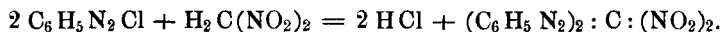


setzung eines Dinitromethan-Bisazobenzols, ist also durch Eintritt zweier Diazobenzolreste in das Dinitromethan entstanden:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$.

Procente: C 49.69, H 3.19, N 26.75.

Gef. » » 49.64, 49.53, » 3.13, 3.27, » 27.03.

Die gelben Krystalle schmelzen bei 75° unter Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten z. Th. wieder erstarrt. Die dabei entstehenden Producte wurden nicht näher untersucht.

Das Dinitromethanbisazobenzol ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch Wasser löst es in mässiger Wärme ohne Zersetzung auf. Beim Kochen der Lösungen tritt leicht Verharzung ein, auch Alkalien zersetzen es beim Erhitzen.

Die Entstehung einer Formazylverbindung, die bei der Einwirkung von überschüssigem Diazobenzolsalz auf Dinitromethan erwartet werden sollte, habe ich nicht beobachten können. Offenbar vermag der Diazobenzolrest die Nitrogruppen nicht zu verdrängen.

Es liegt hier also sehr wahrscheinlich eine echte gemischte Azoverbindung vor. Das Studium des Dinitromethans und seiner Derivate wird fortgesetzt.

568. Em. Schöne: Zur Frage über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen.

(Eingeg. am 7. December.)

Nachdem seit dem Jahre 1863 von verschiedenen Forschern (Meissner, Schönbein, H. Struve, Werner Schmid und Goppelsroeder) die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds in atmosphärischen Niederschlägen in einzelnen Fällen an verschiedenen Orten der Erdoberfläche sicher festgestellt war, habe ich¹⁾ in den Jahren 1874 und 1875 in der Umgegend von Moskau eine ausführliche, systematische Untersuchung ausgeführt, zur Feststellung der Gesetzmässigkeiten, denen die Schwankungen der Mengen des in der Luft und deren Niederschlägen vorkommenden Hyperoxyds unterworfen sind.

¹⁾ Em. Schöne. Diese Berichte 7, 1693; 11, 481, 561, 874 und 1028. — Vergl. auch S. Kern, welcher in der Umgegend von St. Petersburg einige Beobachtungen gemacht hat, in Chem. News 37, 35; 1878.

Im Jahre 1889 hat L. Ilosvay de N. Ilosva¹⁾ nun eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht, welche im Wesentlichen die Tendenz haben, den Beweis zu führen, dass in der Luft und deren Niederschlägen kein Wasserstoffhyperoxyd und auch kein Ozon vorkommen, indem er behauptet, dass alle die Reactionen, aus welchen man auf die Existenz dieser Körper geschlossen hat, nicht von ihnen, sondern von der in der Luft enthaltenen salpetrigen Säure herrühren. Zur Nachweisung der Letzteren hat er sich der bekannten, charakteristischen und ausserordentlich empfindlichen Griess'schen Reaction mit Sulfanilsäure und Naphtylamin bedient²⁾.

Ich beschränke mich hier auf eine Widerlegung vorzugsweise derjenigen Behauptungen L. Ilosvay de N. Ilosva's, welche sich auf das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd und dessen Reactionen beziehen. Auf die Frage über die Existenz des atmosphärischen Ozons werde ich in einer späteren Abhandlung ausführlicher zurückkommen.

Die Argumente, welche Ilosvay de N. Ilosva gegen die Existenz des atmosphärischen Hyperoxyds vorbringt, sind im Wesentlichen die folgenden.

I. Die Reactionen mit Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol, sowie mit Guajakinctur und Malzextract, durch welche das Hyperoxyd vorzugsweise in der Atmosphäre nachgewiesen wird, sind angeblich nicht charakteristisch für dieses, sollen vielmehr auch erhalten werden mit salpetriger Säure.

II. Durch die Reagentien, welche, nach Ilosvay de N. Ilosva, allein für Wasserstoffsperoxyd charakteristisch sein sollen, ist in den atmosphärischen Niederschlägen niemals das Hyperoxyd nachgewiesen worden.

III. Es sollen keine chemischen Prozesse bekannt sein, durch welche das Wasserstoffhyperoxyd und das Ozon in der Natur entstehen könnten.

IV. Beim Prozesse der raschen Verbrennung soll Ozon gar nicht gebildet werden, Wasserstoffhyperoxyd aber nur unter Bedingungen, unter welchen es nicht in die Luft gelangen kann.

¹⁾ L. Ilosvay de N. Ilosva. Bull. soc. chim. [3] 2, 347, 351, 357, 360, 377, 388, 666, 734, 736, 738 und 741.

²⁾ P. Griess, diese Berichte 12, 426. — Vergl. auch P. Weselsky und R. Benedikt, diese Berichte 12, 228 und A. Percy Smith, Chem. Centr. 1887, 1267. — Ilosvay de N. Ilosva behauptet, dass man mit diesem Reagens noch Reactionen erhalte in Flüssigkeiten, welche nur ein Billiontel (!) salpetrige Säure enthalten. Nach meinen Erfahrungen liegt die Empfindlichkeitsgrenze höher, nämlich zwischen einem Hundertmilliontel und einem Tausendmilliontel salpetriger Säure.

V. Als Hauptargument wird schliesslich das negative Resultat eines von Ilosvay de N. Ilosva angestellten Versuchs angeführt, welchen er als eine Art *experimentum crucis* zu betrachten scheint, und durch welchen er die Abwesenheit des Wasserstoffhyperoxyds und des Ozons in der Luft endgültig bewiesen zu haben glaubt.

Betrachten wir nun diese Argumente etwas näher.

I. Jodkalium-Stärke-Eisenvitriol soll ein für das Wasserstoffhyperoxyd nicht charakteristisches Reagens sein. Diese Behauptung ist neu. Zahlreiche Chemiker haben vorzugsweise dieses Reagens gebraucht zum Nachweise kleiner Mengen des Hyperoxyds, in der festen Ueberzeugung, dass es völlig charakteristisch sei. Wird nun diese auf sorgfältige, experimentelle Untersuchungen gegründete Ueberzeugung für irrhümlich erklärt, so hat man das Recht, zu erwarten, dass dieser Irrthum durch nicht minder sorgfältige, experimentelle Untersuchungen bewiesen werde. Allein nach solchen Experimenten sucht man in den Abhandlungen Ilosvay de N. Ilosva's vergeblich.

Nur einen Versuch theilt er mit, nämlich folgenden (S. 364): Aus einer titrirten Kaliumnitritlösung machte er durch einige Tropfen einer verdünnten schwefligen Säure von 2 pCt. die salpetrige Säure frei, setzte dann Jodkalium, Stärke und einen Tropfen verdünnte Ferrosulfatlösung zu und fand, dass man, so verfahrend, kann »constater tout aussi bien une 6 millionième partie de l'hydrate d'acide azoteux avec (?) la demi-millionième partie du peroxyde d'hydrogène«. Zu welchem Zweck in diesem Versuch Eisenvitriol zugesetzt wurde, ist unverständlich, da doch bekanntlich die freie salpetrige Säure allein, ohne Zusatz eines »Erregers«, wie Eisenvitriol, Jod aus Jodkalium frei macht, ein Zusatz von Eisenvitriol aber, im Gegentheil, die Menge des sich ausscheidenden Jods vermindert, wovon man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. Dadurch unterscheidet sich eben neutrales Wasserstoffhyperoxyd von freier salpetriger Säure, ebenso wie von Ozon, Chlor u. dgl., dass es, bei den hier in Betracht kommenden Verdünnungsgraden, aus Jodkalium allein momentan kein Jod ausscheidet¹⁾, sondern erst auf Zusatz des »Erregers« Ferrosulfat, und dieser Unterschied ist eben für das Wasserstoffhyperoxyd charakteristisch.

Bezüglich der Empfindlichkeit der Reaction meint Ilosvay de N. Ilosva, dass man einen geringeren Gehalt als ein Zweimilliontel

¹⁾ Vergl. darüber meine Arbeit »Ueber das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodkalium« in Ann. d. Chem. 195, 228. Diese Abhandlung ist offenbar der Aufmerksamkeit Ilosvay de N. Ilosva's entgangen, ebenso wie diejenige über die von mir vorgeschlagene colorimetrische Methode der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsperoxyds in Z. anal. Chem. 18, 154, 1879.

(0.5 mg Wasserstoffhyperoxyd im Liter) nicht mehr nachweisen könnte. Er stützt sich dabei auf den *Traité de chimie par Wilm et Hanriot* (t. I., p. 260), welcher seinerseits wohl nur eine bekannte Angabe Schönbein's¹⁾ einfach wiedergibt; die Zahlenangaben des Letzteren sind aber mit Vorsicht aufzunehmen, da quantitative Bestimmungen bekanntlich nicht seine starke Seite waren²⁾. Ich habe nach exacten Methoden die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction viele Male bestimmt, in Gegenwart zahlreicher Personen, welche, namentlich beim Vergleich mit einer Controlprobe, noch sicher die Färbung erkennen konnten, welche durch ein Zwanzigmilliontel (0.05 mg Wasserstoffhyperoxyd im Liter) beim Gebrauch dieses Reagens hervorgerufen wird; mit der Reaction gut vertraute Experimentatoren werden auch noch ein Fünfundzwanzigmilliontel (0.04 mg Wasserstoffhyperoxyd im Liter) erkennen — aber natürlich nur dann, wenn die Reaction correct ausgeführt wird.

Uebrigens will Ilosvay de N. Ilosva beobachtet haben, dass ältere Wasserstoffhyperoxydlösungen gegen Jodkalium, Stärke und Eisensulfat empfindlicher seien als frische, indem man in jenen noch ein Fünfmilliontel (0.2 mg Wasserstoffsperoxyd im Liter) auffinden könne, erklärt dies aber dadurch, dass solche Lösungen empfindlicher geworden seien durch Absorption von salpetriger Säure aus der Luft. Das ist nun schon ganz unverständlich, da Wasserstoffhyperoxyd und salpetrige Säure sehr energisch auf einander wirken unter Bildung von Wasser und Salpetersäure, d. i. von Producten, welche die Empfindlichkeit der Lösung gegen das in Rede stehende Reagens nicht erhöhen, sondern nur vermindern können.

Aber wenn man auch zugeben wollte, dass die freie salpetrige Säure mit Jodkalium, Stärke und Ferrosulfat dieselbe Reaction gäbe, wie Wasserstoffhyperoxyd, so würde dieser Umstand dem Nachweise des Letzteren in der Luft und deren Niederschlägen in keiner Weise hinderlich sein. Denn normale Luft, in gehöriger Entfernung von grossen Städten, Fabrikcentren, Vulkanen u. dergl., kann keine freie Säure enthalten, da Tausende von regelmässigen Untersuchungen der atmosphärischen Niederschläge, welche auf vielen Versuchstationen in Deutschland, Italien, Belgien (Gembloux), England (Rothamsted) und Frankreich (Montsouris) ausgeführt sind, gezeigt haben, dass der Stickstoff des in diesen Niederschlägen enthaltenen Ammoniaks im Mittel das Dreifache beträgt von demjenigen der in ihnen gefundenen Stickstoffsäuren³⁾. Die salpetrige Säure kann also in der normalen

¹⁾ Schönbein, *Journ. für prakt. Chem.* 79, 66; 1860.

²⁾ Vergl. darüber E. Hagenbach, Christian Friedrich Schönbein. Basel 1868, 15.

³⁾ Siehe darüber A. Petermann und J. Graftiau, *Bull. Stat. agric. Gembloux* No. 52, 1—26 und *Chem. Centr.* 1893, II, 710.

Luft nur als neutrales Ammoniumnitrit enthalten sein; dass aber dieses mit Jodkalium, Stärke und Eisensulfat dieselbe Reaction gäbe, wie Wasserstoffhyperoxyd, — das behauptet auch Ilosvay de N. Ilosva nicht.

Was das zweite, nicht minder charakteristische und noch empfindlichere Reagens betrifft, durch welches die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds mit vollster Sicherheit bewiesen ist, nämlich die Combination Guajak-Diastase¹⁾, so hat Ilosvay de N. Ilosva von demselben eine durchaus irrige Vorstellung. Er sagt (S. 380): » . . . j'ai observé qu'en mêlant à la solution du peroxyde d'hydrogène un peu de la teinture de gaïac, puis de l'extrait de malt, la couleur blanche se transforme bien en bleu, mais que cette transformation a lieu également avec de l'eau pure, en l'agitant la solution avec l'air, et mieux encore en opérant avec la solution d'azotite de potassium étendue . . . «

Diese Aeusserung beweist, dass Ilosvay de N. Ilosva offenbar einige Umstände ausser Acht gelassen hat, welche er wohl nicht vernachlässigt haben würde, wenn er sich mit der allerdings sehr umfangreichen Literatur²⁾ über diese Reaction und speciell über das Guajakharz näher bekannt gemacht hätte.

¹⁾ Ich substituire dem üblichen Ausdruck »Malzextract« das Wort »Diastase« auf Grund der Untersuchungen von C. J. Lintner (Journ. für prakt. Chem. [2] 34, 378; 1886), sowie der neueren von J. Egoroff und N. Lubawin (J. russ. chem. Ges. 25, 80 u. 86; 1893 und diese Berichte 26, Ref. 386).

²⁾ Ich führe diese Literatur hier an, soweit sie für die vorliegende Frage in Rücksicht kommt:

C. F. Schönbein, Pogg. Ann. 67, 97, 99, 223 [1846]; 73, 490 ff; 75, 352 ff [1848]. — Ueber einige Reihen chemischer Berührungswirkungen. München 1856, S. 4—23, oder Abhdlg. d. k. bayerisch. Akad. II. Cl. VIII. Bd. 1. Abth. — Journ. für prakt. Chem. 52, 143; 53, 70 ff [1851]; 75, 79 [1858]; 86, 82 [1862]; 89, 325 [1863]; 98, 72, 262 [1866]; 102, 148, 156, 157, 164 [1867]; 105, 219 [1868]; 106, 257 [1869].

G. Osann. — Pogg. Ann. 67, 372 [1846]; 82, 540 [1851]. — Journ. für prakt. Chem. 53, 52 [1851].

Van den Broek. — Scheikundige Onderzoekingen 5, 3. Stuk, 210 [1849] und 6. Stuk, 226 [1850].

L. E. Jonas. — Arch. Pharm. [2] 69, 20, 1852.

Arnaudon. — Cimento 8, 281 [1858].

H. Schiff. — Ann. d. Chem. 120, 208 [1861].

W. Hadelich. — Journ. für prakt. Chem. 87, 335 [1862]. In dieser Abhandlung ist die ausführliche Literatur über das Guajakharz überhaupt (bis 1862) angeführt.

T. V. Jodin. — Compt. rend. 59, 857. — J. pharm. [4] 1, 55 [1864].

Al. Schmidt. — Hämatologische Studien. Dorpat 1865. S. 14, 17, 21, 39, 62 und 101.

E d. haer. — Wittstein's Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. 18, 508,

Dass er eine Blaufärbung des in reinem Wasser vertheilten Harzes auf Zusatz von Malzextract erhielt, konnte bedingt sein:

1. dadurch, dass seine Guajaktinctur nicht richtig bereitet war, indem entweder das Harz nicht aus der Mitte eines grösseren Stücks genommen war oder zur Lösung belichtet gewesener Alkohol gedient hatte;

2. dadurch, dass zur Reaction eine nicht frisch bereitete Harzlösung gebraucht wurde;

3. dadurch, dass die Reaction in einer Atmosphäre vorgenommen wurde, welche geringe Mengen Ammoniak enthielt;

4. dadurch, dass die Mischung dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt war;

5. dadurch, dass das Malzextract durch irgend eine von den zahlreichen Substanzen verunreinigt war, welche eine Färbung des Harzes hervorrufen.

Jedenfalls ist durch frühere, sowie auch durch neuerdings von mir mit der grössten Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen sicher constatirt, dass eine mit richtig und frisch bereiteter Guajaktinctur und reinem Wasser erhaltene Emulsion auf Zusatz einer gleichfalls richtig bereiteten Diastaselösung sich im zerstreuten Tageslicht im Laufe von mehreren Stunden, in völliger Dunkelheit aber im Laufe von mehreren Tagen nicht im Geringsten färbt.

Wenn Ilosvay de N. Ilosva auf Zusatz einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit eine noch stärkere Färbung des Harzes erhielt, so konnte dies bedingt sein durch einen Gehalt der Lösung an freiem Alkali, welches nicht selten im käuflichen Kaliumnitrit enthalten ist, und von welchem eine sehr geringe Menge genügt, um das Guajakharz grünlich-blau zu färben, wobei es ganz gleichgültig ist, ob Diastase zugesetzt ist oder nicht.

509 [1869]; 22, 454 ff [1873]. — Diese Berichte 3, 21, 24 [1870]. — Zeitschr. für anal. Chem. 13, 7 ff [1874].

Schönn. Zeitschr. für anal. Chem. 9, 210 [1870].

H. Struve. — Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1872.

E. Rennard. — Zeitschr. für anal. Chem. 13, 111 [1874].

Almèn. — Zeitschr. für anal. Chem. 13, 104 [1874].

R. Böttger. — Zeitschr. für anal. Chem. 15, 116 [1875].

C. J. Lintner. — Journ. für prakt. Chem. [2] 34, 392 f [1886].

A. Vitali. — L'Orosi 10, 325 ff und Chem. Centr. 1887, 1529. — Ann. chim. farm. [4] 7, 58 und Jahresber. d. Chem. 1888, 2434.

N. Kowalewsky. — Centralblatt der medicin. Wissenschaft. 27, 66 und Chem. Centr. [4] 1, I, 289 [1889].

E. A. Andrews. — Pharm. Journ. and Transact. [3] 22, 642 und Chem. Centr. [4] 4, I, 454 [1892].

Neutrales Ammoniumnitrit (erhalten durch Mischung äquivalenter Mengen Silbernitrit und Salmiak verhält sich gegen Guajak völlig indifferent, auch auf Zusatz von Diastase.

Freie salpetrige Säure, ebenso wie Ozon, Chlor u. dergl. färben dagegen das Guajakharz allein, ohne Zusatz von Diastase und unterscheiden sich dadurch scharf vom Wasserstoffhyperoxyd, welches das Harz allein nicht färbt, wohl aber auf Zusatz von Diastase, Blutkörperchen oder sonstiger »Erreger«.

Was die Empfindlichkeit dieses Reagens betrifft, so hatte ich früher gefunden, dass mit ihm noch ein Zwanzigmilliontel (0.05 mg Wasserstoffsperoxyd im Liter) nachzuweisen ist. Ersetzt man das wässrige Malzextract durch eine Mischung von etwa 25 Theilen Wasser mit 1 Theil der von A. Stutzer vorgeschlagenen und von C. Faulenbach ¹⁾ zur Ueberführung der Stärke in Lösung benutzten Lösung der Diastase in Glycerin, so ist man im Stande, noch 0.03 mg Wasserstoffsperoxyd im Liter oder 3 Hundertmilliontel mit Sicherheit nachzuweisen. Ein mit der Reaction gut vertrauter Beobachter wird wohl beim Vergleich mit einer Controlprobe auch noch 2 Hundertmilliontel erkennen.

Diese beiden Reagentien sind also, entgegen den Behauptungen Ilosvay de N. Ilosva's, durchaus charakteristisch für das Wasserstoffhyperoxyd und zugleich empfindlich genug, um dasselbe bei richtigem Verfahren nachzuweisen, sowohl in den natürlichen, atmosphärischen Niederschlägen, als auch in dem künstlichen Thau (oder Reif), welcher für den Nachweis des Wasserstoffhyperoxyddampfs in der Luft selbst. bereitet wird.

Ich habe mir die, den Kennern der Wasserstoffhyperoxydreactionen vielleicht überflüssig erscheinende Mühe gegeben, die Zuverlässigkeit der im Vorstehenden erwähnten beiden Reagentien einer neuen, allseitigen, experimentellen Prüfung zu unterwerfen; namentlich auch bezüglich ihres Verhaltens gegen freie und gebundene salpetrige Säure, worüber ein ausführlicher Bericht demnächst in einer der analytischen Chemie gewidmeten Zeitschrift erscheinen wird. Dasselbst werde ich auch ausführlicher das Verfahren beschreiben, welches bei Anwendung dieser Reagentien auf die Constatirung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Wässern zu beobachten ist.

II. Als zweites Argument gegen die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds führt Ilosvay de N. Ilosva die Thatsache

¹⁾ C. Faulenbach, Zeitschr. für physiol. Chem. 7, 510 und Zeitschr. für anal. Chem. 23, 247, 1884. — Nach G. Gustavson ist es besser, statt des von Faulenbach gebrauchten frischen Grünmalzes gemahlenes Trockenmalz aus Gerste zur Bereitung der Lösung der Diastase in Glycerin zu nehmen; eine solche Lösung behält ihre Wirksamkeit mehrere Jahre lang.

an, dass es nicht nachzuweisen ist mit den Reagentien, welche er für allein charakteristisch für dasselbe hält. Eigentlich erkennt er nur ein charakterisches und sicheres Reagens an: die Lösung der Titansäure in concentrirter Schwefelsäure. Die Chromsäureäther-*Reaction* lässt er nur dann gelten, wenn die Abwesenheit von Ozon constatirt ist, hegt jedoch auch dann noch einige Zweifel bezüglich ihrer Zuverlässigkeit.

Ich kann meinerseits nur bestätigen, dass es nicht gelingt, durch diese beiden Reagentien die Gegenwart des Hyperoxyds in den natürlichen und künstlichen atmosphärischen Niederschlägen mit Sicherheit zu constatiren, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil sie nicht empfindlich genug sind.

Ilosvay de N. Ilosva fand (S. 364 f.), dass mit Titansäure ein geringerer Gehalt als $\frac{1}{90000}$ Wasserstoffsperoxyd¹⁾ nicht zu entdecken ist, durch Chromsäureäther aber gar nur $\frac{1}{8500}$.

Nun habe ich in der Umgegend von Moskau in den Jahren 1874 und 1875 niemals mehr als 1.2 mg Wasserstoffperoxyd im Liter der atmosphärischen Wässer, als kaum mehr als ein Milliontel, gefunden, und auch diese höchste Menge nur in 2 Fällen (unter mehr als 500). Wenn nun auch in dem südlicher gelegenen Ungarn in seltenen Fällen vielleicht etwas mehr Hyperoxyd im Regen vorkommen mag, so wird seine Menge doch bestimmt nicht bis zu der Grenze heranreichen, bis zu welcher, nach Ilosvay de N. Ilosva, die Titansäure zur Entdeckung des Hyperoxyds noch verwendet werden kann²⁾.

III. Ferner führt Ilosvay de N. Ilosva als Beweis gegen das Vorkommen des Wasserstoffperoxyds und Ozons an, dass uns keine

¹⁾ Bei richtigem Gebrauch dieses Reagens (TiO_2) ist es mir gelungen, noch einen ungefähr zehnfach geringeren Gehalt zu erkennen, aber auch dann reicht die Empfindlichkeit nicht aus zur Entdeckung des Wasserstoffsperoxyds in der Atmosphäre und in ihren Wässern.

²⁾ Dass auch A. Houzeau (*Compt. rend.* 66, 315; 1868 und 70, 519; 1870) die Gegenwart des Wasserstoffperoxyds im Regen nicht constatiren konnte, erklärt sich gleichfalls durch die unzulängliche Empfindlichkeit der von ihm angewandten Reagentien. — Das negative Resultat, welches Chairy (*Compt. rend.* 99, 869; 1884) bei der Prüfung des in der Stadt Algier gefallenen Regens auf Wasserstoffperoxyd erhielt, glaube ich hauptsächlich dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass er sich dabei richtete nach einer unrichtigen Angabe, welche sich in einem im *Bull. soc. chim.* 23, 302; 1875 erschienenen Referat über meine Untersuchungen über das atmosphärische Wasserstoffperoxyd vorfindet; dort ist nämlich fälschlicher Weise gesagt, dass ich mich der Jodkaliumstärke ohne Eisensulfat zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffperoxyds bedient hätte.

Processe bekannt sind, oder doch nicht sicher bekannt sind, durch welche dieselben in der Natur entstehen könnten.

Bezüglich des Ozons fand er, dass durch Verdampfen des Wassers eines künstlichen Regens dasselbe nicht erzeugt wird, wobei jedoch nicht angegeben ist, wie das Experiment angestellt wurde, und durch welche Mittel die Nichtbildung bewiesen wurde.

Die Bildung des Ozons bei der in der Natur sich vollziehenden langsamen Verbrennung schliesst er a priori aus, weil sich sonst die grösste Menge desselben in der Nähe des Erdbodens vorfinden müsste, was jedoch nicht der Fall sei, wobei sich Ilosvay de N. Ilosva merkwürdiger Weise auf zwei Autoritäten (Hartley und Scoutetten) stützt, welche zu den eifrigsten Vertheidigern des atmosphärischen Ozons gehören. Ueberdies sind Beweise a priori in den exacten Wissenschaften nicht gültig.

Dass bei der elektrischen Entladung durch den Blitz nicht Ozon, sondern Oxyde des Stickstoffs entstehen, bestreite ich nicht. Die Bildung von Ozon durch stille Entladung lässt Ilosvay de N. Ilosva zu, wirft aber, angesichts der Annahme der constanten Gegenwart des Ozons in der Luft die Frage auf: »Ist diese stille Entladung constant?« — bleibt uns jedoch die Antwort auf dieselbe schuldig.

Wenn man nun auch zugeben wollte, dass wir keine Quellen des Ozons in der Natur kennen, so kann man diesen Umstand doch wohl nicht als ein Argument gegen sein Vorkommen in der Luft anerkennen. Wir kennen nicht den Ursprung von Tausenden von in der Natur vorkommenden Dingen. Niemand bezweifelt indessen ihre Existenz, sobald die letztere nur durch sichere Mittel nachgewiesen ist. Auch die Frage über die Existenz des atmosphärischen Ozons und Wasserstoffhyperoxyds wird nicht entschieden durch Betrachtungen über die möglichen Quellen desselben, sondern durch exacte Methoden ihres Nachweises in der Luft.

Die bisher für den Nachweis des atmosphärischen Ozons gebräuchlichen Reactionen hält Ilosvay de N. Ilosva nicht für beweisend, weil sie auch von der salpetrigen Säure erhalten würden. Er würde darin nicht Unrecht haben, wenn diese Säure in der Luft in freiem Zustande vorkäme, was indessen nicht der Fall ist (siehe oben).

Ich habe hier die Einwände Ilosvay de N. Ilosva's gegen das atmosphärische Ozon kurz berühren müssen, weil er die von ihm seiner Meinung nach bewiesene Nichtexistenz desselben unter Anderem für ein Argument gegen eine von L. Carius¹⁾ angenommene Quelle des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds braucht. Derselbe hat bekanntlich die Meinung ausgesprochen, dass das letztere in der

¹⁾ L. Carius, Ann. d. Chem. 174, 31: 1874.

Luft entstehe bei Einwirkung des Ozons auf Ammoniak. »Da ich nun bewiesen habe, argumentirt Ilosvay de N. Ilosva, dass es in der Luft kein Ozon giebt, so . . .« — Ganz logisch; wenn nur die Prämisse wirklich bewiesen wäre.

Weiter wird (S. 379) als mögliche Quelle des Hyperoxyds der Luft das Sonnenlicht angeführt, welches »comme énergie assistante, pousse les vapeurs d'eau contenues dans l'air à continuer l'oxydation«. Wäre dies richtig, meint Ilosvay de N. Ilosva, so müsste man das Wasserstoffhyperoxyd vorfinden in dem Wasser, welches sich niederschlägt an den Aussenwänden einer eine Kältemischung enthaltenden, der Sonne ausgesetzten Vase, was er aber niemals habe constatiren können.

Hier ist mir erstens des Causalnexus zwischen einem möglichen Gehalt des künstlichen Thaus an Hyperoxyd und der Oydation der Wasserdämpfe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nicht klar geworden. Warum sollte das Hyperoxyd, wenn es sich in dem an der Vase niedergeschlagenen Wasser vorgefunden hätte, nicht einen anderen Ursprung gehabt haben, z. B. bei der raschen Verbrennung (siehe weiterhin) entstanden und mit den Wasserdämpfen verdichtet sein? Ob die Vase dabei an der Sonne steht oder nicht, ist ganz gleichgültig.

Zweitens konnte mit den von Ilosvay de N. Ilosva gebrauchten, nicht genügend empfindlichen Reagentien der geringe Wasserstoffhyperoxydgehalt des künstlichen Thaus gar nicht nachgewiesen werden.

Wie aus meiner Mittheilung über das atmosphärische Hyperoxyd ersichtlich ist, habe ich in den Jahren 1874 und 1875 während der Sommermonate weit über 100 Mal künstlichen Thau (oder Reif) bereitet und mit sehr wenigen Ausnahmen in allen Proben die Anwesenheit des Hyperoxyds vermittelt genügend empfindlicher Reagentien constatirt und dasselbe colorimetrisch quantitativ bestimmt.

Aus den thatsächlichen Resultaten, welche ich bei diesen (und anderen) Untersuchungen erhalten habe, habe ich allerdings gefolgert, dass das Sonnenlicht bei dem Erscheinen des Wasserstoffhyperoxyds in der Luft eine Rolle spielen müsste. Diesen Schluss habe ich aber nicht gegründet auf eine einzelne Beobachtung, indem ich etwa, wie Ilosvay de N. Ilosva, das Gefäss zur Bereitung des künstlichen Thaus in die Sonne gestellt hätte — im Gegentheil, das meinige stand im Schatten —, sondern ich habe dies geschlossen aus wochenlang ununterbrochen bei Tag und Nacht ausgeführten Bestimmungen und Beobachtungen, aus denen sich mit voller Sicherheit ergab, dass für die Schwankungen der Mengen des in der Luft in Dampfform vorkommenden Hyperoxyds eine bestimmte Tagesperiode und eine bestimmte Jahresperiode besteht, indem diese Mengen wachsen in

dem Maasse, als sich die Sonne, sowohl im Laufe des Tages als des Jahres, über dem Horizonte erhebt, und abnehmen mit dem Sinken der Sonne, worüber man das Nähere in meinen citirten Mittheilungen nachsehen kann.

Mehr als die beiden im Vorstehenden erwähnten möglichen Bildungsweisen des Wasserstoffhyperoxyds in der Natur kennt Ilosvay de N. Ilosva nicht, wenigstens führt er keine andere an. Obgleich ich mir hier nicht die Aufgabe gestellt habe, die möglichen Quellen des Hyperoxyds der Luft ausführlich zu erörtern, so möchte ich doch kurz noch eine erwähnen, auf welche nicht wenige, in der Literatur sich vorfindende Angaben hinweisen.

Es ist bekannt, dass viele organische Substanzen, namentlich flüchtige, wie Aether, Alkohol, Terpene, verschiedene ätherische und andere Oele etc. unter dem Einflusse des Sonnenlichts und in Berührung mit der Luft aus der letzteren Sauerstoff aufnehmen und bei der Behandlung mit Wasser an dieses dann Wasserstoffhyperoxyd abgeben. Meine Untersuchungen aus den Jahren 1874 und 1875 haben nun ergeben, dass die Luft im Winter sehr arm an Hyperoxyd ist und seine Menge erst dann merklich wächst, wenn die Schneedecke von der Erdoberfläche verschwunden ist und die Vegetation beginnt sich zu entwickeln, dass ferner das Jahresmaximum des Hyperoxyds zusammenfällt mit der Zeit (Juli), in welcher die Vegetation in voller Entwicklung ist. Sollte man daraus nicht folgern, dass die verschiedenen flüchtigen, ätherischen, aromatischen und sonstigen Substanzen, welche die Pflanzen aushauchen, unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen und unter Vermittlung des Wasserdampfes, der atmosphärischen Luft wenigstens einen Theil des in ihr erscheinenden Hyperoxyds zu liefern im Stande sind? — Ich begnüge mich hier mit dieser Andeutung und kehre zum Gegenstande meiner gegenwärtigen Schrift zurück.

IV. Das vierte Argument Ilosvay de N. Ilosva's gegen die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds ist die Behauptung, dass das letztere bei der raschen Verbrennung verschiedener Gase, Flüssigkeiten und fester Breunstoffe zwar entsteht, aber unter Umständen, unter denen es nicht in die atmosphärische Luft gelangen könne, nämlich nur dann, wenn die Flammen in Berührung gebracht würden mit Wasser, welches er in 2 — 3 Minuten mit Wasserstoffhyperoxyd »sättigte«. Das aus einer frei brennenden Flamme des Wasserstoffs etc. sich condensirende Wasser soll dagegen kein Wasserstoffhyperoxyd enthalten. Hierbei führt Ilosvay de N. Ilosva als seinen Gewährsmann M. Traube ¹⁾ an, welcher indessen diese Nichtbildung in frei brennender Flamme keineswegs behauptet, dem Wasser, auf welches die Flamme gerichtet wird, vielmehr nur eine abkühlende

¹⁾ M. Traube, diese Berichte 18, 1890 und 1894.

und dadurch die Erhaltung eines grösseren Theiles des bei dem Brennprocess sich bildenden Hyperoxyds begünstigende Wirkung zuschreibt.

Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds auch in frei brennenden Flammen, besonders in derjenigen des Wasserstoffs, ist bereits früher ausser allen Zweifel gestellt von G. Meissner ¹⁾, H. Struve ²⁾, und namentlich von A. Schuller ³⁾ und A. R. Leeds ⁴⁾, und zwar durch Untersuchungsmethoden, welche exacter sind, als diejenigen, durch welche Ilosvay de N. Ilosva die Nichtentstehung des Hyperoxyds bewiesen zu haben glaubt. Meine eigenen Erfahrungen über diesen Punkt sind durchaus im Einklang mit den Angaben der eben genannten vier Chemiker ⁵⁾.

Die Frage über die Bildung des Ozons bei der raschen Verbrennung lasse ich hier bei Seite, zumal da Ilosvay de N. Ilosva seine anfängliche Verneinung derselben später, auf die Repliken von O. Loew ⁶⁾ und J. T. Cundall ⁷⁾ hin, im Wesentlichen zurückgenommen hat ⁸⁾.

V. Das Experiment, durch welches Ilosvay de N. Ilosva (S. 383 ff.) die Nichtexistenz von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd in der Luft endgültig bewiesen zu haben glaubt, und welches er übrigens ohne wesentliche Abänderung zweimal angestellt hat, besteht in Folgendem.

Durch einen Apparat, welcher aus 11 verschiedenen Röhren bestand, die theils Reagentien zur Absorption und zum Nachweise der betreffenden Körper, theils Substanzen zur Reinigung enthielten, wurde vermittelt einer Wasserpumpe langsam von einer Strasse der Stadt Budapest genommene Luft gesaugt, deren Volum durch einen Gaszähler bestimmt wurde. Das erste Mal durchstrichen den Apparat vom 25. April bis 10. Mai, also in 15 Tagen, nur 171 $\frac{1}{4}$ L (rund 8 ccm in der Minute), das zweite Mal vom 15. Mai bis 20. Juni, also in 36 Tagen, 500 L (ca. 9 $\frac{1}{2}$ ccm in der Minute).

Vor Allem muss hier zunächst auffallen, dass als Versuchsobject die Strassenluft einer Grossstadt diene, welche im Jahre 1886 rund 439000 ⁹⁾ und im Jahre 1892 rund 492000 ¹⁰⁾ Einwohner hatte.

¹⁾ G. Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannov. 1863, S. 283 ff.

²⁾ H. Struve, Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 292, 1870.

³⁾ A. Schuller, Wied. Ann. Phys. Chem. N. F. 15, 289, 1882.

⁴⁾ A. Leeds, Chem. News 49, 237, 1884.

⁵⁾ Von diesen vier Chemikern wird von Ilosvay de N. Ilosva nur Struve genannt, Leeds aber falsch citirt; Meissner und Schuller werden gar nicht erwähnt. Ueberhaupt fällt in den in Rede stehenden Arbeiten Ilosvay de N. Ilosva's die ungenügende Kenntniss oder Benutzung der Literatur auf.

⁶⁾ O. Loew, diese Berichte 22, 3325.

⁷⁾ J. T. Cundall, diese Berichte 24, Ref. 690.

⁸⁾ L. Ilosvay de N. Ilosva, Bull. soc. chim. [3] 4, 707, 1890.

⁹⁾ Brockhaus' Conversations-Lexicon, Supplementbd., Leipzig 1887, S. 207.

¹⁰⁾ Petermann's Mittheilungen, Ergänzungsheft No. 107, 1893, S. 23.

Aus zwei einzelnen mit solcher Luft ausgeführten Versuchen allgemeine Schlüsse zu ziehen über das, was in der normalen Luft enthalten oder nicht enthalten ist — ist durchaus unzulässig.

Die Luft trat unmittelbar in eine Röhre mit 20 ccm Natronlauge, welche die Bestimmung haben sollte, das Wasserstoffhyperoxyd neben der Hauptmenge der salpetrigen Säure und Salpetersäure zu absorbiren wobei angenommen wurde, dass ersteres in der alkalischen Lösung die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiren müsse und dass, wenn ersteres »im Ueberschuss« vorhanden war, es sich nach Beendigung des Versuches durch Titansäure nachweisen lassen müsse.

Natürlich gelang dieser Nachweis nicht, und Ilosvay de N. Ilosva schliesst: In der atmosphärischen Luft giebt es kein Wasserstoffhyperoxyd.

Bei einer solchen Versuchseinrichtung Reactionen auf das Hyperoxyd zu erhalten, war aber auch absolut unmöglich, und zwar aus folgenden Gründen.

1. Selbst wenn, statt Strassenluft, reine Landluft zum Versuch gedient hätte, so war das zu letzterem verwandte Volum viel zu gering, um in den 20 ccm der Absorptionsflüssigkeit nachweisbare Mengen des Hyperoxyds zu erhalten. Bei meinen in den Jahren 1874 und 1875 ausgeführten Untersuchungen habe ich in der für den Gehalt der Landluft an Hyperoxyd allergünstigsten Jahreszeit (27. Juni bis 15. Juli) und bei den allergünstigsten meteorologischen Bedingungen (bei schönem Wetter) im Mittel (aus bei Tag und Nacht ununterbrochen ausgeführten Bestimmungen) nur 0.38 ccm = 0.0005776 g Hyperoxyddampf in 1000 cbm gefunden¹⁾, woraus sich berechnet dass in 500 L Luft vorhanden gewesen wäre die absolute Menge 0.000002888 g Wasserstoffhyperoxyd. Nehmen wir nun an, dass, trotz der weniger günstigen Bedingungen, unter welchen Ilosvay de N. Ilosva experimentirte, in den 500 L der Strassenluft von Budapest dieselbe absolute Menge Hyperoxyd vorhanden gewesen wäre, und dass sie sich ohne Verlust in den 20 ccm Natronlauge condensirt und 5 Wochen lang unzersetzt erhalten hätte, so würde eine Hyperoxydlösung erhalten sein, welche in Hundertmillionen Theilen rund 1½ Th. Wasserstoffhyperoxyd enthalten hätte, ein Gehalt, der mit dem empfindlichsten Reagens nicht mehr mit Sicherheit constatirt werden kann.

¹⁾ Em. Schöne, diese Berichte 11, 561 ff. und 1029. In diesen Mittheilungen finden sich ein Paar Druckfehler vor, welche auch in dem Druckfehlerverzeichniss sich wiederholen. Auf S. 562 in der Tabelle A über den künstlichen Thau und Reif muss es in der Ueberschrift über der letzten Columne, statt »1000 ccm Luft«, heissen »1000 cbm Luft« (d. i. 1000 Cubikmeter) ebenso S. 565 Zeile 8 von unten unter dem Diagramm. Andere Druckfehler sind in dem Druckfehlerverzeichniss richtig verbessert.

2. Es ist doch bekannt, dass in alkalischer Flüssigkeit das Wasserstoffhyperoxyd, bezw. das dabei entstehende Hyperoxyd des Alkali-metalls sich ziemlich schnell zersetzt, worüber Ilosvay de N. Ilosva sich näher hätte informiren können, wenn er meinte, diesen Punkt unter anderem berührende Abhandlung über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu den Alkalien¹⁾ seiner Aufmerksamkeit gewürdigt hätte. Wie konnte er erwarten, dass in einer solchen Flüssigkeit das Hyperoxyd sich 5 Wochen lang halten würde, selbst wenn seine Menge tausend Mal grösser gewesen wäre, als sie bei seinem Versuch sein konnte.

3. Dass Ilosvay de N. Ilosva in der Natronlauge kein Wasserstoffhyperoxyd entdecken konnte, beweist nach seinen eigenen Voraussetzungen (S. 383) doch nur, dass dasselbe — nach der von ihm möglicher Weise bewirkten Oxydation des Nitrils zu Nitrat — nicht »im Ueberschuss« vorhanden war, aber keineswegs, dass es in der ursprünglichen Luft überhaupt nicht vorhanden war. Da diese Natronlauge nun mit dem ausserordentlich empfindlichen Griess'schen Reagens nur eine schwache Reaction gab, dagegen mit dem relativ weniger empfindlichen Diphenylamin eine »intensivere« Reaction auf Nitrat erhalten wurde, so müsste man doch schliessen, dass hier ein oxydirendes Agens der Luft thätig gewesen sein müsse, und da, nach Ilosvay de N. Ilosva, Ozon weniger energisch diese Oxydation bewirkt (S. 355), als das Wasserstoffhyperoxyd, so hätte er doch diese Oxydation als einen Beweis anerkennen müssen, dass das letztere (Wasserstoffhyperoxyd) in der That in der Luft vorhanden war, wenn auch nicht »im Ueberschuss«.

Was das Ozon betrifft, dessen Nichtexistenz in der Atmosphäre durch das in Rede stehende Experiment bewiesen sein soll, so wandte Ilosvay de N. Ilosva zur Prüfung der Luft auf dasselbe mehrere Reagentien an: 1. Eine verdünnte, rosafarbene Lösung des bei der Griess'schen Reaction entstehenden Azobenzolnaphtylamins, welche, wie er fand, durch Ozon gelb gefärbt wird, 2. eine angesäuerte Lösung von Jodkalium, 3. Thalliumpapier und 4. Wurster'sches »Tetramethylpapier«²⁾; von ihnen war das erste Reagens in der fünften Röhre des Apparats placirt, die Jodkaliumlösung in der siebenten und die beiden Papiere in der achten.

Ehe die Luft zu dem erstens Reagens, dem Azofarbstoff, gelangte, passirte sie vier Röhren, von welchen drei Natronlösung und eine verdünnte Schwefelsäure enthielt — zum Behuf der Befreiung der Luft von Wasserstoffhyperoxyd, salpetriger Säure, Salpetersäure und Ammoniak.

¹⁾ E. Schöne, Ann. d. Chem. 193, 241, 1878.

²⁾ C. Wurster, diese Berichte 19, 3195.

Hier hat Ilosvay de N. Ilosva ganz ausser Acht gelassen, dass der Ozongehalt eines Gases bedeutend vermindert wird beim Durchgange schon durch leere Röhren¹⁾, noch mehr aber durch Wasser²⁾ und sehr viel mehr noch durch alkalische Laugen³⁾. Diejenige geringe Menge Ozon aber, welche unter den günstigsten Umständen in normaler Luft möglicher Weise vorkommen könnte, hätte in den vier ersten Röhren des Apparats vollständig zerstört werden müssen. Also ist es kein Wunder, dass sein erstes Reagens (der Azofarbstoff) kein Ozon anzeigte.

Ueberdies giebt Ilosvay de N. Ilosva (S. 361) an, dass kein Reagens die geringen Mengen Ozon anzeigt, welche eben noch wahrnehmbar sind durch den Geruch; da er nun den letzteren in der Strasse von Budapest offenbar nicht wahrgenommen hat, so muss man fragen: Wie konnte er erwarten, unter diesen Umständen Angaben seiner Reagentien zu erhalten? Wozu war dann überhaupt dieser Versuch noch nöthig, der nach seinen eigenen Angaben kein Ozon nachweisen konnte?

Ich verstehe ferner nicht, warum die zur Prüfung auf Ozon in den Apparat gebrachte Jodkaliumlösung angesäuert war, da doch bekannt ist, dass aus der dabei in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffsäure Jod schon durch den gewöhnlichen, nicht activen Sauerstoff der Luft ausgeschieden wird, was denn auch in der That statthatte. Dadurch hat Ilosvay de N. Ilosva selbst seinem Reagens die Beweiskraft für oder wider Ozon entzogen, und nicht nur diesem, sondern auch den folgenden Ozonreagentien, dem Thalliumpapier und »Tetramethylpapier«, welche sich durch das aus der angesäuerten Jodkaliumlösung verflüchtigte Jod färben mussten und sich in der That auch färbten. Also wozu das Ansäuern?

Endlich meint Ilosvay de N. Ilosva, dass sein Hauptversuch (der zweite) vorgenommen wurde zu einer für das mögliche Vorkommen des Ozons und Wasserstoffhyperoxyds besonders günstigen Zeit, da dieselbe reich war an Regen und Gewittern und der Blitz sogar einmal einschlug in den neben dem Fenster seines Laboratoriums

¹⁾ Siehe L. Palmieri, *Compt. rend.* 74, 1266, 1872 und A. Houzeau, *ibid.* 1267.

²⁾ Vergl. Andrews, *Pogg. Ann.* 98, 452, 1856. Andrews und Tait, *Pogg. Ann.* 112, 252, 1861. Soret, *Pogg. Ann.* 121, 272, 1864. G. Meissner, *Neue Untersuch. ü. d. Sauerstoff.* Göttingen 1869, S. 63 und 108. L. Carius, *Ann. d. Chem.* 174, 1, 1874. E. Schöne, *Ann. d. Chem.* 171, 87, 1874 und 196, 239, 1879.

³⁾ Vergl. Schönbein, *Ü. d. Erzeugung des Ozons etc.* Basel 1844, S. 62. A. Houzeau, *Ann. chim. phys.* [3] 62, 132, 1855. Soret, *Pogg. Ann.* 121, 279, 1864. Meissner, *Neue Unters. etc.* S. 44, 1869. R. Böttger, *Chem. Centr.* 1873, 498. Brodie, *Phil. Trans.* 162, 455, 1872.

befindlichen Blitzableiter. Ich finde meinerseits, dass das gerade nicht eine besonders günstige Zeit dafür war, bezüglich des Ozons nicht, weil durch Blitze nicht dieses, sondern Oxyde des Stickstoffs gebildet werden, und bezüglich des Hyperoxyds nicht, weil bei der Condensation des Wasserdampfes zu Regenwolken das Hyperoxyd sich mit condensirt, der in Dampfform in der Luft verbleibende Rest aber durch die niederfallenden Regentropfen grösstentheils mit niedergerissen wird — welche Thatsache ich in meinen früheren Untersuchungen genügend constatirt habe¹⁾.

Auf Grund aller dieser Erwägungen kann ich nur schliessen, dass dieses von Ilosvay de N. Ilosva so besonders geschätzte Experiment gar nichts beweist.

Da die atmosphärischen Niederschläge gleichzeitig Reactionen geben einerseits mit den für das Wasserstoffhyperoxyd charakteristischen Reagentien, andererseits mit den für die salpetrige Säure charakteristischen, so könnte man vielleicht die Annahme machen, dass es in der Luft ein uns bis jetzt unbekanntes Oxydationsagens giebt, von welchem sowohl die Reactionen des Hyperoxyds als auch diejenigen der salpetrigen Säure erhalten werden, ohne dass es doch eine dieser beiden Verbindungen sei. Wäre dies der Fall, so müsste offenbar ein Parallelismus bestehen zwischen den Intensitäten der Reactionen, welche in ein und derselben Probe thatsächlich erhalten werden, einerseits mit Jodkalium, Stärke, und Eisensulfat oder Guajak und Diastase, andererseits mit dem Griess'schen Reagens.

Um diese Annahme zu prüfen, habe ich in den beiden letzten Jahren öfter Regen gesammelt und mit den Reagentien beiderlei Art untersucht. Dabei ergab sich, dass in vielen Fällen mit den Reagentien des Hyperoxyds schwache Reactionen erhalten wurden in Proben, in welchen das Griess'sche Reagens sehr starke gab, und umgekehrt, in anderen Fällen waren die letzteren sehr schwach, d. i. zeigten Gehalte an salpetriger Säure an, welche unter der Grenze der Erkennbarkeit des Hyperoxyds lagen, während gleichzeitig die Reagentien des letzteren starke Reactionen gaben. Dies beweist, dass ein solcher Parallelismus nicht besteht, dass also die untersuchten Regenproben sowohl Wasserstoffhyperoxyd als auch salpetrige Säure (in Form eines neutralen Salzes) enthielten.

Diese Beobachtungen liefern zugleich ein weiteres Argument dafür, dass die Reactionen, aus welchen wir auf die Anwesenheit des Wasserstoffhyperoxyds schliessen, nicht von salpetriger Säure herrühren können.

Ich darf übrigens nicht verschweigen, dass Ilosvay de N. Ilosva eine kleine Concession macht. Er sagt (S. 385 f.): » si nous

¹⁾ Em. Schöne, diese Berichte 7, 1705. und 11, 563 ff.

voulons déduire une conclusion de ses faits on se formera une seule opinion, celle qu'il n'y a pas d'ozone et de peroxyde d'hydrogène dans l'air, ou, concession faite à la » » tradition « « et au pis aller, s'il y en a aussi, nous n'avons pas jusqu'ici les moyens sûrs de prouver avec évidence leur présence dans l'air. . . . « Diese letztere Aeusserung giebt der Hoffnung Raum, dass Illosvay de N. Illosva bei nochmaliger sorgfältiger Prüfung des Gegenstandes seine Meinung über denselben ändern wird.

Ich halte meinerseits meine Behauptung, dass das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd existirt, aufrecht, ebenso wie alle die Schlüsse, welche ich aus meinen früheren systematischen Beobachtungen und Untersuchungen über dasselbe gezogen habe.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, ^{21. November} 1893.
_{3. December}

569. J. Shields: Ueber die Stärke der *o*-Sulfobenzoëssäure.

(Eingegangen am 8. December.)

In einer Abhandlung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzoësäuresulfid¹⁾ macht Hr. J. A. Jesurun darauf aufmerksam, dass die *o*-Sulfobenzoëssäure eine stärkere Säure als die Salzsäure ist. Er sagt: »Wird das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser bei höherer Temperatur (180°) unter Druck erhitzt, so erleidet die zunächst gebildete *o*-Benzaminsulfosäure weitere Zersetzung, und es entsteht schliesslich saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon. Die *o*-Sulfobenzoëssäure ist demnach eine stärkere Säure als die Salzsäure. Dies wurde auch durch einen Nebenversuch bestätigt gefunden. Erhitzt man concentrirte Lösungen von *o*-Sulfobenzoëssäure und Chlorammonium zusammen auf dem Dampfbade, so entweicht Salzsäure, und man erhält beim Erkalten der Lösung die für das saure *o*-sulfobenzoësaure Ammon charakteristischen Krystalle.«

Dass die *o*-Sulfobenzoëssäure eine starke Säure ist, lässt sich schon aus den Messungen Ostwald's über die Affinitätsconstanten der aromatischen Sulfonsäuren²⁾ vermuthen, denn bei den Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe sind bei mässigen Verdünnungen bereits über 90 pCt. der Säuren in die Ionen gespalten.

Indessen ist der Versuch, auf welchem Jesurun seine Behauptung gründet, gar nicht maassgebend. Setzt man zu einer Lösung von Natriumsilikat Schwefelsäure hinzu, so fällt die Kieselsäure nieder und es bleibt Natriumsulfat in der Lösung zurück. Demnach scheint der

¹⁾ Diese Berichte 26, 2289.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 406.