

492. O. Brunck: Die quantitative Bestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 19. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ veröffentlichte ich unter diesem Titel in den »Berichten« eine Arbeit, welche sich mit der Einwirkung des Ozons auf Jodkalium beschäftigte. Ich zeigte, dass man bei der jodometrischen Bestimmung des Ozons wesentlich verschiedene Resultate erhält, je nachdem man dieses Gas durch eine neutrale oder durch eine angesäuerte Jodkaliumlösung zersetzt. Im Ferienhefte dieser Berichte unterzieht Hr. Ladenburg²⁾ meine Abhandlung einer Kritik, die mich zu einer Erwiderung nöthigt.

Hr. Ladenburg sagt: »Da man schon seit Schönbein weiss, dass Ozon aus neutralen Jodkaliumlösungen freies Alkali erzeugt, so sollte man glauben, dass ein Chemiker nicht ernstlich daran denken könne, Jod in einer solchen Lösung durch thioschwefelsaures Natrium zu bestimmen.«

Diesen Satz unterschreibe ich wörtlich. Weder mir ist es jemals eingefallen, das Jod in der alkalischen Flüssigkeit zu titriren, noch habe ich an die Möglichkeit einer derartigen Ozonbestimmung durch einen Anderen gedacht, geschweige denn dieselbe in den Rahmen meiner Untersuchungen gezogen. Im Gegentheil, ich hielt das Ansäuern vor dem Titriren für etwas so Selbstverständliches, dass ich diese Operation bei der Beschreibung meiner Versuche garnicht besonders erwähnte. Dass ich dieselbe aber stillschweigend vorausgesetzt habe, geht aus verschiedenen Stellen meiner Abhandlung hervor, wo ausdrücklich gesagt ist, dass stets in saurer Lösung titirt wurde. So findet sich auf S. 1833 der Passus: » . . . da auch bei Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung vor³⁾ der Titration angesäuert werden muss, behufs Zersetzung des gebildeten Jodats.« Ferner heisst es auf S. 1837: »Danach musste vermuthet werden, dass aus einer neutralen Jodkaliumlösung beim nachherigen Ansäuern nicht die dem zersetzten Ozon äquivalente Menge Jod ausgeschieden werde.«

Weiter sagt Hr. Ladenburg: »Jedenfalls hat schon Schöne vor 21 Jahren Ozon durch eine mit Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung titirt, wenn er auch aus besonderen, durch den Versuch bedingten Gründen, die Säure erst nach der Einwirkung auf das Ozon zusetzte, was aber, wenn überhaupt, höchstens einen kleinen Fehler veranlasste.«

¹⁾ Diese Berichte 33, 1832. ²⁾ Diese Berichte 33, 2282.

³⁾ In Folge eines Druckfehlers steht im Originale »zu«.

Ja, das war ja eben der Zweck meiner Arbeit, zu zeigen, dass es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man vor oder nach dem Einleiten des Ozons ansäuert, mit anderen Worten: ob man das Ozon durch verdünnte Jodwasserstoffsäure zersetzt, mit welcher es glatt reagirt, oder ob man dazu eine neutrale Jodkaliumlösung verwendet, in welcher eine ganze Anzahl von Reactionen neben einander vorgeht, deren quantitativer Verlauf sich nicht verfolgen lässt, jedenfalls aber ein sehr verschiedener ist je nach den gewählten Versuchsbedingungen. Das Resultat meiner Versuche, dass man im letzteren Falle bedeutend weniger Ozon findet als im ersteren, hat mich selbst überrascht, nachdem auch ich früher der Ansicht war, es sei ziemlich belanglos, wann die Säure zugesetzt wird. Indess glaube ich für diese auffallende Thatsache eine plausible Erklärung gegeben zu haben.

Ferner macht mir Hr. Ladenburg den Vorwurf, dass ich keinen Beweis für die Richtigkeit der von mir empfohlenen Methode gebracht habe, da ich keinerlei Controlle für den Ozongehalt des von mir verwandten Gases gehabt habe.

Auf diese Schwierigkeit habe ich selbst hingewiesen und betont, dass meine Untersuchung sich in Folge dessen darauf beschränken müsse, in beiden Fällen nach möglichen Fehlerquellen zu fahnden. Schliesslich habe ich dann diejenige Methode empfohlen, bei der ich solche Fehlerquellen — im Gegensatze zu der anderen — nicht finden konnte. Hr. Ladenburg controllirt die Richtigkeit der jodometrischen Methode, indem er die Dichte des Gasgemisches bestimmt und daraus den Procentgehalt an Ozon berechnet, erhält dabei aber eine Differenz von nahezu 5 pCt., woraus hervorgeht, dass die Controlle auch nur eine annähernde ist. Ob dieselbe eine genauere wird bei der Untersuchung ozonarmer Gase, möchte ich bezweifeln. Bei den mir zu Gebote stehenden Mitteln war ich überhaupt nur in der Lage, ozonhaltiges Gas von verhältnissmässig geringer Concentration zu untersuchen.

Was die Frage nach dem Molekulargewichte des Ozons betrifft, so bezog sich meine Bemerkung, dasselbe sei trotz der Versuche L'adenburg's noch nicht als gleich 48 erwiesen, nur auf die Beweisführung Hrn. Ladenburg's. Denn meines Erachtens wurden die Einwände von Städel¹⁾ und Gröger²⁾ gegen dieselbe durch die kurz darauf in den Berichten gebrachte Entgegnung³⁾ keineswegs entkräftet. Im Uebrigen lag mir nichts ferner, als den Werth der Versuche Hrn. Ladenburg's durch diese Bemerkung herabzusetzen. Derselbe hat das unbestreitbare grosse Verdienst, das Ozon in so

¹⁾ Diese Berichte 31, 3143.

²⁾ Diese Berichte 31, 3174.

³⁾ Diese Berichte 32, 221.

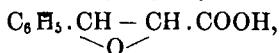
hoch concentrirter Form dargestellt zu haben, wie kein anderer Forscher vor ihm. In Folge dessen kommt auch der mit diesem Gase ausgeführten Dichtebestimmung eine sehr grosse Bedeutung zu. Aber auf sie allein auch muss sich die Berechnung des Molekulargewichtes vorläufig stützen. Wenn auch die direct bestimmte Dichte des Gases von 1.3698 mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit für die Molekulargrösse 48 spricht, wenn ich auch die persönliche Ueberszeugung habe, dass, falls es gelingen sollte, das Ozon einmal in völlig reinem Zustande herzustellen, die damit anzustellenden Versuche diese Zahl bestätigen werden, wenn ich selbst keinen Anstand genommen habe, dieselbe meinen eigenen Versuchen zu Grunde zu legen, so glaube ich doch nicht, dass wir jetzt schon die Frage nach dem Molekulargewichte des Ozons als völlig abgeschlossen betrachten dürfen.

Freiberg i. S., Chem. Laboratorium der Kgl. Bergakademie,
17. October 1900.

493. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die partielle Verwandlung der Phenyloxyacrylsäure in Phenylbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 13. August.)

Die Constitution der »Phenyloxyacrylsäure«:



ergiebt sich aus den früher von mir mitgetheilten Beobachtungen¹⁾.

Wie die Glycidsäure der Fettreihe durch Mineralsäuren einerseits in Glycerinsäure, andererseits in Acetaldehyd und Kohlensäure übergeführt wird, so giebt die Phenyloxyacrylsäure bei der gleichen Behandlung Phenylglycerinsäure, resp. Phenylacetaldehyd und Kohlensäure. Die Bildung des Aldehyds tritt jedoch bei der letzteren Säure in den Vordergrund; trotzdem gelingt es, wie ich früher gezeigt habe, unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln, die Zersetzung bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure hintanzuhalten und eine Addition von Salzsäure zu bewerkstelligen unter Bildung von Phenyl- β -chlor-milchsäure.

Eine dritte Umsetzung der Phenyloxyacrylsäure habe ich kürzlich beobachtet.

Zincke²⁾ hat gezeigt, dass das Phenyläthylenoxyd beim Erwärmen mit Schwefelsäure in den isomeren Phenylacetaldehyd übergeht, Ganz analog lässt sich die als Phenyläthylenoxydcarbonsäure er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 137.

²⁾ Diese Berichte 11, 1402.