

einer Kältemischung, und der durch Abpressen zwischen Fliesspapier von anhängenden kleinen Mengen flüssiger Beimengungen befreite Kohlenwasserstoff schmolz nach erneuter Destillation und Krystallisation bei 26° , sein Siedepunkt lag bei 263° , er hatte den angenehmen Geruch nach Orangen, der dem Diphenylmethan eigen ist, und lieferte bei der Oxydation Benzophenon. Ich schätze die Menge des Diphenylmethans, das bei dieser Reaction sich bildet, auf mehr als 90 pCt. der ganzen Ausbeute. Dass neben Diphenylmethan noch zwei andere Kohlenwasserstoffe, nämlich Tetraphenyläthylen und ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ entsteht, habe ich schon in der vorläufigen Mittheilung angegeben.

Es bleibt mir noch zu erwähnen, dass ich mit Diphenylmethan, nach Zincke's Reaction dargestellt, und mit solchem aus Benzophenon vergleichende Versuche angestellt habe, die deren Identität auf das Unzweifelhafteste erweisen. Von diesen Versuchen will ich nur erwähnen, dass ich aus nach beiden Methoden dargestellten Proben von Diphenylmethan die Diphenylmethandisulfosäure gebildet und aus deren Kaliumsalz durch Schmelzen mit Kalihydrat einen sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol und Aether prachtvoll krystallisirenden Körper erhalten habe, vermuthlich $(C_6H_4OH):CH_2$. Ich werde demnächst Gelegenheit nehmen, über diesen Körper zu berichten.

Tübingen, 29. October 1874.

425. L. Carius: Oxydation des Ammoniaks durch Ozon.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

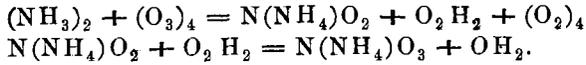
Bei Untersuchung des Verhaltens von Ozon gegen Wasser und Stickstoff ¹⁾ fand ich, dass die bisher angenommenen Bildungsweisen von Untersalpetersäure, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd aus jenen Körpern nicht statthaben. In Folge dieses negativen Resultates war das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxydes in der Natur ohne Erklärung. Da ich aber auch die bisher angenommene Bildung von salpetrigsaurem Ammonium durch Verdampfen von Wasser in Luft als nicht stattfindend nachgewiesen hatte ²⁾, so erschienen die thatsächlich erwiesenen Bildungsweisen von salpetriger und Salpetersäure wohl nicht ausreichend, um das Vorkommen derselben in der Natur zu erklären. Ich fand dann bei Untersuchung der Oxydation des Ammoniaks durch Ozon ³⁾, dass die Angabe von Baumert (Pogg.

¹⁾ Liebig's Annalen Bd. 174, 1.

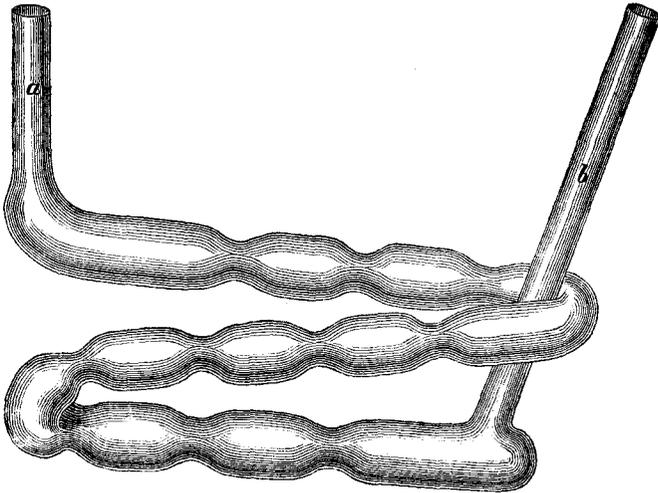
²⁾ Liebig's Annalen Bd. 174, 41.

³⁾ Liebig's Annalen Bd. 174, 49.

Ann. 89, 38), die beim Zusammentreffen der Gase auftretenden Nebel enthielten salpetersaures Ammonium, allerdings völlig richtig sei, dass aber auch salpetrigsaures Ammonium und Wasserstoff-superoxyd bei der Reaction entstehen. Ich hielt für den wahrscheinlichsten Vorgang sogar, dass die Salpetersäure erst secundär entstehe, also nach den beiden Gleichungen:



(Eine directe Bildung von Salpetersäure ist natürlich auch möglich.) In dieser Reaction liegt nun aber wahrscheinlich die hauptsächlichste Quelle des Vorkommens von salpetriger Säure und Salpetersäure in der Natur, und die einzige Ursache des Vorkommens von Wasserstoff-superoxyd. Durch den genannten Zusammenhang stellt sich denn natürlich die Oxydation des Ammoniaks durch Ozon als eine der wichtigsten chemischen Erscheinungen der Natur dar, und aus diesem Grunde wünschte ich sehr, die Reaction so rasch und leicht ausfüh-



bar zu machen, dass sie durch einen Vorlesungsversuch veranschaulicht werden könnte. Leider habe ich dieses Ziel noch nicht sonderlich erreicht, hoffe aber doch die Wiederholung des Versuches erleichtern zu können. Man kann drei Wege einschlagen:

1) In grosse Glaszylinder, die durch Einströmen mit möglichst ozonreichem, elektrolytischem ¹⁾ Sauerstoff gefüllt sind, wird etwas Am-

¹⁾ Zu allen Versuchen derart ist nur elektrolytisches Gas brauchbar; zu seiner Darstellung wendet man eine sehr kräftige Batterie, 12—16 grosse Bunsen'sche Elemente und die von mir beschriebene Zersetzungszelle (Liebig's Ann. 174, 7) mit der kupferhaltigen Füllung (ibid. S. 35) in Eis gekühlt an.

moniakflüssigkeit gebracht (auf 2—3 Liter Gas etwa 1 Cbc.), der Cylinder verschlossen und nach Verschwinden der dicken Nebel das Produkt durch Ausspülen mit wenig Wasser gewonnen. Die Reaction findet sehr energisch statt, und höchst wahrscheinlich in Folge davon ist salpetersaures Ammonium gewöhnlich allein leicht nachzuweisen, salpetrigsaures Ammonium und Wasserstoffsperoxyd meist nur schwach und gemeinsam. Der Versuch ist die beste Form, um die Reaction zu zeigen, nicht aber deren Produkte.

2) Man leitet möglichst reichhaltiges elektrolytisches Gas in sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit ($0.03 \text{ NH}_3 : 50 \text{ Wasser}$). Leider ist dieser Versuch ungemein zeitraubend und kostbar, da eine Batterie von 12—16 Bunsen'schen Elementen 20—30 Stunden thätig sein muss, um die Oxydation soweit zu führen, wie sie am zweckmässigsten ist, nämlich bis die Flüssigkeit noch sehr schwach alkalisch reagirt. Da der Grund dieser langen Dauer zum Theil in dem grossen Verlust an Ozon beruht, welches in Menge unabsorbirt entweicht, so habe ich früher enge Cylinder mit noch engerem langen Halse als Absorptionsgefässe verwandt und dieselben in Eis abgekühlt. Noch besser habe ich später den Zweck erreicht durch Anwendung eigenthümlicher Absorptionsröhren, die ich um so mehr hier beschreiben will, weil mit Hülfe derselben verhältnissmässig sehr rasch eine Absorption eines wenig absorbirbaren oder mit viel anderem Gase gemengten Gases herzustellen ist. Ein $0^{\text{m}}.6$ langes und $0^{\text{m}}.015$ weites, nicht zu dickwandiges Rohr ist vielfach zur Weite von $0^{\text{m}}.005$ verengt, an das zugeschmolzene untere Ende schwach geneigt eine $0^{\text{m}}.005$ weite Röhre angelöthet, und das Hauptrohr zum Zweck bequemer Abkühlung spiralig (möglichst gleichmässig) gebogen; beistehende Figur zeigt das Rohr, dessen oberes verengtes Ende *a* beim Versuche unvollkommen verschlossen wird. Man steckt das Gasleitungsrohr in das schwach geneigte Rohr *b* bis auf den Boden, wobei ein weiterer Verschluss überflüssig ist. Die Gasblasen durchstreichen langsam die mit Flüssigkeit gefüllten zahlreichen Abschnitte, und die Absorption wird dadurch so beschleunigt, dass man z. B. unter Anwendung des genannten elektrolytischen Entwicklungsapparates in 20 Minuten 50 CC. eines Ozonwassers von 0.3—0.5 Vol. pCt. Gehalt darstellen kann, wozu sonst mehr als $1\frac{1}{2}$ Stunden erfordert werden.

Diese Form des Versuches ist die beste, um die Bildung von salpetriger Säure und Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen; ich habe bisher noch keinen Versuch durchgeführt, bei dem dies nicht gelungen wäre. Leider habe ich aber gefunden, dass die Menge der beiden Körper auch bei sorgfältigem Verfahren schwankt, so dass ich sowohl recht intensive, als auch sehr schwache Reactionen erhielt. Der Grund hiervon liegt offenbar in der Möglichkeit des Stattfindens so vieler Reactionen neben einander, wobei das Beständigbleiben der ge-

suchten beiden Körper an enge Bedingungen geknüpft ist. Da Ozon salpetrige Säure rasch oxydirt und Wasserstoffsperoxyd schnell zersetzt, so wird durch das Ozon selbst wieder eine Verminderung derselben bewirkt werden können. Letzteres muss aber besonders geschehen, wenn kein oder zu wenig Ammoniak mehr vorhanden ist, wo denn auch noch die Einwirkung der freien salpetrigen Säure auf Wasserstoffsperoxyd beide rasch vermindert. In der That habe ich mich mehrfach überzeugt, dass, sobald der Flüssigkeit bis zur schwach sauren Reaction Ozon zugeleitet war, sie dann nur noch Salpetersäure enthielt.

3) Seit ich mit Hilfe des oben beschriebenen Absorptionsrohres so leicht ein reichhaltiges Ozonwasser darstellte, habe ich mich überzeugt, dass man letzteres zur Nachweisung der Bildung von salpetriger Säure und Wasserstoffsperoxyd benutzen kann. Versetzt man Ozonwasser mit Ammoniak, so wird, wie es scheint fast sofort, das Ozon verändert; man erhält auf nachträglichen Zusatz von Säure eine ganz geruchlose Flüssigkeit, welche auch mit Jodkalium und Stärke entweder keine oder nur sehr schwache Bläuung liefert. Die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit enthält salpetrige Säure und Wasserstoffsperoxyd, allerdings, wie zu erwarten, in sehr kleinen Mengen; zur Nachweisung beider nebeneinander muss erst Jodkalium und Stärke, darauf verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden. War das Ozonwasser nicht zu verdünnt, so tritt sofort eine schwache Färbung ein, die nach 10 Minuten etwa (im ganz gefüllten, gut verschlossenen Gefässe) intensiv blau wird. Die directe Nachweisung des Wasserstoffsperoxydes ist mir mehrfach nicht (nur einmal unvollkommen) gelungen; verzichtet man auf letztere, so eignet sich der Versuch vortreflich, um rasch die Entstehung beider Körper neben einander zu zeigen. Man stellt am besten unmittelbar vor dem Versuch mit Hilfe des beschriebenen, in Eis gekühlten Absorptionsrohres concentrirtes Ozonwasser dar (1—2ständiges Einleiten genügt). Soll der Versuch gemacht werden, so giesst man sofort nach Unterbrechung des Gasstromes das Ozonwasser in einen Cylinder, der schon eine sehr kleine Menge Ammoniakflüssigkeit enthält. Die Prüfung kann dann sofort wie angeführt geschehen.

Die Nachweisung von salpetriger Säure und Wasserstoffsperoxyd ist bekanntlich leicht und scharf möglich, wenn sie getrennt in Lösung sind. Sind die Körper aber gemengt, so ist die sichere Erkennung oft sehr schwer und stets von den relativen Mengen derselben abhängig, da dieselben in saurer Lösung sich so rasch zu Salpetersäure und Wasser umsetzen. Um Wasserstoffsperoxyd direct nachzuweisen, habe ich daher versucht, die salpetrige Säure zum Theil in anderer Weise zu entfernen. Zu dem Zweck habe ich früher die

Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure im schmalen Becherglase rasch etwa 10 Minuten lang im Wasserbade erhitzt und so recht gute, aber auch recht ungünstige Resultate erhalten. — Ein besseres Resultat hat mir ein anderer Weg gegeben, der sich darauf stützt, dass Chromsäure in saurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd zwar sehr rasch in Ueberchromsäure verwandelt, letztere aber durch salpetrige Säure ebenso rasch wieder zu Chromsäure und auch diese davon langsam zu Chromoxydsalz reducirt wird. Die letzte Reduction dauert bei kleinen Mengen oft viele Stunden; trotzdem kann aber eine hinreichende Menge Wasserstoffsperoxyd unverändert bleiben, um sehr schön erkannt zu werden, was nicht gelingt, so lange die salpetrige Säure noch vorhanden ist. Erhält man in einer gemischten Lösung durch chromsaures Kalium, Schwefelsäure und Aether sogleich eine deutliche Bläuung des letztern, so wird dadurch (soweit ich ohne eigentlich quantitativen Versuch fand) ein Vorherrschen des Wasserstoffsperoxydes angedeutet. Zur Anstellung der Prüfung setzt man Aether, chromsaures Kalium und Schwefelsäure zu und schüttelt kurz; ist überschüssiges chromsaures Salz angewandt, so entsteht höchstens eine schwache Reaction, meist gar keine; man setzt daher zuerst nur bis zur eben wahrnehmbaren Gelbfärbung davon zu; auch jetzt entsteht nur selten eine stärkere Bläuung des Aethers, lässt man aber die Flüssigkeit ruhig stehen bis zur Entfärbung, und setzt wieder eine Spur chromsaures Kalium zu, so erhält man nun entweder schon die Reaction, oder man muss nochmals bis zur Entfärbung der wässrigen Flüssigkeit stehen lassen und so fort.

Bis es gelingt, zur Veranschaulichung der Bildung von salpetrigsaurem Ammonium und Wasserstoffsperoxyd ein besseres Verfahren zu finden, möchte es sich am meisten empfehlen, die oben unter 1. und 3. genannten Versuche neben einander anzustellen.

426. J. Piccard: Erklärung und Ergänzung.

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf die vollkommen berechnigte Reclamation des Hrn. Hlasiwetz im letzten Hefte dieser Berichte, kann ich zur Entschuldigung meiner literarischen Unachtsamkeit nur den mildernden Umstand anführen, dass von seiner Notiz über Phloroglucinanhydrid, welche 1865 veröffentlicht wurde, im Gmelin'schen Handbuch, dessen Sachregister das Druckjahr 1870 trägt, nirgends Erwähnung gethan wird. Damit soll jedoch nicht im Geringsten auf dieses Werk die Schuld derer abgewälzt werden, welche sich desselben zu einseitig bedienen.