

von Krüss und Palmaer¹⁾ durch Kochen festen Sulfats mit Ammoniak erhalten worden. Auch bei der Fällung aus Lösung ist, wie die letzte Reihe der mitgeteilten Versuche zeigt und ein Kontrollversuch mit Thoriumsulfat, das aus dem französischen Nitrat bereitet war, zu bestätigen schien, Anwesenheit von Sulfat der Bildung der wenig löslichen Modifikation günstig. Ob und inwieweit außer der physikalischen Beschaffenheit des Niederschlages etwa noch die Anwesenheit von Spuren fremder Erden den Farbton des Thoriumhydroxyds beeinflußt, ist eine andere Frage, die nur durch Anwendung größerer Materialmengen zu entscheiden wäre.

An Olivin, Enstatit, Kalkspat und Dolomit wurde eine Stichprobe gemacht, ob sich die Silbernitratreaktion auch zur Unterscheidung von Mineralien eignet. Ein Olivin von Dockweiler in der Eifel und ein Enstatit von Kupferberg wurden in fein gepulvertem Zustande zur Entfernung etwa anwesenden Kalkgesteins mit heißer Essigsäure gewaschen, mit Wasser von Säure befreit und mit Silbernitratlösung erwärmt. In beiden Fällen trat eine schwach graue bis graubraune Färbung auf, doch konnte der als Orthosilicat stärker basische Olivin nicht mit Sicherheit als wirksamer von dem Metasilicat Enstatit unterschieden werden. Gepulverter Kalkspat fällte unter gleichen Bedingungen hellgelbes Silbercarbonat, dolomitischer Kalkspat färbte sich entsprechend der stärkeren Hydrolyse des Magnesiumcarbonats schnell tiefdunkel.

726. W. Manchot und W. Kampschulte: Über die sauren Eigenschaften des Ozons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1907.)

Vor mehreren Jahren haben Baeyer und Villiger²⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß das Ozon ein Säureanhydrid sei. Diese Vermutung gründete sich auf ihre Beobachtung, daß Kalium-, Natrium- und Rubidiumhydroxyd im festen Zustande oder in sehr konzentrierten wäßrigen Lösungen durch Ozon orangebraun bezw. gelblich gefärbt werden.

Diese Beobachtung von Baeyer und Villiger ist unseres Wissens seither die einzige experimentelle Unterlage für die sauren Eigenschaften des Ozons geblieben.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **14**, 361 [1897].

²⁾ Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 3038 [1902].

Bei Versuchen, welche wir über die Wirkung von Metalloxyden bei der Reaktion zwischen Ozon und metallischem Silber im Anschluß an unsere frühere Mitteilung¹⁾ anstellten, sind wir beim Operieren mit starkem Ozon auf einige Erscheinungen aufmerksam geworden, welche geeignet scheinen, die sauren Eigenschaften des Ozons näher zu kennzeichnen, und wir wollen sie im Folgenden mitteilen.

Charakteristisch ist das Verhalten des Ozons gegen Ammoniak. Leitet man in flüssiges Ammoniak, welches durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton gekühlt wird, Ozon ein, so färbt es sich intensiv orangerot. Die Färbung hält sich in dem Kältegemisch einige Zeit, auch wenn man den Ozonstrom unterbricht, verschwindet aber beim Herausnehmen aus der Kältemischung bereits bei einer Temperatur, wo Ammoniak noch flüssig ist.

Beim Eintragen der gefärbten Ammoniakflüssigkeit in abgekühlte Titanschwefelsäure läßt sich sehr leicht Wasserstoffsperoxyd nachweisen, und dieser Nachweis gelingt merkwürdigerweise auch dann noch recht gut, wenn die Flüssigkeit schon wieder farblos geworden ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet Ozon mit Ammoniak dicke Nebel.

Diese Nebelbildung ist bereits in Gmelin-Krauts Handbuch²⁾ unter Bezugnahme auf Schönbein, sowie in Moissans Chimie minérale³⁾ als von Houzeau herrührend erwähnt. Sie soll nach diesen Autoren auf momentaner Bildung von Ammoniumnitrat und -nitrit beruhen. Die Literaturstellen selbst sind in beiden Fällen nicht angegeben. Wir prüften die Dämpfe mittelst Ferrosulfat und konnten kein Stickoxyd nachweisen. Von einer momentanen Nitritbildung kann somit keine Rede sein. Jene älteren Angaben beruhen vielleicht auf der Benutzung eines nicht eindeutigen Agens. Jedenfalls aber werden sie belanglos durch das von uns beobachtete Verhalten des flüssigen Ammoniaks, welches dem der Ätzalkalien analog ist.

Ferner beobachteten wir eine in manchen Fällen sehr starke Nebelbildung mit organischen Basen, wie Methylamin, Trimethylamin, Piperidin, Anilin, Toluidin u. a. Die Nebelbildung mit Ozon tritt allerdings bei manchen nicht basischen organischen Substanzen ebenfalls auf, aber nicht in dieser charakteristischen und intensiven Weise. Wenigstens ist sehr deutlich erkennbar, daß sie mit den stärkeren Basen intensiver ist, als mit den schwachen.

Baeyer und Villiger konnten bei den Ozonverbindungen der Ätzalkalien — aufgeführt sind Natrium-, Kalium- und Rubidiumhydr-

¹⁾ Manchot und Kampschulte, diese Berichte 40, 2894 [1907].

²⁾ Bd. I, 28 [1872].

³⁾ Bd. I, 229 [1904].

oxyd — Wasserstoffsperoxyd nicht als Zersetzungsprodukt nachweisen. Auch wir fanden es beim Ätznatron schwierig, diesen Nachweis zu führen, doch haben wir nach wiederholten Versuchen mit Titansäure eine zwar schwache, aber deutliche Reaktion bekommen. Dagegen haben wir bei dem Ozonderivat von Kalium-, Rubidium- und Caesiumhydroxyd intensive Färbungen beobachtet, wenn die möglichst stark gefärbten festen Substanzen in gut abgekühlte Titanschwefelsäure eingetragen wurden.

Die Beständigkeit dieser Ozonverbindungen fällt in der Alkalireihe vom Caesiumderivat, welches das beständigste ist, zum Lithium. Bei Lithiumhydroxyd konnten wir auch bei Kühlung mit dem Kohlensäuregemisch keinerlei Färbung durch Ozon erzielen, bei den anderen Ätzalkalien wird durch so starke Abkühlung die Reaktion außerordentlich verlangsamt, letzteres am wenigsten beim Caesiumhydrat, welches gegenüber dem Ozon das reaktionsfähigste von den Ätzalkalien ist.

Das Derivat des Ätznatrons entfärbt sich beim Erhitzen in einem Strom von etwa 8—9-prozentigem Ozon bei ca. 90°, das des Ätzkalis bei ca. 110°, das des Rubidiumhydroxydes bei ca. 140°. Beim Hinausgehen über diese Temperaturen verschwindet die Färbung vollständig, tritt aber unterhalb derselben sofort wieder auf. Diese Temperaturen noch genauer bestimmen zu wollen, hat wenig Zweck, da sie durch den Wassergehalt der Substanz und die Stärke des Ozons ein wenig verschoben werden, und natürlich auch der Punkt, wo beim Hinaufgehen vollständige Entfärbung oder beim Heruntergehen beginnende Färbung eintritt, nicht sehr genau zu erkennen ist.

Beim Caesiumhydroxyd fällt die Färbung erst gegen 140° stark ab und ist bei etwa 160° sehr schwach. Die letzten Reste von Färbung bleiben hier sehr hartnäckig haften und sind auch nach dem Schmelzen (ca. 200°) bis gegen 220° hin noch wahrnehmbar.

Die Zersetzung ist auch bei den andern Ätzalkalien nicht vom Schmelzpunkt abhängig; bei Natrium- und Kaliumhydroxyd verschwindet sie vor dem Schmelzen, und bei einem Rubidiumhydroxyd, welches beim Erhitzen auf hohe Temperatur entwässert und erst weit über 140° geschmolzen war — vorher bei 140° —, wurde die Temperaturgrenze für die Zersetzung des Ozonderivates nur ganz unwesentlich erhöht (siehe unten).

Das geschmolzene Alkali entwickelt fortgesetzt Gas, lagert also fortgesetzt Ozon an und spaltet Sauerstoff wieder ab, was zugleich durch die mittels Tetrabase leicht erkennbare starke Zerstörung des Ozons nachgewiesen wurde. Die gefärbten Substanzen spalten ebenfalls bei ihrem Zerfall weder in der Hitze noch bei Zimmertemperatur

Ozon ab. Denn, wenn man die Zersetzung in der Weise beobachtet, daß man zuerst das in einem Rohr befindliche Alkali mittels Ozon kräftig färbt, darauf das anhängende Ozon durch einen raschen Strom von trockenem Sauerstoff völlig verjagt, und endlich die Entfärbung in einem Sauerstoffstrom mit oder ohne Erwärmen erfolgen läßt, so kann man in dem austretenden Gasstrom mittels Tetrabase kein Ozon nachweisen.

Das Lithiumhydroxyd verhält sich bereits bei Zimmertemperatur so wie die anderen Ätzalkalien bei weit höherer Temperatur, d. h. es färbt sich überhaupt nicht, reagiert aber ohne Zweifel ganz analog wie diese, denn es zerstört schon bei Zimmertemperatur Ozon sehr rasch.

Wie haben also bei den Ätzalkalien eine vollständige Reihe, in welcher die Beständigkeit der Ozonverbindungen mit fallendem Atomgewicht abnimmt. Das Lithium spiegelt bei dieser Reaktion mit dem Ozon die Beziehungen wieder, welche es nach seinem sonstigen chemischen Verhalten mit den Erdalkalien verbindet.

Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumoxyd zerstören Ozon bereits bei Zimmertemperatur überraschend schnell. Es genügt z. B., 8-prozentiges Ozon in mässig schnellem Tempo durch eine etwa 30 cm lange oder noch kürzere Schicht dieser Oxyde zu leiten, um es so vollständig zu zerstören, dass in dem austretenden Gas weder mittels Tetrabase noch durch den Geruch auch nur Spuren von Ozon wahrnehmbar sind.

Daß auch hier diese Zerstörung des Ozons auf dem gleichen Reaktionsverlauf beruht, wie bei den Hydroxyden der Alkalimetalle mit hohem Atomgewicht, zeigte sich, als wir Ozon bei Abkühlung mittels fester Kohlensäure und Aceton auf die Oxyde der Erdalkalien einwirken ließen. Hierbei nahm das Bariumoxyd sehr deutlich eine gelbliche Färbung an; schwächer, aber noch immer erkennbar, war die Färbung beim Calciumoxyd und nicht mehr wahrnehmbar bei Magnesiumoxyd. Ganz analog wie bei den Alkalien nimmt also auch in der Reihe der Erdalkalien die Beständigkeit der Ozonverbindungen mit fallendem Atomgewicht ab; sie zeigt in beiden Reihen dieselbe Abstufung, welche auch bei anderen Verbindungen, z. B. den Carbonaten, auftritt.

Es dürfte nach diesen Beobachtungen die Sauerstoff übertragende Wirkung der Erdalkalien, welche wir bei der Reaktion zwischen Ozon und metallischem Silber beobachtet haben, in dem Sinne zu erklären sein, daß sich das Ozon zunächst mit dem Ätzkalk verbindet und diese Verbindung ihren Sauerstoff an das Silber abgibt. Dies ent-

spricht durchaus den Anschauungen, welche Manchot wiederholt vertreten hat¹⁾.

Die Bindung des Ozons ist bei den Ätzalkalien von starker Wärmeentwicklung begleitet. Auch die Erdalkalien und Magnesiumoxyd, sowie Lithionhydrat erwärmen sich beim Darüberleiten von Ozon.

Die Verbindungen werden durch Wasser schnell zersetzt. Das Wasser wirkt aber nicht allein zersetzend auf die entstandenen Verbindungen, sondern es wirkt auch der Reaktion der Alkalien mit dem Ozon direkt entgegen. Dies ist daran zu erkennen, daß Laugen durchaus nicht eine so starke Zersetzung des Ozons herbeiführen, als nach ihrem Alkaligehalt zu erwarten wäre.

Als wir z. B. schwaches, nur $\frac{1}{2}$ —1-prozentiges Ozon durch 50-prozentige Natronlauge leiteten, passierte der größte Teil des Ozons bei Zimmertemperatur unzersetzt hindurch, erst bei etwa 70° fand eine erhebliche Zersetzung des Ozons statt. Die Ursache dieser reaktionshemmenden Wirkung des Wassers möchten wir darin erblicken, daß sich das Ozon, wie ja sein Verhalten gegenüber den festen Alkalien zeigt, mit dem undissoziierten Alkalihydroxyd verbindet, dessen Menge in den verdünnten Laugen durch elektrolytische Dissoziation, in den konzentrierten durch Hydratbildung vermindert ist. Dementsprechend zerstört kristallisiertes Barythydrat Ozon erheblich weniger wie stark entwässertes Bariumoxyd.

Durch diese Einflüsse von Wasser oder Feuchtigkeit wird die quantitative Ermittlung der Zusammensetzung dieser Verbindungen sehr erschwert, zumal ja andere Lösungsmittel als Wasser der Natur der Sache nach nicht in Betracht kommen können und mit den festen Substanzen eine vollständige Umsetzung schwer zu erreichen ist. Nach unseren bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen scheint die Menge des gebundenen Ozons größer zu sein, als einem O₃ auf zwei Atome Metall entspricht.

Baeyer und Villiger vermuten bei der Ozonverbindung des Rubidiumhydroxydes Identität mit dem Rubidiumdioxyd, welches nach Erdmann und Köthner²⁾ bei der Einwirkung von Sauerstoff auf metallisches Rubidium entsteht.

Allerdings ist nun ein Einwand, den man gegen diese Vermutung erheben konnte, daß nämlich das Ozonderivat des Rubidiums dann

¹⁾ Vgl. Manchot, diese Berichte **39**, 1356 [1906]; Ann. d. Chem. **325**, 93 [1902]. Eine ausführliche Zusammenfassung wird demnächst in den Sitzungsberichten der Physik.-Medizin. Ges. zu Würzburg auf Grund eines am 21. Nov. 1907 gehaltenen Vortrages erscheinen.

²⁾ Erdmann und Köthner, Ann. d. Chem. **294**, 65 [1897].

bei der Zersetzung mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefern müßte — wie es nach Erdmann und Köthner bei dem Rubidiumdioxyd der Fall ist —, durch unsere eigenen Beobachtungen beseitigt (s. oben). Dennoch möchten wir nicht an die Identität dieser beiden Substanzen glauben, denn das Rubidiumdioxyd schmilzt nach der Beschreibung der genannten Autoren unzersetzt und verträgt Temperaturen bis zu 500°. Das Ozonderivat des Rubidiumhydroxydes ist dagegen oberhalb von etwa 140° (s. oben) vollständig zersetzt. Außerdem ist es nach allem, was wir über das Reagieren des freien Sauerstoffs einerseits und des Ozons andererseits jetzt wissen, daß nämlich beide zunächst mit dem ganzen Molekül reagieren, auch theoretisch wahrscheinlich, daß die Reaktionen zwischen Rubidiummetall und Sauerstoff bzw. Rubidiumhydroxyd und Ozon verschiedene Produkte liefern müssen.

Zur Charakterisierung der sauren Eigenschaften des Ozons haben wir endlich noch folgende Beobachtungen anzuführen:

Starkes Ozon raucht an feuchter Luft. Dies läßt sich mit mindestens 6-prozentigem Ozon sehr deutlich, mit schwächerem als 2-prozentigem kaum erkennen. Mit starkem Ozon wird es beim Darüberhauchen oder Annäherung eines feuchten Gegenstandes stets sehr deutlich.

Blaues Lackmuspapier wird von Ozon schwach, aber sehr deutlich gerötet, auch mit anderen Indicatoren wie Methylorange, Dimethylorange usw. erhält man eine unverkennbare saure Reaktion.

Ozon macht Wasser leitend für den elektrischen Strom.

Wir haben diese Beobachtung mit großem Mißtrauen betrachtet, weil wir in der Literatur eine Angabe von Gräfenberg¹⁾ finden, welcher eine Zunahme der Leitfähigkeit durch Einleiten von Ozon in Wasser nicht konstatieren konnte. Wir haben deshalb mit besonderer Sorgfalt darauf geachtet, daß keine Verunreinigungen in das Wasser gelangen konnten, welche, sei es selbst, sei es etwa nach Oxydation durch Ozon, die Leitfähigkeit des Wassers hätten verursachen können. In Leitfähigkeitswasser wurde direkt im Untersuchungsgefäß bei der Versuchstemperatur (0.2°) zuerst $\frac{1}{2}$ Stunde lang Sauerstoff eingeleitet und festgestellt, daß keine Leitfähigkeit eingetreten war. Darauf wurde ebensolange 7—8-prozentiges Ozon eingeleitet. Es ergab sich dann bei jedem Versuch eine deutliche Leitfähigkeit, die wir somit nur der Einwirkung des Ozons auf das Wasser zuschreiben können.

Von der Abwesenheit von Stickoxyden in dem Ozonisator, deren Entstehung übrigens auch von anderen Autoren niemals behauptet worden ist, haben wir uns noch besonders überzeugt.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 36, 355.

Einige Beobachtungen deuten darauf hin, daß die sauren Eigenschaften des Ozons zum Teil auch einem Zersetzungsprodukt zukommen, d. h. einer Substanz, welche zum Ozon nicht mehr in der einfachen Beziehung eines Hydrates steht, sondern ein Zersetzungsprodukt eines solchen Hydrates zu sein scheint. So behält die wäßrige Lösung des Ozons schwach saure Reaktion und schwach oxydierende Eigenschaften auch dann noch, wenn Ozon nicht mehr nachweisbar ist. Auch die Substanz, welche in den bei Zimmer-temperatur entstehenden Ammoniaknebeln enthalten ist, muß sich von einem derartigen Zersetzungsprodukt herleiten, da ja, wie oben bemerkt, das primäre Ozonderivat des Ammoniaks sich bereits unterhalb von 0° zersetzt.

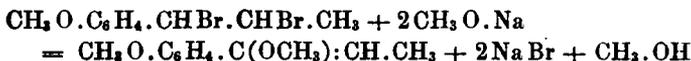
Mit den Einwirkungsprodukten des Ozons auf anorganische und organische Basen sind wir weiter beschäftigt.

727. J. Houben und Karl Führer: Über Alkyl-glykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1907.)

Wallach und Pond¹⁾ haben vor längerer Zeit interessante Beobachtungen mitgeteilt, die sie beim Studium der Einwirkung von Natriummethylat auf Bromadditionsprodukte aromatischer Propenylverbindungen machten. Sie fanden dabei, daß eines der beiden Bromatome zusammen mit einem Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt, das andere dagegen sich gegen eine Methoxygruppe austauscht. So entsteht z. B. aus dem Anetholdibromid nach der Gleichung:



der Methyläther eines ungesättigten Alkohols. Als beachtenswerte Gesetzmäßigkeit ergab sich hierbei, daß immer das zum Methyl der Propenylgruppe α -ständige — zum Aryl also in β -Stellung stehende — Bromatom als Bromwasserstoff entfernt, das zum Aryl α -ständige indessen substituiert wird.

In gleicher Richtung bewegen sich Untersuchungen von Hell und Portmann²⁾, welche fanden, daß zuerst die Substitution des α -stän-

¹⁾ Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen vom 11. Mai 1895 (Mathem.-phys. Kl., S. 177). — Diese Berichte 28, 2714 [1895].

²⁾ Diese Berichte 28, 2088 [1895]; 29, 676 [1896].