Analyse innerhalb der Fehlergrenze fallen würde.

Diese äußerst geringen Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, die sich bei der Desozonisation des electricisirten Sauerstoffs bilden, erschweren die genaue Untersuchung des Gases ungemein, und sind wohl auch der Grund, weshalb sich über dasselbe so verschiedene Angaben finden. Auf alle diese hier näher einzugehen, würde uns indeß zu weit führen. Nur auf einige wenige Punkte müssen wir noch mit ein Paar Worten zurückkommen, und zwar zunächst auf die merkwürdige Beobachtung, daß Wasserstoffsuperoxyd unzersetzt auf 170° C. erhitzte Röhren passirt. Um zu entscheiden, ob auch das in Wasser gelöste Wasserstoffsuperoxyd dieselbe hohe Temperatur aushält, haben wir wässriges Wasserstoffsuperoxyd in einer zugeschmolzenen Röhre $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 160° erhitzt: die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd trat in der Flüssigkeit fast in derselben Stärke ein, wie vorher.

Auch die zersetzende Wirkung, welche Ozon auf Wasserstoffsuperoxyd ausübt, ist, wie oben bereits einmal angedeutet wurde, geringer, als man gewöhnlich annimmt. Wir haben einen Versuch angestellt, bei welchem wir dem durch Jodkaliumlösung desozonisirten electricisirten Sauerstoff, d. i. also sehr mit Sauerstoff verdünntem Wasserstoffsuperoxyd von Neuem Ozon beimischten, und das Gemisch dieser Gase durch ein 80 Cm. langes, mit Glassplittern gefülltes U-förmiges Rohr hindurchgehen ließen. Die Eigenschaft des Gases, mit Wasser Nebel zu bilden, ging dabei nicht verloren.

Eine eigenthümliche Erscheinung, die theils schon früher, theils von uns bei obigen Versuchen beobachtet wurde, ist ferner das Hindurchtreten des in dem desozonisirten Gasstrom enthaltenen Wasserstoffsuperoxyds durch Stoffe, welche Was-

serstoffsuperoxyd leicht zersetzen, wie Natriumamalgam, Zinknatrium, Mangansuperoxyd u. s. w. So haben wir u. A. bemerkt, daß die nebelbildende Eigenschaft unseres Gases noch nicht vollständig verloren ging, wenn dasselbe durch ein 30 Cm. langes Rohr, angefüllt mit Stücken von Natriumamalgam oder Zinknatrium, hindurchgeleitet wurde. Ja das Gas behielt seine Eigenschaften beim Durchgehen durch ein 65 Cm. langes Rohr, das Stücke von Braunstein, oder durch ein Rohr, welches Stücke Braunstein, befeuchtet mit concentrirter Chamäleonlösung enthielt. Alle diese Stoffe, namentlich Chamäleonlösung, zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd sehr rasch, und es hat im ersten Augenblick etwas Auffälliges, daß Wasserstoffsuperoxyd diese Stoffe ohne Zersetzung passiren soll. Allein es kommt vielfach vor, daß Gase zersetzende oder sie zurückhaltende Stoffe passiren, ohne von denselben zerstört oder zurückgehalten zu werden, und zwar besonders, wenn die Gase verdünnt sind. Wir erinnern in dieser Beziehung bloß an die Schwierigkeiten, die es bietet, einen Luftstrom vollkommen zu trocknen, oder demselben, wie dieß z. B. bei der Luftanalyse nothwendig ist, die Kohlensäure vollständig durch Aetzkali zu entziehen. Leitet man übrigens den desozonisirten Gasstrom durch noch längere Röhren mit Zinknatrium oder Natriumamalgam, so wird das Wasserstoffsuperoxyd schließlic doch vollständig zerstört. Daß bei hinreichender Berührung mit Braunstein, Bleisuperoxyd u. s. w. das angebliche Antozon, also das Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird, hat Meissner *) schon selbst beobachtet.

Verhältnißmäßig leicht wird das Wasserstoffsuperoxyd des desozonisirten Gasstroms beim Durchgang durch Trockenapparate zerstört. Schon beim Durchleiten unseres Antozon-

*) a. a. O. S. 50.

stromes durch ein etwa 15 Cm. langes Chlorcalciumröhrchen wurde sehr viel Wasserstoffsuperoxyd zurückgehalten, was man daran sah, daß das Gas nach Austritt aus dem Chlorcalciumrohr mit Wasser viel schwächere Nebel bildete, als vorher. Die nebelbildende Eigenschaft geht, wie oben erwähnt, aber ganz verloren beim Durchgang des Gases durch ein sehr langes Chlorcalciumrohr. Die Länge des Rohres richtet sich selbstverständlich stets nach der im Sauerstoffstrom enthaltenen Wasserstoffsuperoxydmenge. Ob man es hier nur mit einer Verdichtung oder mit einer Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds zu thun hat, bleibt einstweilen dahingestellt, obgleich es sehr wahrscheinlich ist, daß dabei eine Zersetzung desselben eintritt. Wir schlossen dies daraus, daß eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd schon Sauerstoff entwickelt, wenn man Chlorcalcium, Chlorkalium oder irgend ein anderes leicht lösliches Salz bis zur Sättigung der Lösung einträgt. Bekannt ist ferner, daß Wasserstoffsuperoxyd durch andere wasserentziehende Stoffe, wie z. B. concentrirte Schwefelsäure, ebenfalls zersetzt wird. Auch wasserfreie Phosphorsäure zersetzt, wie wir beobachtet haben, das Wasserstoffsuperoxyd.

Es ist nun weiter das angeblich aus *Baryumsuperoxyd* und *concentrirter Schwefelsäure* gebildete Antozon zu besprechen. Daß beim Eintragen von Baryumsuperoxyd in concentrirte Schwefelsäure s. g. activer Sauerstoff gebildet wird, hat schon Houzeau *) nachgewiesen. Dieser Chemiker hielt das Gas jedoch für ozonhaltigen Sauerstoff, und erst durch Schönbein kam er zur Annahme, daß in demselben kein Ozon, sondern nur s. g. Antozon enthalten sei. Das Gas sollte nach Schönbein **) einen dem Ozon ähnlichen

*) a. o. a. O.

**) Journ. für prakt. Chem. LXXXIII, 86.

Geruch besitzen, mit Wasser unter Entstehung der charakteristischen Nebel Wasserstoffsuperoxyd bilden, das Platin negativ polarisiren und, im Widerspruch zu Meissner's Angaben, der das Eintreten der Reaction auf die Gegenwart von Schwefelsäure bezieht, Jodkaliumstärkepapier bläuen. Das aus Baryumsuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte Gas besitzt in der That diese Eigenschaften, auch die, mit Wasser Nebel zu bilden; entgegen der Behauptung Weltzien's *) haben auch wir gefunden, daß Nebelbildung eintritt, sowie das Gas durch oder über Wasser geleitet wird. Doch die angegebenen Eigenschaften des aus Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure entwickelten Gases rühren nicht von *einem*, sondern von *zwei* Bestandtheilen in demselben her; es enthält nämlich sowohl Ozon, als auch das angebliche Antozon. Ersteres ist sofort zu erkennen am Geruch, ferner an der Bläuung der Jodkaliumstärke, die durch das s. g. Antozon des desozonisirten Sauerstoffs, wie Meissner richtig angiebt, nicht eintritt, an der Zersetzung, die es beim Durchgang durch ein kurzes Zinknatrium- oder Natriumamalgamrohr erleidet, sowie auch an der zerstörenden Wirkung auf Kork, Caoutchouc u. s. w. Das angebliche Antozon ist zu erkennen an der Eigenschaft des Gases, mit Wasser Nebel zu bilden, sowie daran, daß das Wasser, durch welches es längere Zeit hindurchgegangen ist, Wasserstoffsuperoxydreaction zeigt. Es theilt ferner die Eigenschaft des durch Jodkaliumlösung desozonisirten Gasstroms, durch nicht zu lange Röhren mit Zinknatrium oder Natriumamalgam hindurchzugehen, ohne seine nebelbildende Eigenschaft vollständig zu verlieren, aber in einem längeren Chlorcalciumrohr vollständig zurückzubleiben. Endlich haben wir auch bei diesem Gas die Möglichkeit der Verdichtung des in demselben ent-

*) Diese Annalen CXXXVIII, 162.

haltenen Antozons, d. h. des Wasserstoffsuperoxyds nachgewiesen, und zwar in derselben Weise, wie bei dem durch Jodkaliumlösung desozonisirten Gasstrome des electricisirten Sauerstoffs. Wir liefsen hierbei das Gas, welches durch sehr vorsichtiges Eintragen von fein gepulvertem Baryumsuperoxyd in eine zu $\frac{2}{3}$ mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Retorte erzeugt wurde, aus der Retorte (wegen des Ozongehalts mittelst Quecksilberverschlufs) zuerst durch ein Rohr treten, das mit durch concentrirte Schwefelsäure befeuchteten Glassplittern angefüllt war, um das mit übergerissene Baryumsuperoxyd zurückzuhalten. An dieses Rohr schlofs sich die Verdichtungsvorrichtung an. Sie bestand ebenfalls aus vier mit einander in Verbindung stehenden U-förmigen Glasröhren, die durch Kältemischungen auf -20° C. abgekühlt waren. In diesen Röhren blieb der mit Wasser Nebel bildende Bestandtheil des Gases vollständig zurück. Der Inhalt der ersten Röhre, mit Wasser ausgespült, zeigte mit Eisenvitriol und Jodkaliumstärke Wasserstoffsuperoxydreaction, ein Beweis, dafs auch das s. g. Antozon, aus Baryumsuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt, weiter nichts als Wasserstoffsuperoxyd ist.

Aufser Wasserstoffsuperoxyd enthält aber dieses Gas, wie schon oben erwähnt, immer Ozon. Dieses Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon neben einander hat nichts Auffallendes mehr, seit nachgewiesen ist (S. 229), dafs das Ozon nur langsam auf Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, dafs ein die beiden Stoffe führender Gasstrom durch lange Röhren geleitet werden kann, ohne dafs das Wasserstoffsuperoxyd vollständig zerstört wird. Doch auch hier findet eine Einwirkung des Ozons auf das Wasserstoffsuperoxyd statt; es beweist dies die Beobachtung Meissner's *), wo-

*) a. a. O. S. 113.

nach die mittelst des s. g. Antozons aus Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure gebildeten Nebel rascher verschwinden, als die aus dem desozonisirten Sauerstoff mit Wasser erhaltenen.

Dafs übrigens Meissner den ganzen Vorgang bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd nicht sehr aufmerksam verfolgt hat, geht aus folgender Aeußerung desselben hervor. Meissner sagt in der öfters citirten Schrift S. 113 u. 114: „Zwischen dem aus Baryumsuperoxyd entwickelten Antozon und dem durch Electrisiren des Sauerstoffs dargestellten Antozon scheint, wie bereits hervorgehoben wurde, die auffallende Verschiedenheit stattzufinden, dafs jenes nach Schönbein an und für sich das Jodkalium zersetzt, wie das Ozon, während das durch Electrisiren dargestellte sich gerade dadurch vom Ozon trennen läßt, dafs man den electrisirten Luftstrom durch Jodkaliumlösung leitet, welche das Ozon absorbirt, das Antozon aber durchläßt.“ Hierauf läßt er dann eine Erklärung dieser auffallenden Verschiedenheit der beiden Antozone folgen. Es beweist diese Stelle, dafs Meissner die Anwesenheit des Ozons in dem aus Baryumsuperoxyd entwickelten Gas vollständig entgangen ist, obgleich die Eigenschaften desselben in unverkennbarer Weise hervortreten.

Der ganze Vorgang bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd läßt sich in folgender Weise erklären. Bei der Zersetzung des Baryumsuperoxyds wird Sauerstoff frei, der sich nicht wie bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure im statu nascendi sofort vollständig mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbinden kann, sondern zum Theil Ozonmolecule bildet. Ein Theil der Sauerstoffatome bildet aber doch noch Wasserstoffsuperoxyd, wozu sowohl die Schwefelsäure, welche schwefelsauren Baryt bildet, als auch das gewöhnlich angewandte Baryumsuperoxydhydrat das nöthige Wasser liefert. Nicht unwahr-

scheinlich ist es, daß das gebildete Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure wieder zu Ozonbildung Veranlassung giebt; denn es hat A. Riche *) gezeigt, daß der Sauerstoff, der bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch concentrirte Schwefelsäure frei wird, ozonhaltig ist. Endlich können aber auch noch die Ozonmolecule auf Baryumsuperoxyd sowie auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, daraus Sauerstoff frei machen, der wieder Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiren kann.

Schließlich noch einige Worte über die *Ozonide* und *Antozonide*, welche von Schönbein und nach ihm von vielen anderen Chemikern als in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedene Sauerstoffverbindungen angesehen wurden. Die *Ozonide*, das sind die Superoxyde des Silbers, Blei's, Kobalts, Nickels, Mangans, die Chromsäure, Uebermangansäure, unterchlorige Säure u. s. w. sollten bei Abscheidung ihres Sauerstoffs Ozon, die *Antozonide* : Wasserstoffsuperoxyd, die Superoxyde des Kaliums, Baryums, Strontiums, Calciums u. s. w. dagegen Antozon liefern, und umgekehrt sollten aus Ozon die *Ozonide*, aus Antozon die *Antozonide* entstehen, so daß demgemäß der gesammte Sauerstoff oder ein Theil desselben in den *Ozoniden* wie das Ozon negativ, in den *Antozoniden* wie das Antozon positiv electricisch wäre. Gäbe man auch einmal die Möglichkeit zweier in ihren Eigenschaften von dem gewöhnlichen Sauerstoff verschiedener Modificationen des letzteren zu, so wäre doch nicht einzusehen, wie diese Modificationen ihre durch die verschiedene Verdichtung u. s. w. bedingten Eigenthümlichkeiten auf die Verbindungen, welche sie bilden, übertragen sollten, da nach den Erscheinungen, die bei den verschiedensten chemischen Metamorphosen auftreten, unbedingt angenommen werden

*) Bull. soc. chim. 11. Mai 1860.

mufs, dafs die Molecule der Elemente, sobald sie in Reaction treten, zunächst in ihre Atome zerfallen und erst diese letzteren in Verbindungen treten.

Nun haben die Unterschiede, welche Schönbein den beiden Gruppen von Sauerstoffverbindungen beilegt, allerdings etwas sehr Auffallendes. Es sollen ja bekanntlich die Ozonide mit Salzsäure Chlor entwickeln, die Antozonide dagegen nicht. Dieser Unterschied läfst sich jedoch nicht mehr festhalten. Zunächst haben bereits Brodie *) und Weltzien **) nachgewiesen, dafs Salzsäure unter Umständen mit Baryum-superoxyd ebenfalls Chlor entwickelt, und weiter haben auch wir die Beobachtung gemacht, dafs concentrirtes Wasserstoff-superoxyd beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure Chlor entwickelt, welches am Geruch und an der Bläuung der Jodkaliumstärke durch das entwickelte Gas zu erkennen ist.

Nach den Schönbein'schen Angaben sollen ferner weder Ozonide auf Ozonide, noch Antozonide auf Antozonide, sondern vielmehr nur Ozonide auf Antozonide und umgekehrt unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs einwirken. Auch dieser Satz ist absolut haltlos. Balard hat schon vor langer Zeit beobachtet, dafs unterchlorige Säure mit Bleisuperoxyd gewöhnlichen Sauerstoff bildet, und ebenso ist es bekannt, dafs, wenn Wasserstoffsuperoxyd und Baryum-superoxyd aufeinander einwirken, Sauerstoffgas entwickelt wird. Unterchlorige Säure und Bleisuperoxyd sind aber zwei sogenannte Ozonide, Wasserstoffsuperoxyd und Baryum-superoxyd zwei Antozonide.

Was endlich noch die Behauptung betrifft, dafs die Ozonide mit Schwefelsäure Ozon, die Antozonide sogenanntes Antozon d. h. Wasserstoffsuperoxyd entwickelten: so beruht

*) Proceed. of the Royal Soc. T. XI, 442.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 163.

auch diese Annahme auf unvollständiger Berücksichtigung der bekannten Thatsache, daß alle Superoxyde ohne Ausnahme mit Schwefelsäure unter Umständen ozonhaltigen Sauerstoff liefern können.

Halle a. d. S., Februar 1870.

Im Begriff, diesen Aufsatz abzusenden, kommt uns die neueste Schrift Meissner's : „Neue Untersuchungen über den electrischen Sauerstoff, Göttingen 1869“ zu Gesicht, auf welche einzugehen uns jedoch nicht mehr möglich war. Nach flüchtigem Durchlesen zu urtheilen, scheint uns übrigens dieselbe weder auf die von mehreren Seiten erhobenen Einwände einzugehen, noch auch wesentlich neue Beweise für die Existenz des Antozons beizubringen.

Zur Constitution des Arbutins;

von *Hugo Schiff*.

Das Arbutin, welches bekanntlich im Jahre 1852 von Kawalier (diese Annalen LXXXIV, 356) aus den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) dargestellt wurde, spaltet sich unter dem Einfluß des Emulsins oder kochender verdünnter Schwefelsäure in Glycose und eine andere Substanz, welche zuerst von Kawalier als *Arctuvín* bezeichnet, später aber von A. Strecker (diese Annalen CVII, 228) als *Hydrochinon* erkannt worden ist. Im Verfolge dieser Untersuchung studirte Strecker (diese Annalen CXVIII, 292) auch das Verhalten des Arbutins zu Salpetersäure; er erhielt dabei *Dinitroarbutin*, welches sich beim Kochen mit ver-