

2) Aus diesem Benzyläthoxychlorid entsteht beim Eintragen in ganz starke Salpetersäure sehr leicht Nitrobenzoësäureäther $C_6H_5 \cdot NO_2 \cdot H \cdot COOC_2H_5$ neben einem Oel, vielleicht eine isomere Verbindung. Der Aether bildet derbe, grosse Krystalle, die bei 44^0 schmelzen. Kalilauge scheidet aus denselben bei 142^0 schmelzende Metanitrobenzoësäure ab.

Derselbe Aether konnte leicht aus dem Aethyläther der Benzoësäure auf gleiche Art gebildet werden.

Göttingen, den 18. Juni 1873.

230. L. Carius: Ueber Absorption von Ozon in Wasser.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 22. Juni.)

In einer frühern Mittheilung ¹⁾ habe ich bewiesen, dass entgegen der Angabe der meisten Chemiker ²⁾ das Ozon ohne Veränderung in nicht unerheblicher Menge vom Wasser absorbiert wird. Zugleich habe ich bemerkt, dass, weil das Ozon immer nur mit viel Sauerstoff gemischt und auch dieses Gemenge nicht längere Zeit hindurch von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, es gegenwärtig fast unmöglich erscheint, die Absorptionsgrösse des Ozons zu bestimmen, und mich aus diesem Grunde auf Feststellung der genannten Thatsache beschränkt. Eine Mittheilung von Rammelsberg ³⁾ veranlasst mich indessen, meine Versuche vollständiger zu veröffentlichen.

Da die Darstellung des Ozons auf chemischem Wege für einigermassen exacte Versuche hier fast ausgeschlossen ist, so habe ich dasselbe ausser durch Electrolyse durch electriche Entladung dargestellt, wobei ich mich im Wesentlichen der vortrefflichen Methode von Houzeau, durch sogen. dunkle Electrification ⁴⁾, bedient habe; dieselbe gestattet nicht allein unter Anwendung von reinem Sauerstoff ein sehr ozonreiches Gasgemenge zu erhalten, sondern es ist auch bei Luft die Menge der gebildeten salpetrigen Säure kleiner als bei sichtbarem Ueberschlagen der Funken; und diese Bildung findet nach Houzeau's und meinen eigenen Versuchen gar nicht mehr statt, wenn der Sauerstoff mit etwas Luft (nach Houzeau 6.7 pCt. N) verunreinigt war.

¹⁾ Diese Berichte V, S. 520.

²⁾ Nur Soret hat bestimmt angedeutet, dass Ozon im Wasser absorbierbar sei; die mir wohl bekannt gewesene Angabe darüber von Meissner bezieht sich auf nicht sicher reines Ozon, weshalb sie hier nicht in Betracht kam; Rammelsberg erwähnt auch Houzeau, von dem mir indessen eine Angabe über Absorbirbarkeit auch jetzt noch nicht bekannt ist.

³⁾ Diese Berichte VI, S. 603.

⁴⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4. série, t. XXII, p. 150.

Das bei meinen Versuchen verwandte Sauerstoffgas enthielt nur die durch das Auffangen desselben über Wasser unvermeidliche Beimengung von Stickstoff (höchstens etwa 1.2 pCt.). Selbstverständlich wurde auf Reinheit des Sauerstoffs, sowie des als Absorptionsflüssigkeit dienenden Wassers sorgfältigst geachtet und vor dem Beginn jedes Versuches durch längeres Durchleiten von Sauerstoff durch den fertig zusammengestellten Apparat aus diesem und der Absorptionsflüssigkeit die Luft ausgetrieben, und alsdann erst der Gasstrom passend verlangsamt und der Inductionsapparat in Thätigkeit gesetzt. Ich wandte bei allen Versuchen einen Inductionsapparat mit Platin-Unterbrecher an, der bei vier Bunsen'schen Elementen etwa 0.^m01 lange Funken und dann ein Gasgemenge mit bis zu 3.0 Vol. pCt. Ozon gab; durch Anwendung von nur 3 oder 2 Bunsen'schen Elementen wurde der Gehalt des Gasgemenges regulirt.

Leitet man ein Gas durch eine Flüssigkeit, so entweicht bekanntlich besonders bei nicht sehr hohem Absorptionscoefficienten von vorn herein viel Gas unabsorbirt, und es bedarf eines langen Durchleitens zur Beendigung der Absorption. Im vorliegenden Falle musste die Dauer des Einleitens noch grösser sein, da der Gasstrom stets nur sehr langsam, 1500 CC. in 1 Stunde etwa, sein konnte. Bei dieser Schnelligkeit des Durchleitens war die Sättigung von etwa 80 CC. Flüssigkeit in 3—4 Stunden beendet, was durch einen zweiten Versuch von 4—5 Stunden Dauer bei sonst nahe gleichen Umständen geprüft wurde. Indessen liegt in der möglicherweise noch nicht beendigten Sättigung die grösste Fehlerquelle meiner Versuche, besonders da es schwer ist, den genannten Inductionsapparat auch nur diese Zeiten sicher ohne alle Unterbrechung thätig zu erhalten.

Die Absorption wurde in denselben Cylindern und die Bestimmung des Ozongehaltes des Produktes durch Bunsen'sche Jodtitrirung in derselben Weise ausgeführt, wie ich sie früher schon beschrieben habe. Unmittelbar nach Beendigung jeder dieser Bestimmungen und während der Entwicklungsapparat ununterbrochen thätig war, wurde von dem Gase aufgefangen und darin in derselben Weise, wie früher angegeben, das Ozon durch Jodtitrirung bestimmt.

Die Hauptfehlerquellen der Versuche liegen in der Unmöglichkeit, den Gasstrom von constanter Zusammensetzung zu erhalten und die Sättigung der Absorption mit Sicherheit zu erreichen; die letztere wird denn auch wohl bedingen, dass ich die Absorptionsgrösse des Ozons wahrscheinlich noch zu niedrig gefunden habe.

Als Beispiele führe ich hier drei Versuchs-Resultate mit ozonhaltigem Sauerstoff von dem beigesetzten verschiedenen Gehalte an Ozon an:

Ozon in 100 CC. Gasmenge:	100 CC. Flüssigkeit enthalten (neben Sauerstoff) absorbirtes Ozon:	bei:
1) 2.282 CC.	1.346 CC. von 0° und 0 ^m .76	1—2 ^o .5 und 0 ^m .7398 Druck
2) 1.472 „	0.910 „ „ „	1—2 ^o .5 „ 0 ^m .7400 „
3) 1.149 „	0.748 „ „ „	1—2 ^o .5 „ 0 ^m .7395 „

Wie erwähnt können diese Zahlen nicht mit Sicherheit als die wirkliche Absorptionsgrösse des Ozons betrachtet werden, sondern geben diese nur annäherungsweise. Macht man die Annahme, dass sie genau richtig seien, so lässt sich unter der weitern Voraussetzung, dass das Ozon bei der Absorption sich gemäss dem von Bunsen scharf begründeten Gesetz verhielte, nach den von Bunsen ¹⁾ gegebenen Formeln leicht die Absorptionsgrösse für andere Druckkräfte berechnen. Der Druck, unter dem die Absorption eines der Bestandtheile eines Gemenges zweier Gase erfolgt, der partiäre Druck desselben, ist $\frac{v}{v+w} \cdot P$, wo v das Vol. des Ozons, w das des Sauerstoffs in 100 Vol. Gemenge und P den Barometerstand bedeutet; ist ferner a die beobachtete Absorptionsgrösse und a' die gesuchte bei dem neuen Druck $\frac{v'}{v'+w'} \cdot P'$, so ist

$$a' = \frac{a \cdot \frac{v'}{v'+w'} \cdot P'}{\frac{v}{v+w} \cdot P}$$

Man erhält so aus der in Versuch 2 gefundenen Absorptionsgrösse als solche für Versuch 1 und 3:

	Berechnet.	Gefunden.
1)	1.410	1.346
2)	0.709	0.748

Der Absorptionscoefficient α eines Gases ist nach Bunsen die vom Flüssigkeitsvol. 1 bei 0^m.760 Druck absorbirte Gasmenge; derselbe ist daher:

$$\alpha = \frac{a \cdot 0.760}{h \cdot P \cdot \frac{v}{v+w}}$$

wo a die vom Vol. h absorbirte Gasmenge bedeutet. Nach Versuch 2 findet man so den Absorptionscoefficienten des Ozons für die Temperatur 1—2^o.5 zu:

$$\alpha = 0.635.$$

¹⁾ Gasometrische Methoden S. 137 u. f.

Diese Zahl kann aber aus genannten Gründen nur eine ungefähre Annäherung sein und ist wahrscheinlich zu niedrig.

Es liess sich ohne Weiteres erwarten, dass die Absorptionsgrösse des Ozons mit steigender Temperatur rasch abnimmt, ähnlich wie bei den meisten andern Gasen, nach meinen Versuchen aber auch, dass sie bei mittleren Temperaturen noch sehr wahrnehmbar sein würde. Ich habe, um jeden Zweifel zu lösen, einen Versuch in der oben genannten Weise angestellt und gefunden:

Ozon in 100 CC. Gasgemenge:	100 CC. Flüssigkeit enthalten absorbirtes Ozon:	bei:
1.694 CC.	0.611 CC. von 0° und 0 ^m .76	16 ^o .5 und 0 ^m .7358 Druck.

Einige Versuche zeigten, dass, wie zu erwarten, auch unter Anwendung von ozonhaltiger Luft eine reichlich ozonhaltige Absorption erhalten wird; eine solche enthält aber stets Spuren von Salpetersäure und röthet Lacmuspapier vor der Entfärbung schwach. Dagegen konnte darin keine salpetrige Säure aufgefunden werden, welche unter dem Einfluss der electricischen Entladung gebildet, beim Zusammenreffen mit Wasser also durch das Ozon wohl rasch zu Salpetersäure oxydirt wird. Auch Wasserstoffsperoxyd konnte ich in einer solchen, 0.4 pCt. Ozon haltenden Flüssigkeit auch nach mehrtägigem Stehen nicht nachweisen.

Die Thatsache der Absorbirbarkeit des Ozons wird ohne Zweifel auch für die grosse Natur von Wichtigkeit sein, und gewiss wird das Regenwasser Ozon aus der Luft absorbiren; dass man aber selbst bei sehr ozonreicher Luft das Ozon im Regenwasser je nachweisen kann, möchte ich fast bezweifeln, da der partiare Druck des Ozons in der Atmosphäre ein so minimaler ist. Sollte endlich eine Absorption von Ozon in Wasser für etwaige praktische Zwecke erfordert werden, so zeigen meine Versuche, dass und wie dieselbe sicher rein dargestellt werden kann ¹⁾. Ich bemerke noch, dass die Anwendung eines Systems von Absorptionsflaschen und eines etwas erhöhten Druckes dabei unbedingt vortheilhaft sein werden.

¹⁾ Dass das von mir vor etwa Jahresfrist geprüfte käufliche sog. Ozonwasser keine irgend erheblichen Mengen Chlor, unterchlorige oder chlorige Säure enthielt, folgt wohl sicher daraus, dass darin untergetauchtes Blattsilber nicht verändert wurde und keine erkennbar saure Reaction vorhanden war (mit Ausnahme eines von mir auch gerügten Falles); auch gab salpetersaures Silber nur ein ganz unerhebliches Opalisiren der Flüssigkeit, so dass ich, da sich zugleich geringe Spuren von Calcium, Natrium und Schwefelsäure vorfanden, dasselbe aus einer zufälligen unwesentlichen Verunreinigung erklären konnte. Aber allerdings habe ich sogen. Ozonwasser nur jenes eine Mal geprüft, alles Andere ist mir völlig unbekannt geblieben.