

krystallinische Masse. Diese Verbindungen sind noch nicht analysirt, sie werden höchstwahrscheinlich eine dem Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid analoge Zusammensetzung $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$, $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{Br}_2$, $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{O}$ besitzen. Mit Salpetersäure erhält man eine klare Lösung in der sich keine Phosphorsäure nachweisen lässt. Es wird also eine der von A. W. Hofmann beschriebenen Säure $\text{C H}_3 \text{P O (OH)}_2$ analoge Benzolverbindung entstehen.

Wie man sieht, eröffnet das Phosphenylchlorid die Aussicht auf eine neue Reihe interessanter aromatischer Derivate. Ich werde zunächst die beiden Chloratome durch Wasserstoff und durch Sauerstoff zu ersetzen suchen, um so zum Phosphanilin und zu $\text{P O}_2 \text{C}_6 \text{H}_5$ zu gelangen. Auch gedenke ich die homologen Verbindungen des Toluols und Xylols, welche viele Isomere voraussehen lassen, zu untersuchen oder untersuchen zu lassen. Ebenso werde ich die Einwirkung der Paraffine CH_4 , $\text{C}_2 \text{H}_6$ auf Phosphorchlorür studiren.

Karlsruhe, 8. Mai 1873.

174. C. Rammelsberg: Ueber das Verhalten des Ozons zum Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Mai).

Schönbein sowohl wie Maignac, Andrews u. A. behaupten, Ozon sei unlöslich in Wasser, während Soret, Meissner, Houzeau, das Gegentheil versichern. Die Versuche von Carius¹⁾ beweisen, dass das bei niederer Temperatur (0.5 bis 5⁰) electrolytisch entwickelte ozonreiche Sauerstoffgas mit Wasser eine Flüssigkeit bildet, welche die Reactionen des Ozons zeigt, und etwa 1 Volumprocent desselben enthält.

In einem Briefe d. d. Marburg d. 5. April, schreibt mir Hr. Prof. Carius:

„Dass Ozon von Wasser bei niederer Temperatur in nicht erheblicher Menge absorbiert wird, halte ich für eine durch meine Versuche völlig nachgewiesene Thatsache, denn bei diesen Versuchen ist sicher (neben Sauerstoff) reines Ozon mit reinem Wasser in Berührung gebracht und die Anwesenheit desselben in der Absorptionsflüssigkeit und die Abwesenheit von zu Täuschungen führenden Körpern sicher nachgewiesen durch die Reactionen, welche wir jetzt als entscheidend betrachten.“

Auch Engler und Nasse haben sich von der Löslichkeit des Ozons überzeugt.

Die Richtigkeit dieser Thatsachen vollkommen anerkennend, habe

¹⁾ Berichte 1872, S. 520.

ich dennoch geglaubt, dass es von Interesse sei, zu prüfen, ob ozonhaltiger Sauerstoff oder ozonhaltige Luft bei gewöhnlicher Temperatur beim Durchleiten durch Wasser eine Flüssigkeit liefern könne, welche die Reactionen des Ozons zeigt und als Ozonwasser bezeichnet werden kann.

1) Mit Hülfe einer Siemens'schen Röhre und eines Ruhmkorff'schen Apparats wurde reines Sauerstoffgas oder auch Luft ozonisirt und durch Wasser geleitet. Das aus dem Apparat austretende Gas zeigte den Geruch und alle Reactionen des Ozons in hohem Grade, das Wasser jedoch zeigte keine Reaction.

2) Atmosphärische Luft wurde über Phosphor geleitet, welcher theilweise von Wasser bedeckt war, und trat dann in Wasser. Obgleich auch hier stark ozonisirte Luft aus dem Apparat entwich, reagirte das Wasser doch nur höchst schwach auf Jodkalium und Stärkekleister, gar nicht auf Indigo und Thalliumsalz. Die Anwendung von Sauerstoffgas an Stelle von Luft lieferte dasselbe Resultat, die Entzündung des Phosphors unterbrach jedoch den Versuch sehr bald.

3) Sauerstoffgas wurde durch einen Apparat geleitet, in welchem Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure in Berührung trat. Geruch und Reactionen des austretenden Gases deuteten auf starken Ozongehalt, vorgeschlagenes Wasser jedoch liess einen solchen nicht erkennen.

4) Krystallisirtes übermangansaures Kali wurde in gleicher Weise in Schwefelsäure gebracht. Vorgeschlagenes Wasser gab mit Jodkalium, Indigo, Guajaktinctur die bekannten Reactionen, das Wasser hatte zugleich einen chlorähnlichen Geruch und in der That zeigte Silbersalz die Gegenwart von Chlor an. Die Ursache ist ein Gehalt des Salzes an überchlorsaurem Kali und da es bei der Analyse nur 27.3 pCt. Mangan gab (statt 34.8), so würde dies auf $21.6 \text{ KClO}_4 = 5.5 \text{ Chlor}$ deuten.

Als der Versuch mit fast chlorfreiem Salz wiederholt wurde, blieben alle jene Erscheinungen aus, ein Geruch war kaum zu bemerken, und die Reaction auf Jodstärke war so schwach, dass sie offenbar von der Spur Chlor im Salze herrührte.

Hiernach dürften die Angaben von Schönbein und Böttger über die Ozonbildung aus KMnO_4 zu berichtigen sein.

Hr Prof. Carius, dem ich diese Resultate mittheilte, erwiderte darauf:

„Ich habe gefunden und angegeben, dass der Nachweis des Ozons nur mit ozonreichen Gasgemengen gelingt und zweifle nicht, dass hierin vorzüglich der Umstand beruht, dass die Absorbirbarkeit des Ozons bisher übersehen wurde. Wie ich dann weiter andeutete, erklärt sich diese Schwierigkeit daraus, dass bei einem ozonarmen Gasgemenge der partielle Druck des Ozongases ein sehr kleiner ist

und in Folge davon die Absorptionsgrösse für die herrschende Temperatur so klein wird, dass der absorbirte Antheil nicht mehr nachweisbar ist. Nur so kann ich mir auch Ihren Befund, an dessen Richtigkeit ich durchaus nicht zweifle, erklären. In wie weit diese That- sachen meinen Befund über das technisch dargestellte Ozonwasser von Krebs, Kroll und Cp. beeinflussen, kann ich zunächst noch nicht beurtheilen, besonders auch deshalb, weil mir die Darstellung desselben nicht bekannt ist. Ich habe Hrn. Dr. Lender, welcher mir das Ozonwasser übersandte, besonders darauf aufmerksam gemacht, dass es vor allem erforderlich sei, das zu verwendende Ozon frei von anderen Beimengungen (also am besten elektrolytisch oder aus reinem Sauerstoff durch elektrische Entladung dargestellt) anzuwenden, und wurde zu dieser Warnung nochmals veranlasst, als ich in einer Probe des Ozonwassers Spuren Salzsäure fand. Dass aber in den mir zugestellten Proben Ozonwasser reichlich Ozon absorbirt enthalten war, daran habe ich bisher nicht zweifeln zu dürfen geglaubt.“

Ich habe Proben von „concentrirtem Ozonwasser“ von Krebs, Kroll und Cp. untersucht. Von schwachem Geruch, zeigte dies Wasser die Ozonreaktionen, jedoch nicht sonderlich intensiv, überdies gab das Wasser aller Flaschen mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber. Der Inhalt einer derselben = 321.9 Grm., lieferte 0.021 Ag Cl, was einem Chlorgehalt von 0.016 in 1000 Th. Wasser entspricht.

Leitet man einen Luftstrom durch Chlorkalklösung und dann durch Wasser, so nimmt dasselbe eine geringe Menge unterchloriger Säuren auf, und zeigt gegen Reagentien genau dasselbe Verhalten, wie das untersuchte Ozonwasser.

Wie ich nachträglich sehe, ist das Ozonwasser kürzlich von Dr. Behrens und Dr. Jacobsen untersucht worden¹⁾, und wird von Denselben geradezu für eine verdünnte Auflösung von unterchloriger Säure erklärt.

175. A. Henninger: Ueber die Hydrate einbasischer Säuren.

Erwiderung an Herrn A. Geuther.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Hr. Geuther hat in der vorletzten Nummer dieser Berichte die Priorität für die Theorie der Hydrate der einbasischen Fettsäuren, welche Hr. Grimaux vor kurzem entwickelt hat, reclamirt und be-

¹⁾ Vierteljahresschrift f. pr. Pharmacie von Wittstein 22, 230 (1873).