

Bav. 2469 / 1866, 2

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1866. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1866.

In Commission bei G. Franz.

2

60 6

richtungen und Maschinen sind im Laufe der Zeit sehr zahlreich geworden; eine eingehende Beurtheilung derselben, so wie die Beschreibung eines Apparates, welcher nach meinen Erfahrungen allen Anforderungen in dieser Beziehung entspricht, behalte ich mir als Ergänzung dieser Mittheilung für die nächste Folge vor. —

Zur Vorlage kam von Herrn Schönbein in Basel eine Abhandlung:

„Ueber die bei der langsamen Oxidation organischer Materien stattfindende Bildung des Wasserstoffsuperoxides“.

Es giebt der chemischen Erscheinungen nicht Wenige, welche zwar im Allgemeinen schon längst, doch aber nicht so genau gekannt sind, als sie es sein könnten und im Interesse der Wissenschaft auch sein sollten, Letzteres schon deshalb, weil deren vollständigere Kenntniss möglicher Weise eine allgemeine theoretische Bedeutung haben, d. h. unsere Einsicht in den Zusammenhang scheinbar von einander unabhängigen Thatsachen wesentlich erweitern könnte.

Seit ich mich mit Chemie beschäftige, sind es daher auch vorzugsweise Erscheinungen der bezeichneten Art gewesen, denen ich meine Aufmerksamkeit zuwendete und wie ich gerne glauben möchte, haben meine darauf bezüglichen Untersuchungen zu Ergebnissen geführt, welche nicht ohne allen wissenschaftlichen Werth sind.

Die meisten meiner dessfallsigen Arbeiten bezogen sich auf die Oxidation unorganischer und organischer Materien,

welche schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den freien Sauerstoff bewerkstelliget wird und wovon uns die langsame Verbrennung des Phosphors das merkwürdigste Beispiel liefert, wesshalb ich auch mit diesem Gegenstande meine Sauerstoffuntersuchungen begonnen.

Als eines der in theoretischer Hinsicht wichtigern Ergebnisse, zu welchen die auf dem bezeichneten Erscheinungsgebiet angestellten Forschungen mich geführt haben, betrachte ich die Ermittlung der Thatsache, dass bei der langsamen Oxidation vieler Substanzen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter der Mitwirkung des Wassers bewerkstelliget, Wasserstoffsuperoxid erzeugt wird. Da ich Grund hatte zu vermuthen, dass es auch Fälle langsamer Oxidation gebe, wo die Anwesenheit von Wasser keine unerlässliche Bedingung für die Bildung des besagten Superoxides sei, so wird man aus den nachstehenden Angaben ersehen, in wie weit diese Vermuthung als gegründet sich erwiesen.

Aether. Aus meinen bisherigen Beobachtungen muss ich schliessen, dass in völliger Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur der reine Aether (Aethyloxid) und gewöhnliche Sauerstoff so gut als gleichgültig zu einander sich verhalten, während erfahrungsgemäss unter dem Einflusse des Lichtes beide Materien in schon merklicher, wenn auch langsamer Weise chemisch aufeinander wirken.

Dass der mit atmosphärischer Luft in Berührung stehende Aether allmählich sich verändere und sauer werde, ist schon von Gay-Lussac beobachtet worden, ohne dass jedoch der französische oder ein anderer Chemiker die Sache näher untersucht hätte. Ich selbst fand schon vor Jahren, dass bei längerem Einwirken des Sauerstoffes auf den Aether merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid gebildet werden, welche Thatsache bis dahin unbekannt geblieben war und die durch die weitere von mir gemachte Beobachtung, wenn auch nicht erklärt, doch begreiflicher

wurde, dass nemlich der Aether HO_2 reichlich in sich aufzunehmen und neben ihm zu bestehen vermag, ohne dass er merklich reducirend auf das Superoxid einwirkte.

Da mein durch längeres Zusammenstehen mit atmosphärischem Sauerstoff HO_2 -haltig gewordener Aether möglicher Weise noch kleine Mengen Wassers enthalten haben konnte, so wendete ich bei meinen neuesten Versuchen einen Aether an, von dem ich annehmen durfte, dass er wasserfrei und auch in anderweitiger Beziehung chemisch rein gewesen sei.

Hundert Gramme dieses Aether wurden in einer mit reinem Sauerstoffgas gefüllten weissen und zweiliter grossen Glasflasche der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Nachdem die Flüssigkeit bei jeweiligem Schütteln etwa 14 Tage lang, welche eben nicht sehr sonnenreich waren, unter diesen Umständen sich befunden hatte, liessen sich darin mittelst Jodkaliumstärkepapiers¹⁾ schon merkliche Spuren Wasserstoffsuperoxides nachweisen und kaum ist nöthig beizufügen, dass diese Reaction des Aethers auf das Superoxid um so stärker ausfiel, je länger derselbe in Berührung mit dem beleuchteten Sauerstoff gestanden. Hatte dieses Gas fünf Monate hindurch (von Mitte Novembers bis zur Mitte des Aprils, während welcher Zeit der Himmel

1) Ich will hier die von mir schon früher gemachte Angabe in Erinnerung bringen, dass die HO_2 -haltigkeit des Aethers am bequemsten mit Hülfe des Jodkaliumstärkepapiers erkannt wird und zwar so, dass man Letzteres mit der auf HO_2 zu prüfenden Flüssigkeit benetzt. Bleibt nach der Verdunstung des Aethers das Reagenspapier vollkommen weiss, so darf man denselben als HO_2 -frei betrachten, enthält er aber auch nur schwache Spuren des genannten Superoxides, so wird die benetzte Stelle des Papiers nach kurzer Zeit sichtlich gelb, dann mit Wasser befeuchtet deutlich violett, bei grösserm Wasserstoffsuperoxidgehalt des Aethers tiefbraun und beim Benetzen mit Wasser tief schwarzblau gefärbt erscheinen.

häufiger bedeckt als klar war) auf den Aether eingewirkt, so färbte sich diese Flüssigkeit beim Zusammenschütteln mit einigen Tropfen SO_3 -haltiger verdünnter Chromsäurelösung tief lasurblau, welche Reaction die Anwesenheit schon merklicher Mengen von HO_2 bearkundete, insofern auf dieses Superoxid die Chromsäure keineswegs das empfindlichste Reagens ist, obwohl es dagegen als eines der allersichersten und charakteristischsten bezeichnet werden darf. Dass der gleiche Aether übrigens auch die anderweitigen HO_2 -Reactionen in augenfälligster Weise hervorbrachte z. B. das Jodkaliumstärkepapier rasch tiefblau, bei nachherigem Befeuchten mit Wasser tief schwarzblau färbt und derselbe merklich stark sauer reagierte, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung.

Da vor dem Beginne des Versuches der dabei verwendete Aether weder eine Spur von Wasserstoffsuperoxid, noch irgend welche Säure enthielt, so musste das zum Vorschein gekommene HO_2 wie auch die saure Materie erst in Folge der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Aethyloxid entstanden sein, was natürlich nur durch die Annahme sich erklären lässt, dass der besagte Sauerstoff auf einen Theil des Aethers oxidirend eingewirkt habe. Da aber die aufeinander wirkenden Substanzen kein Wasser enthielten, so konnte HO_2 wohl nicht anders als dadurch gebildet worden sein, dass der beleuchtete Sauerstoff mit Wasserstoff des Aethers sich verband, sei es, um unmittelbar Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen, sei es, dass eine Wasserbildung derjenigen von HO_2 vorausgegangen.

Die gleichzeitig mit dem Wasserstoffsuperoxid gebildete saure Materie ist von mir nicht weiter untersucht worden, doch möchte ich vermuthen, dass sie ein Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure gewesen sei. Wie mir scheint, lässt die bei gewöhnlicher Temperatur durch beleuchteten Sauerstoff bewirkte Oxidation des Aethers in mehrfacher

Beziehung mit der langsamen Verbrennung der nemlichen Substanz sich vergleichen, welche bei etwa 140° auch ohne die Mitwirkung des Lichtes angefacht wird und wobei nach meinen frühern Versuchen ebenfalls merkliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd und Ameisensäure entstehen.

Amylalkohol (Fuselöl). Zunächst sei bemerkt, dass diese Flüssigkeit mit dem Aether folgende Eigenschaften gemein hat: sie nimmt, mit wässrigem HO_2 geschüttelt, aus diesem Gemisch merkliche Mengen des Superoxides auf, ohne auf Letzteres reducirend einzuwirken; der HO_2 -haltige Amylalkohol tritt umgekehrt an damit geschütteltes Wasser HO_2 ab und zwar so, dass er durch wiederholte Behandlung mit Wasser beinahe vollständig von dem Superoxid sich befreien lässt; der HO_2 -haltige Alkohol wird durch SO_3 -haltige Chromsäurelösung lasurblau gefärbt und endlich vermag der reine Alkohol dem mittelst der erwähnten Säurelösung gebläueten HO_2 -haltigen Wasser die lasurblaue Verbindung zu entziehen, wodurch er selbst unter Entbläuung der wässrigen Flüssigkeit diese Färbung annimmt.

Ein halbes Pfund reinen Fuselöles, nachdem es im zerstreuten Licht zwei Jahre lang mit atmosphärischem Sauerstoff in Berührung gestanden, zeigte in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften, welche dem HO_2 -haltigen Amylalkohol zukommen: es wurde durch SO_3 -haltige Chromsäurelösung tief lasurblau gefärbt und mit dem gleichen Volumen Wassers nur eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt, trat das Oel so viel HO_2 an jene Flüssigkeit ab, dass dieselbe unter Beihülfe der besagten Säurelösung ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aethers tief lasurblau zu färben, wie auch die übrigen HO_2 -Reactionen in augenfälligster Weise hervorzubringen z. B. mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. in Berührung gesetzt, eine merkliche Entwicklung von Sauerstoffgas zu verursachen vermochte, wobei noch zu erwähnen ist, dass das unter den erwähnten

Umständen HO_2 -haltig gewordene Fuselöl deutlich sauer reagierte.

Aus den voranstehenden Angaben geht mit Gewissheit hervor, dass gleich dem Aether auch der Amylalkohol mit gewöhnlichem Sauerstoff allmählich merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides nebst einer sauren Materie erzeugt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe, die aber Baldriansäure sein dürfte ²⁾. Mit den dem Fuselöl zunächst stehenden Alkoholen des Butyls und Copoyls habe ich noch keine Versuche angestellt; es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass sie dem Amylalkohol gleichen werden.

Aceton. Auch mit dieser Flüssigkeit vermag der beleuchtete Sauerstoff Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen, wie daraus abzunehmen ist, dass zwanzig Gramme reinen Acetons, nachdem sie in einer halbliter grossen lufthaltigen Flasche eine Woche lang der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt gewesen waren, so viel HO_2 enthielten, um ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aether mit Beihilfe einiger Tropfen SO_3 -haltiger Chromsäurelösung deutlichst bläuen zu können. Damit jedoch diese Reaction augenfällig wurde, musste dem Gemisch so viel Wasser zugefügt werden, dass der Aether von der übrigen Flüssigkeit

2) Mir vorbehaltend, späterhin noch einmal einlässlicher auf den Gegenstand zurück zu kommen, will ich für jetzt nur im Allgemeinen auf einen merkwürdigen Unterschied aufmerksam machen, welcher zwischen frischem und solchem Fuselöl besteht, das durch mehrjährige Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff HO_2 -haltig geworden war und der darin besteht, dass Letzteres, durch Schütteln mit Eisenvitriollösung vollständig seines HO_2 -Gehaltes beraubt und dann wieder mit beleuchtetem Sauerstoff unter jeweiligem Schütteln in Berührung gesetzt, schon in wenigen Tagen so viel Wasserstoffsuperoxid erzeugt, dass es durch SO_3 -haltige Chromsäurelösung merklich stark lasurblau gefärbt wird, während frisches Fuselöl unter den gleichen Umständen noch keine Spur von HO_2 enthält.

sich abschied. Ich zweifle kaum daran, dass auch noch andere Ketone und eben so die sämtliche Gruppe der Aldehyde ein dem Aceton gleiches Verhalten zeigen werden.

Terpentinöl. Von dieser organischen Materie ist schon längst bekannt, dass sie unter Bildung von Harzen, Kohlen- und Ameisensäure ziemlich rasch Sauerstoffgas verschlucke und meine Versuche haben gezeigt, dass auch noch eine Verbindung des Terpentinöls mit Sauerstoff entstehe, aus welcher der Letztere auf andere oxidirbare Substanzen z. B. auf die Basis der Eisenoxidulsalze, die schweflichte Säure u. s. w. sich übertragen lässt und die ich aus früher angegebenen Gründen als ein organisches Antozonid betrachte.

Vermuthend, dass wie bei der langsamen Oxidation des Aethers, Amylalkohols u. s. w. so auch bei derjenigen des Terpentinöles Wasserstoffsuperoxid gebildet werde, stellte ich folgende Versuche an. Hundert Gramme reinen Terpentinöles wurden in einer litergrossen lufthaltigen Flasche unter häufigem Schütteln und jeweiligem Luftwechsel fünf Monate lang der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Nach Verfluss der ersten Wochen erwies sich das Camphinöl schon so Θ -haltig, dass es mit Beihülfe verdünnter Eisenvitriollösung eine verhältnissmässig beträchtliche Menge Wassers entfärbt, welches durch Indigolösung ziemlich stark gebläuet war, über welche Prüfungsweise weiter unten noch nähere Angaben gemacht werden sollen. Während anfänglich das Terpentinöl eine gleichartige und vollkommen klare Flüssigkeit darstellt und desshalb auch, nachdem es mit Luft zusammen geschüttelt worden, schnell wieder völlig durchsichtig wurde, zeigt dasselbe nach mehr wöchentlicher Besonnung sich so verändert, dass es nach dem Schütteln längere Zeit trüb blieb und wartete man ab, bis das Oel wieder klar geworden war, so hatte sich am Boden der Flasche eine farblose Flüssigkeit abgesondert, welche mit

der Dauer der Einwirkung der beleuchteten Luft auf das Camphenöl an Menge zunahm, so dass sie nach fünfmonatlicher Besonnung gegen sechs Gramme betrug. Mittelst eines Scheidetrichters vom überstehenden Oele getrennt, zeigte dieselbe folgende Reactionen:

1) Sie wurde durch einige Tropfen Chromsäurelösung auf das Tiefste gebläuet, welche Färbung sie selbst dem doppelten Volumen des damit geschüttelten Aethers ertheilte, indem die Flüssigkeit selbst entbläuet wurde.

2) Unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung entfärbte sie verhältnissmässig ziemlich viel SO_3 -haltige Kalipermananganatlösung.

3) Mit Platinmohr, Silberoxid, Bleisuperoxid u. s. w. in Berührung gesetzt, verursachte sie die gleiche Gasentbindung.

4) Durch Indigotinctur stark gebläuet, entfärbte sie sich beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich.

5) Aus dem braunen Gemisch von Ferridcyankalium und einer Eisenoxidsalzlösung fällte sie ziemlich rasch Berlinerblau.

6) Aus Bleiessig schlug sie sofort Bleisuperoxid nieder.

7) Erst mit ein Paar Tropfen Bleiessigs und dann mit einigem Jodkaliumkleister versetzt, bläute sie den Letztern sofort ziemlich stark und beim Zufügen von Essigsäure auf das Allertiefste³⁾.

3) Bekanntlich wird unter der Mitwirkung einer Eisenoxidsalzlösung der Jodkaliumkleister schon durch äusserst verdünntes Wasserstoffsuperoxid tief gebläuet, welche Reaction die oben in Rede stehende Flüssigkeit zwar auch aber nur für einen Augenblick hervorbringt, indem die anfänglich eintretende Bläuung sofort wieder verschwindet, woraus erhellt, dass die besagte Flüssigkeit eine das im ersten Augenblick ausgeschiedene Jod unverweilt wieder bindende

[1866. II. 1.]

Diese Reactionen lassen keinen Zweifel darüber walten, dass unsere Flüssigkeit merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides enthielt und mittelst einer titrirten Kalipermanganatlösung fand ich, dass darin ein volles Procent HO_2 vorhanden war.

Noch ist zu bemerken, dass die gleiche Flüssigkeit das Lakmuspapier stark röthete, da ich aber den grössern Theil derselben für die Reactionen auf HO_2 verbraucht hatte, so konnte die Natur der sauren Materie nicht mit genügender Sicherheit ermittelt werden, doch reichte der verbliebene Rest noch zu folgendem Versuche hin. Nachdem die Flüssigkeit erst durch Natron neutralisirt und mit Wasser stark verdünnt worden war, wurde sie unter jeweiligem Wasserersatze so lange im Sieden erhalten, bis die weggehenden Dämpfe völlig geruchlos waren. Die rückständige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Silberlösung vermischt, schwärzte sich beim Erhitzen in Folge der Ausscheidung metallischen Silbers, welche Reaction auf Ameisensäure schliessen lässt, von der man schon längst annimmt, dass sie bei der Oxidation des Terpentinöles gebildet werde. Wie dem aber auch sein möge, so viel ist jedenfalls gewiss, dass während der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Camphenöl neben andern Verbindungen auch eine merkliche Menge Wasserstoffsuperoxides gebildet wird, welche Thatsache festzustellen der Hauptzweck meiner Versuche war.

Auf den ersten Anblick dürfte es vielleicht auffallend erscheinen, dass das im Laufe von fünf Monaten erzeugte Wasserstoffsuperoxid während eines so langen Zeitraumes

Substanz enthält, dessen chemische Natur ich nicht weiter untersucht habe. Bemerkenswerth in dieser Beziehung ist aber noch die weitere Thatsache, dass die entfärbte Flüssigkeit durch kurzes Schütteln mit atmspärischer Luft schnell wieder gebläuet wird, um diese Färbung nicht mehr zu verlieren.

unzersetzt sich erhalten konnte; es wird jedoch diese Thatsache schon durch den Umstand erklärlich, dass gleichzeitig mit HO_2 auch Säuren entstehen, welche bekanntlich dieses Superoxid ziemlich kräftig vor Zersetzung schützen, wozu noch kommt, dass dasselbe nach meinen neuern Versuchen überhaupt eine grössere Beständigkeit zeigt, als man sie sich bisher gedacht hat.

Es fragt sich nun, aus was in dem vorliegenden Falle das Wasserstoffsuperoxid entstanden sei. Da bei dem beschriebenen Versuche keine trockene, sondern gewöhnlich feuchte Luft angewendet wurde, so ist es möglich, dass Alles dabei zum Vorschein gekommene HO_2 aus atmosphärischem Wasser und Sauerstoff gebildet wurde und das Terpentinöl stofflich Nichts dazu beigetragen hat; es konnte jedoch möglicher Weise ein Theil des Superoxides aus Wasserstoff des Camphens und atmosphärischem O hervorgegangen sein, in welchem Falle auch trockene Luft mit Wasserfreiem Terpentinöl HO_2 erzeugen würde, was durch weitere Versuche zu ermitteln ist. Nachstehende Angaben dürften es aber jetzt schon wahrscheinlich machen, dass Ersteres der Fall, d. h. die Anwesenheit schon fertig gebildeten Wassers eine wesentliche Bedingung für die in Rede stehende Bildung des Wasserstoffsuperoxides sei.

Es ist längst bekannt, dass unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen viele unorganische und organische Materien durch den gewöhnlichen Sauerstoff und bei Anwesenheit von Wasser oxidirt werden, und meine eigenen Versuche haben gezeigt, dass in zahlreichen Oxidationsfällen dieser Art Wasserstoffsuperoxid erzeugt wurde, welche Thatsachen der Vermuthung Raum geben mussten, dass auch dem Terpentinöl beigegebenes Wasser sowohl die Oxidation jener organischen Materie selbst als auch die damit zusammenfallende Bildung des Wasserstoffsuperoxides wo nicht bedingen, doch wesentlich beschleunigen werde. Wie ich

glaube, haben die Ergebnisse meiner Versuche die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt; bevor ich jedoch dieselben näher beschreibe, dürften noch einige Bemerkungen über das Terpentinöl am Orte sein, welches bei meinen Versuchen angewendet wurde.

In einer meiner ältern Mittheilungen ist bereits angegeben, dass auch nur kürzere Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gestandenes Terpentinöl als Θ -haltig sich erweise und sauerstofffrei nur dadurch erhalten werde, dass man es gehörig lange mit Eisenvitriollösung schüttle und nach erfolgter Abklärung der Destillation unterwerfe. Es nimmt nemlich unter diesen Umständen das Eisenoxidul den im Terpentinöl enthaltenen und noch übertragbaren Sauerstoff (Θ) auf, zum Theil als schwer lösliches basisches Oxidsalz sich ausscheidend, zum Theil als saures Salz in der wässrigen Flüssigkeit sich lösend und dieselbe desshalb färbend. Terpentinöl völlig frei von beweglichem Sauerstoff darf daher, mit Eisenvitriollösung zusammengeschüttelt, keine Spur der besagten Eisenoxidsalze bilden; denn enthält das Oel auch nur kleine Mengen solchen Sauerstoffes, so wird die damit behandelte Vitriollösung schon sichtlich dadurch gefärbt.

Ein noch empfindlicheres Reagens auf das im Terpentinöl enthaltene Antozon ist das durch Indigotinctur gebläute Wasser, welches beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt wird. Schüttelt man in einem Probegläschen etwa zehn Gramme durch Indigotinctur nicht stark, doch aber noch deutlichst gebläuten Wassers erst mit einigen Tropfen Terpentinöles zusammen und tritt beim Zufügen eines oder zweier Tropfen der erwähnten Eisensalzlösung keine Entfärbung des Gemisches ein, so darf das Camphenöl als vollkommen sauerstofffrei betrachtet werden.

Wurden in einer litergrossen weissen Flasche 50 Gramme

so beschaffenen Terpentinöles und 100 Gramme Wassers mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht und unter jeweiligem Schütteln der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so vermochte das Wasser, nachdem es eine Woche lang unter diesen Umständen sich befunden hatte, die HO_2 -Reactionen in augenfälligster Weise hervorzubringen z. B. den zu gleichen Raumtheilen damit geschüttelten Aether unter Beisein einiger Tropfen SO_3 -haltiger Chromsäurelösung deutlichst lasurblau zu färben, mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. in Berührung gesetzt, Sauerstoffgas in schon merklicher Menge zu entbinden u. s. w., woraus erhellt, dass das besagte Wasser schon ziemlich reich an Wasserstoffsuperoxid war und kaum ist nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass das Wasser um so HO_2 -haltiger wurde, je länger man dasselbe mit dem Terpentinöl und beleuchteten Sauerstoff in Berührung stehen liess. Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass das gleiche HO_2 -haltige Wasser unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister zwar bläuet, welche Färbung aber so rasch wieder verschwindet, dass man sie kaum wahrnehmen, durch Schütteln des Gemisches mit atmosphärischer Luft jedoch wieder dauernd und rasch hervorrufen kann.

Diese Thatsachen zeigen, wie ich glaube, auf das Augenscheinlichste, dass bei Anwesenheit von Wasser der besonnete Sauerstoff mit dem Terpentinöl ungleich rascher und reichlicher Wasserstoffsuperoxid erzeugt, als diess ohne Beisein des Wassers geschieht, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass das unter den letzterwähnten Umständen gebildete HO_2 wo nicht ausschliesslich doch bei Weitem dem grössern Theile nach aus dem beigefügten Wasser und dem vorhandenen atmosphärischen Sauerstoff entstanden sei, also gerade so, wie diess bei der langsamen Oxidation unorganischer Stoffe z. B. des Phosphors, Zinkes u. s. w. der Fall ist.

Nach Feststellung der Thatsache, dass bei der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und atmosphärischen Sauerstoffes auf das Terpentinöl ziemlich rasch merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid gebildet werden, lag die Vermuthung nahe genug, dass unter den gleichen Umständen auch noch andere organische Materien die Erzeugung des gleichen Superoxides verursachen würden und wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird, verhält sich die Sache auch so.

Zur Anstellung meiner dessfallsigen Versuche wählte ich zunächst sauerstofffreie flüchtige Oele, welche der Gruppe der sogenannten Camphene angehören: Das Wachholder- (Oleum Juniperi), Zitronen-, Copaiv- und Kampferöl (Oleum Lauri camphorae) welches ich der Güte des verstorbenen Prof. Martius aus Erlangen verdanke und fand, dass sie wie das Terpentinöl sich verhielten, d. h. mit beleuchteter Luft und Wasser in Berührung gesetzt, die Bildung von Wasserstoffsuperoxid veranlassten und zwar ebenfalls in einer Menge, dass es mit Hülfe des Aethers und der SO_3 -haltigen Chromsäurelösung sich nachweisen liess.

Unter den von mir bisher untersuchten Camphenen zeichnet sich durch Wirksamkeit vor allen Uebrigen das Wachholderöl aus, wesshalb dasselbe auch ganz besonders dazu geeignet ist, die so merkwürdige Bildung des Wasserstoffsuperoxides zu zeigen, welche bei der langsamen Oxidation organischer Materien stattfindet.

Schüttelte ich in starkem Sonnenschein 10 Gramme des besagten Oeles und 30 Gramme Wassers mit dem Luftgehalt einer halbliter grossen Flasche 20 Minuten lebhaft zusammen, so erhielt Letzteres schon so viel HO_2 , um ein gleiches Volumen reinen damit geschüttelten Aethers unter Beihülfe SO_3 -haltiger Chromsäurelösung deutlichst lasurblau färben zu können. Natürlich wurde das Wasser um so reicher an Wasserstoffsuperoxid, je länger es unter den er-

wähnten Umständen sich befand, so dass schon im Laufe einer Woche eine Flüssigkeit erhalten wurde, welche die HO_2 -Reactionen in augenfälligster Weise hervorbrachte z. B. mittelst der Chromsäure den Aether auf das Tiefste lasurblau färbt, mit angesäuerter Kalipermanganatlösung oder einem gelösten Hypochlorit⁴⁾ eine lebhafte Sauerstoffgasentwicklung verursachte.

Das Wachholderöl zeichnet sich aber auch noch dadurch vor andern obengenannten Camphenen aus, dass es schon in völliger Dunkelheit, mit Wasser und atmosphärischem Sauerstoff in Berührung gesetzt, die Bildung von Wasserstoffsuperoxid verursacht, obwohl, alles Uebrige sonst gleich, merklich langsamer, als sie unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet. 30 Gramme Wassers mit 10 Grammen des Oeles in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche zusammengebracht und jeweilen geschüttelt, war in völliger Dunkelheit nach wenigen Tagen so HO_2 -haltig geworden, dass sie unter Beihülfe SO_3 -haltiger Chromsäurelösung ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aethers deutlichst zu bläuen vermochten.

Mit dieser verhältnissmässig so rasch erfolgenden Bild-

4) Da nach meinen frühern Beobachtungen das Wasserstoffsuperoxid und die gelösten Hypochlorite unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases in Wasser und Chlormetall sich umsetzen, so wendet man am Besten die Lösung eines unterchlorichtsauen Salzes an, wenn es sich darum handelt, die HO_2 -Haltigkeit des Wassers an der Sauerstoffentbindung nachzuweisen, durch welches Mittel in der That schon äusserst kleine Mengen des fraglichen Superoxides sich entdecken lassen. Meinen Versuchen gemäss färbt ein Wasser, welches $\frac{1}{40000}$ HO_2 enthält, ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aethers unter der Mitwirkung einiger Tropfen SO_3 -haltiger Chromsäurelösung eben noch wahrnehmbar bläulich und das gleiche Wasser, mit einigen Tropfen Hypochloritlösung vermischt, zeigt auch noch deutlich die Entwicklung von Gasbläschen.

ung des Wasserstoffsuperoxides hält natürlich auch die Sauerstoffverschluckung gleichen Schritt, wie aus folgendem Versuch erhellt. In ein weites Probegläschen von 25^{cc} Inhalt wurde ein Gramm Wachholderöles und so viel Wasser eingeführt, dass beide Flüssigkeiten 10^{cc} einnahmen. Die Röhre umgestürzt und in ein mit Wasser gefülltes Becherglas so gestellt, dass der Spiegel des innern Oeles mit demjenigen des äussern Wassers in einer Ebene lag, wurde der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt und schon am zweiten Tage war das Volumen der über dem Camphen stehenden Luft von 15- auf 12^{cc} vermindert und somit aller im Probegläschen vorhanden gewesene Sauerstoff verschwunden, wesshalb sich das Wachholderöl vielleicht als eudiometrisches Mittel anwenden liesse.

Was die Wirksamkeit der übrigen von mir untersuchten Camphenöle betrifft, so steht sie noch derjenigen des Terpentinöles nach, welches in dieser Beziehung doch schon ziemlich weit vom Wachholderöl sich entfernt. So weit meine bisherigen Versuche gehen, zeigen dieselben, dass das Vermögen der Camphene, bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoffgas die Bildung von Wasserstoffsuperoxid zu verursachen, dem Grade ihrer Oxidirbarkeit entspricht, welcher trotz der Gleichheit der Zusammensetzung dieser Oele ein sehr verschiedener ist. So z. B. oxidirt sich nach meinen Beobachtungen das Terpentinöl ungleich rascher als das Zitronenöl und das erst genannte Camphen ist es auch, welches unter sonst ganz gleichen Umständen eine viel grössere Menge von HO₂ erzeugt, als diess das Zitronenöl thut. Völlig ähnlich den Camphenen verhält sich eine Anzahl anders zusammengesetzter flüssiger Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das gewöhnliche Steinöl, das amerikanische Petroleum, manche bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, des Holzes u. s. w. entstehenden beweglichen Oele und namentlich das Benzol, welche Substanzen bei An-

wesenheit von Wasser der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes ausgesetzt, ziemlich rasch die Bildung von Wasserstoffsuperoxid bewirken und ich will hier nicht unbenutzt lassen, dass in dieser Beziehung das Steinöl am Wirksamsten sich verhält, obwohl ihm das amerikanische Petroleum und das Benzol wenig nachstehen.

Hundert Gramme Wassers mit 25 Grammen farblosen Steinöles unter öfterm Schütteln fünf Tage lang der Einwirkung besonnener atmosphärischer Luft ausgesetzt, vermochten unter Beihülfe SO_3 -haltiger Chromsäurelösung ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aethers schon ziemlich tief lasurblau zu färben, wie ich auch mit den andern genannten Kohlenwasserstoffen in nicht viel längerer Zeit Wasser erhielt, welches diese so charakteristische Reaction in augenfälligster Weise hervorbrachte. Bemerkenswerth dürfte hier auch noch die Thatsache sein, dass alle die Camphen- und andern Oele, welche vor ihrer Behandlung mit Wasser und beleuchteter Luft vollkommen farblos waren, während derselben sich nach und nach gelb färbten und aus dem Steinöl allmählig eine bräunliche in Weingeist lösliche Substanz sich ausschied.

Da bekanntlich auch die meisten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unter Bildung von Harzen, Säuren u. s. w. Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, so durfte man vermuthen, dass auch sie die Bildung von HO_2 zu veranlassen vermögen, was wirklich der Fall ist.

Fünzig Gramme Wassers mit 10 Grammen Zimmtöles und beleuchteter atmosphärischer Luft unter jeweiligem Schütteln eine Woche lang in Berührung gesetzt, zeigten die HO_2 -Reactionen in augenfälligster Weise: deutlichste Bläuung des damit geschüttelten Aethers bei Anwesenheit einiger SO_3 -haltiger Chromsäurelösung, merkliche Gasentwicklung durch Hypochloritlösung u. s. w. und ähnlich verhielten sich das Pfeffermünz-, Lavendel-, Kümmelöl u. a. m.

Von fetten Körpern habe ich bis jetzt nur die Oelsäure untersucht, welche bekanntlich ziemlich rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und desshalb vermuthen liess, dass auch diese Materie bei Anwesenheit von Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Erzeugung von HO_2 verursachen werde, welche in der That stattfindet, obwohl sie etwas langsam erfolgt. Nachdem 50 Gramme Wassers mit ebenso viel Oelsäure in einer litergrossen Flasche unter häufigem Schütteln einige Wochen lang der Einwirkung beleuchteter Luft ausgesetzt gewesen, vermochten dieselben unter den oft erwähnten Umständen den Aether wenn auch nicht tief doch noch deutlichst zu bläuen und daher auch die übrigen HO_2 -Reactionen augenfälligst hervorzubringen z. B. wenn erst mit einigen Tropfen Bleiessigs versetzt, den Jodkaliumkleister bei Zusatz von Essigsäure auf das Tiefste zu bläuen (eines der empfindlichsten Mittel die Anwesenheit von HO_2 zu erkennen), mit einigen Tropfen Hypochloritlösung vermischt, eine sichtliche Gasentwicklung zu verursachen u. s. w.

Ich darf die Beschreibung der Ergebnisse meiner Versuche nicht schliessen, ohne noch der allgemeinen Thatsache Erwähnung zu thun, dass das HO_2 -haltige Wasser, welches bei der langsamen Oxidation der oben erwähnten so verschiedenartigen Materien erhalten wurde, ohne irgend eine Ausnahme das Lakmuspapier mehr oder weniger stark röthete, woraus erhellt, dass dabei die Bildung des Wasserstoffsuperoxides mit der Erzeugung von Säuren immer zusammenfällt und somit auch in dieser Hinsicht die langsame Verbrennung des Phosphors als Vorbild der langsamen Oxidation aller organischen Substanzen betrachtet werden darf.

Bei der theoretischen Wichtigkeit des Gegenstandes kann ich nicht umhin, an die im Voranstehenden beschriebenen Thatsachen noch einige allgemeine Betrachtungen zu knüpfen über die bei gewöhnlicher Temperatur durch den

atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen, welche man wohl als die umfangreichsten und wichtigsten aller chemischen Vorgänge bezeichnen darf, insofern auf denselben tiefgreifende und für den Haushalt der Erde bedeutungsvollste Erscheinungen beruhen, wie z. B. die Respiration der Thiere, die Verwesung organischer Materien wie auch mannigfaltigste Veränderungen unorganischer Stoffe.

Da die Natur zur Erreichung ihrer vielartigen Zwecke immer der einfachsten Mittel sich bedient und Tausende scheinbar von einander gänzlich verschiedener Wirkungen nach einem Gesetze hervorbringt, so lässt sich auch zum Voraus vermuthen, dass die unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen in der atmosphärischen Luft Platz greifenden Oxidationen auf die gleiche Weise zu Stande kommen, ob dieselben auf unorganische oder organische Materien sich beziehen.

Wenn es, scheinbar wenigstens, auch Ausnahmefälle giebt, so darf erfahrungsgemäss es doch als allgemeine Regel gelten, dass der reine oder atmosphärische Sauerstoff für sich allein und ohne die gleichzeitige Mitwirkung des Wassers, wozu in manchen Fällen auch noch diejenige des Lichtes kommt, weder einfache noch zusammengesetzte Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur zu oxidiren vermag.

Es sind jedoch im Laufe der letzten dreissig Jahre eine Reihe von Thatsachen von mir ermittelt worden, welche nach meinem Dafürhalten keinen Zweifel mehr darüber walten lassen, dass unter dem Einflusse gewisser physikalischer und chemischer Agentien der gewöhnliche Sauerstoff so verändert werden kann, dass er schon bei gewöhnlicher Temperatur die Oxidation vieler Materien in raschester Weise zu bewerkstelligen vermag, gegen welche derselbe in natürlichen Zustände unter sonst gleichen Umständen völlig gleichgültig sich verhält, wie uns hievon die Oxidation des Silbers ein sehr schlagendes Beispiel liefert. Und aus der

weitem Thatsache, dass eine Anzahl O-haltiger Körper oxidirende Wirkungen hervorbringen gleich denen, welche der durch irgend ein Agens thätig gemachte freie Sauerstoff verursacht, glaubte ich schliessen zu dürfen, dass in den besagten Körpern dieses Element trotz seiner chemischen Gebundenheit noch im thätigen Zustande sich befinde.

Da meine Versuche des Fernern gezeigt erstens, dass der freie thätige Sauerstoff (das Ozon) auf gewisse andere Sauerstoffverbindungen desoxidirend einwirke wie z. B. auf das Wasserstoffsuperoxid, welches unter Verschwinden des Ozons und Auftreten gewöhnlichen Sauerstoffes zu Wasser reducirt wird und zweitens, dass auch die beiden bezeichneten Oxidgruppen gegenseitig sich desoxidiren ebenfalls unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, genau zur Hälfte aus der einen Oxidart, zur Hälfte aus der andern stammend, so schienen mir diese und noch einige andere hierher gehörigen Thatsachen zu der Folgerung zu berechtigen, dass es ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff noch zwei weitere einander entgegengesetzt thätige Modificationen dieses Grundstoffes gebe, welche ich Ozon und Antozon und deren Verbindungen mit andern Materien „Ozonide“ und „Antozonide“ genannt habe.

Nicht sehr lange nach Entdeckung der Thatsache, dass bei der Electrolyse des Wassers an der positiven Electrode neben gewöhnlichem Sauerstoff auch Ozon auftrete und freies O durch Electrisiren ozonisirt werde, fand ich, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors merkliche Mengen thätigen Sauerstoffes zum Vorschein kommen, welche Thatsache anfänglich nicht nur stark bezweifelt, sondern sogar in Abrede gestellt wurde. Allerdings stand die Angabe, dass neben dem so leicht oxidirbaren Phosphor ein äusserst kräftig oxidirendes Agens auftrete, mit den damaligen Vorstellungen der Chemiker in so üblem Einklange, dass die über das Dasein des Ozons geäusserten Zweifel mir keines-

weges unerwartet waren, obwohl man von der Richtigkeit meiner Angaben durch eine genaue Wiederholung der von mir beschriebenen Versuche leicht sich hätte überzeugen können. Ein solches Schicksal haben aber bis jetzt alle neuentdeckten und von der Gewöhnlichkeit stark abweichenden Thatsachen gehabt und es wird diess wohl auch fernerhin der Fall sein schon desshalb, weil in der moralischen Welt das Gesetz der Trägheit eben so gut als in der materiellen seine Geltung hat.

In Betracht der allgemeinen Thatsache, dass der gewöhnliche Sauerstoff für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur keine oxidirende Wirksamkeit zeigt und von der Voraussetzung ausgehend, dass wie das Ozon und Antozon zu gewöhnlichem oder neutralem Sauerstoff (O) sich auszugleichen vermögen, so umgekehrt auch der Letztere unter geeigneten Umständen in seine beiden thätigen Modifikationen ($\oplus$ und $\ominus$) auseinander gehen könne, musste ich es für wahrscheinlich halten, dass der langsamen Oxidation so vieler Materien, welche der neutrale Sauerstoff unter der Mitwirkung des Wassers schon bei gewöhnlicher Temperatur als O zu bewerkstelligen scheint, dessen chemische Polarisations (wie ich der Kürze halber diesen Entzweigungsvorgang zu bezeichnen pflege) vorausgehe und das hierbei auftretende Ozon mit der vorhandenen oxidirbaren Materie sich verbinde, während das complementäre Antozon mit dem Wasser zu HO_2 zusammentrete.

Die bezeichneten Thatsachen und Vermuthungen waren es, welche mich veranlassten zu untersuchen, ob bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, die ich damals schon als das Vorbild aller langsamen unter der Mitwirkung des Wassers in der atmosphärischen Luft stattfindenden Oxidationen betrachtete, nicht ausser dem Ozon auch noch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein komme, dessen Bildung, wie man leicht einsiehet, Platz greifen musste, wenn nach

meiner Vermuthung bei der besagten Verbrennung der neutralen Sauerstoff in seine beiden thätigen Modificationen sich spalten würde. Wie aus meinen frühern Mittheilungen bekannt ist, bilden sich unter den erwähnten Umständen in der That auch merkliche Mengen von HO_2 und nach Feststellung dieser Thatsache konnte es für mich kaum mehr zweifelhaft sein, dass auch noch in andern Fällen langsamer Oxidation das gleiche Superoxid erzeugt werde. Mit Hülfe der von mir aufgefundenen für HO_2 eben so empfindlichen als sichern Reagentien wurde es mir leicht darzuthun, dass bei der langsamen Oxidation einer Anzahl von Metallen z. B. des Zinkes, Kadmiums, Bleies u. s. w. Wasserstoff-superoxid sich bilde und bei derjenigen des letztgenannten Metalles vermochte ich die weitere und in theoretischer Hinsicht nicht unwichtige Thatsache zu ermitteln, dass der bei dieser Oxidation verbrauchte Sauerstoff zur Hälfte an das Blei trete, zur Hälfte zum Wasser gehe, um Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen.

Meine spätern Versuche stellten heraus, dass auch bei der langsamen Oxidation einiger organischer Materien z. B. der in Wasser gelösten Gerbsäuren, Gallussäuren, Pyrogallussäuren und des Hämatoxylin HO_2 gebildet werde und zwar rasch und ziemlich reichlich (namentlich bei derjenigen der Pyrogallussäure) bei Anwesenheit alkalischer Substanzen. Eben so fand ich, dass beim Zusammentreffen gewöhnlichen Sauerstoffes mit dem an Alkalien gebundenen Indigoweiss (der Kuppe der Färber) merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid entstehen, welche Bildungsweise in mehr als einer Hinsicht die merkwürdigste ist.

Wie aus obigen Angaben zu ersehen ist, haben die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen die Zahl der organischen Materien, bei deren langsamer, durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligte Oxidation HO_2 erzeugt wird, noch bedeutend vermehrt, so dass wir heut

schon Dutzende unorganischer und organischer Stoffe kennen, deren langsame Oxidation die Bildung dieses Superoxides zur Folge hat.

Wenn nun aber so ganz verschiedenartige oxidirbare Materien wie der Phosphor, das Zink, die Gerbsäuren, das Indigoweiss, der Aether, Amylalkohol, die Camphene, die flüssigen Kohlenwasserstoffe überhaupt, die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, die Oelsäure u. s. w. bei ihrer langsamen Oxidation die Erzeugung von HO_2 verursachen, so lässt sich kaum daran zweifeln nicht nur, dass noch viel andere bei gewöhnlicher Temperatur sich oxidirende Substanzen ein solches Verhalten zeigen werden, sondern dass auch bei jeder langsamen Oxidation, für deren Stattfinden die Anwesenheit von Wasser eine unerlässliche Bedingung ist, Wasserstoffsuperoxid gebildet werde. Hängt aber meiner Annahme gemäss die Bildung des unter diesen Umständen auftretenden Superoxides mit der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes zusammen, so würde hieraus folgen, dass dieser Sauerstoff als solcher zu jeglichem Oxidationswerk unfähig sei und dasselbe erst dann zu vollbringen vermöge, nachdem er in seine beiden thätigen Modificationen auseinander gegangen, welche Spaltung durch zwei gleichzeitig wirkenden chemischen Ursachen bestimmt wird: durch das Bestreben der oxidirbaren Materie mit dem Ozon und durch die Neigung des Wassers mit dem Antozon zu Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden.

Nach den voranstehenden Auseinandersetzungen ist kaum nöthig noch ausdrücklich zu bemerken, dass nach meinem Dafürhalten die Oxidationsvorgänge, welche in Folge des Athmens im thierischen Organismus stattfinden, wie auch diejenigen, auf welchen die Verwesung organischer Materien beruht, nicht durch den neutralen Sauerstoff als solchen verursacht werden, sondern dass den besagten Vorgängen ebenfalls die chemische Polarisation dieses Elementes

vorausgehe, welche Ansicht ich übrigens schon längst ausgesprochen habe und die ich nur deshalb jetzt wieder erwähne, weil die in der voranstehenden Mittheilung gemachten Angaben mir weitere thatsächlichere Gründe für die Richtigkeit meiner Annahme zu liefern scheinen.

Um auch noch einige Worte über diejenigen Oxidationen zu sagen, welche bei höhern Temperaturen ohne Beisein des Wassers von der Mitwirkung einer andern Materie scheinbar durch den neutralen Sauerstoff als solchen bewerkstelliget werden, wie uns hievon die rasche Verbrennung so vieler Körper ein Beispiel liefert, so halte ich es für wahrscheinlich, dass auch unter diesen Umständen der wirklichen Oxidation der Materien die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe und in der Regel das Ozon es sei, durch welche das Oxidationswerk vollbracht wird. Der Umstand, dass hierbei, bis jetzt wenigstens, weder die eine noch die andere thätige Modification des Sauerstoffes wahrgenommen worden ist, beweist, wie mir scheint, Nichts gegen die Richtigkeit meiner Vermuthung; denn wir wissen, dass das freie Ozon und Antozon schon bei einer Temperatur von 150° wieder in neutralen Sauerstoff übergeführt werden. Wenn also z. B. bei der Erhitzung des Phosphors auch das mit demselben in Berührung stehende O in $\oplus$ und $\ominus$ sich spaltete und Letzteres allein zur Bildung der Phosphorsäure beitrüge, so könnte das rückständige complementäre $\oplus$ die obwaltende Temperatur nicht aushalten, d. h. müsste sich in O umwandeln, um unter dem zweifachen Einflusse noch unverbrannten Phosphors und der Wärme abermals chemisch polarisirt zu werden, so dass ein gegebenes Volumen neutralen Sauerstoffgases bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von Phosphor gerade so vollständig verschwinden müsste, als ob das besagte Gas schon anfänglich ozonisirter Sauerstoff gewesen wäre.

In dieser Beziehung lässt sich die langsame — mit der raschen Verbrennung des Phosphors vergleichen, denn es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass der atmosphärische Sauerstoff gleichzeitig mit Wasser und einer gehörigen Menge Phosphors in einem verschlossenen Gefäss in Berührung gesetzt, unter Bildung von Phosphor- und phosphorichter Säure verschwindet, so dass es scheint, als ob wie bei der raschen- so auch langsamen Verbrennung des Phosphors der gewöhnliche Sauerstoff als solcher von der vorhandenen oxidirbaren Materie aufgenommen werde, wie man diess längere Zeit auch annehmen musste. Dass dem aber nicht so sei und unter diesen Umständen (gleichsam als Zwischenstufe des in Rede stehenden Oxidationsvorganges) freies Ozon und Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommen, haben meine Versuche ausser Zweifel gestellt, aus welcher Thatsache ich den Schluss ziehe, dass die langsame Verbrennung des Phosphors eine Folge der vorangegangenen chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes sei und die Oxidation jenes Körpers durch das Ozon allein bewerkstelliget werde. Dass auch das in dem verschlossenen Gefäss während der besagten Verbrennung frei auftretende Ozon mit dem Phosphor allmählich sich verbindet, versteht sich von selbst, es fragt sich aber, was aus dem Sauerstoff werde, welcher zur Bildung des Wasserstoffsuperoxides verwendet worden. Dass Letzteres längere Zeit mit Phosphor in Berührung stehen könne, habe ich schon vor Jahren gezeigt aber auch beobachtet, dass es doch allmählich verschwinde unter Bildung von Phosphorsäure, so dass es aussiehet, als ob das Wasserstoffsuperoxid doch, wenn auch langsam, auf den Phosphor oxidirend einzuwirken vermöge. Dem ist aber in Wirklichkeit nicht so und verhält sich die Sache in folgender Weise. Aus einer uns noch völlig unbekannten Ursache zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur HO_2 von selbst nach und nach in

Wasser und neutralen Sauerstoff, welche scheinbar freiwillige Zersetzung natürlich eben so bei An- als Abwesenheit des Phosphors stattfindet. Kommt nun das aus HO_2 stammende O mit P und HO in Berührung, so wird es wie jeder andere gewöhnliche Sauerstoff chemisch polarisirt und wirkt das in Folge hievon auftretende Ozon oxidirend auf den Phosphor ein, während das complementäre Antozon mit Wasser HO_2 erzeugt, welches allmählich ebenfalls wieder in HO und O zerfällt und wie man leicht einsieht, geht die spontane Zersetzung und Neubildung von HO_2 wie auch die Oxidation des Phosphors so lange fort, bis alles ursprünglich vorhanden gewesene und sekundär erzeugte Superoxid verschwunden ist.

Im Wesentlichen finden bei der langsamen Verbrennung des Phosphors die eben beschriebenen Vorgänge statt: erst Entzweiung des neutralen Sauerstoffes in Ozon und Antozon, hierauf erfolgende Oxidation des Phosphors durch Θ und Verbindung des Θ mit HO, zu Wasserstoffsuperoxid; allmähliche spontane Zersetzung des Letztern in O und HO, welche durch das vorhandene freie Ozon noch beschleuniget wird, abermalige Polarisation dieses O u. s. w., so dass also auch bei der langsamen- wie bei der raschen Verbrennung des Phosphors aller vorhandene Sauerstoff zur Bildung von Phosphorsäure verwendet wird.

Zu Gunsten der Vermuthung, dass unter dem Einflusse oxidirbarer Materien und der Wärme auch der wasserfreie neutrale Sauerstoff in seine zwei thätigen Modificationen auseinander gehe und je nach der Natur des vorhandenen oxidirbaren Körpers dessen Oxidation entweder durch Θ oder Θ bewerkstelliget werde, dürften vielleicht auch die im Nachstehenden bezeichneten Thatsachen sprechen.

Das Bariumsuperoxid, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gleichgültig gegen den neutralen Sauerstoff, nimmt bekanntlich im erhitzten Zustande ziemlich gierig ein

Aequivalent dieses Gases auf, dadurch in ein Superoxid sich verwandelnd, welches sich wie im Antozonid verhält und dem ich desshalb die Formel $\text{BaO}+\Theta$ gebe. Auch wissen wir, dass unter den gleichen Umständen das Kali und Natron, noch leichter aber die Metalle dieser Oxide zu antozonidischen Superoxiden oxidirt werden. Eben so bekannt ist, dass einige Oxide der schweren Metalle beim Erhitzen in gewöhnlichem Sauerstoffgas sich höher oxidiren und der hiebei aufgenommene Sauerstoff im Θ -Zustande sich befindet, wie uns hievon das Bleioxid ein Beispiel liefert, welches unter den erwähnten Umständen in Mennige d. h. in eine Verbindung von Bleisuperoxid ($\text{PbO}+\Theta$) mit Bleioxid sich verwandelt. Noch andere Metalle oder deren Oxide sind so, dass sie mit alkalischen Substanzen in Berührung gesetzt und in gewöhnlichen Sauerstoffgas gehörig erhitzt, zu Säuren sich oxidiren, welche Oxide sind, wie uns hievon das Mangan und dessen Oxid ein Beispiel liefern.

Wie dem Allem aber auch sein möge, so viel ist gewiss, dass die Hypothese der chemischen Polarisirbarkeit und dreier allotropen Zustände des Sauerstoffes alle meine neuern Untersuchungen über die langsame Oxidation geleitet hat und ich ihr allein die Ermittlung von Thatsachen verdanke, welche, wie man dieselben auch deuten möge, für die theoretische Chemie ihre Bedeutung haben. Schon ihrer Fruchtbarkeit allein halber werde ich daher diese meine Ansichten so lange festhalten, bis ihre Unrichtigkeit durch Thatsachen (nicht durch Formeln) dargethan sein wird, was bis jetzt noch nicht geschehen ist.

Nachtrag zu der voranstehenden Mittheilung.

Da nach meinem Dafürhalten die Ergebnisse meiner ältern und neuern Sauerstoffuntersuchungen es so gut als gewiss machen, dass die langsame Verbrennung des Phos-

phors das Vorbild aller in der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Oxidationen sei, so finde ich es angemessen, auf jenen typischen Vorgang zurückzukommen und noch einige weitere Thatsachen zur Kenntniss der Chemiker zu bringen, von denen ich glaube, dass sie ebenfalls zu Gunsten meiner Annahme sprechen.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors neben freiem Ozon gleichzeitig Wasserstoffsuperoxid auftrete gerade so, wie diess auch bei der Electrolyse des Wassers geschieht und dass in beiden Fällen alle Umstände, welche das Auftreten des Ozons hemmen, auch dasjenige des Superoxides verhindern, welches Zusammengehen durch meine Polarisationshypothese leicht erklärlich ist.

Es gibt indessen viele Fälle langsamer Oxidation unorganischer und organischer Stoffe, wo zwar HO_2 gebildet wird, aber kein freies Ozon auftritt, wie diess z. B. bei der Oxidation vieler Metalle: des Zinkes, Kadmiums, Bleies u. s. w. der Pyrogallussäure, des an Alkalien gebundenen Indigoweiss u. s. w., der Fall ist. Als Regel lässt sich angeben, dass bei der langsamen Oxidation aller Materien, welche während dieses Vorganges im festen oder flüssigen Zustande sich befinden, keine Spur freien Ozons, sondern nur Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt.

Anders verhält sich die Sache bei der langsamen Oxidation solcher Substanzen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger leicht verdampfen, wobei nach meinen Beobachtungen immer ozonisirter Sauerstoff auftritt.

Dass der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, wenn auch in einem schwachen Grade, ist bekannt und ich habe in einigen meiner frühern Arbeiten über die langsame Verbrennung des genannten Körpers gezeigt, dass bei diesem Vorgang um so reichlicher Ozon und

Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommen, je günstiger die Umstände für die Verdampfung des Phosphors sind. Alles Uebrige sonst gleich verdunstet derselbe rascher bei höherer als niederer Temperatur, in dünnerer- leichter als in dichter Luft und diese die Verdampfung des Phosphors fördernde Umstände sind es auch, welche das Auftreten des Ozons und die Bildung des Wasserstoffsuperoxides begünstigen, wie umgekehrt Temperaturerniedrigung oder Verdichtung der Luft die beiden Vorgänge hemmen.

Diese und noch einige andere Thatsachen liessen mich daher vermuthen, dass der dampfförmige und nicht der feste Phosphor es sei, durch welchen die Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffes eingeleitet werde und wie mir scheint, ist gerade diese Dampfförmigkeit die physikalische Bedingung, damit ein Theil des auftretenden gasförmigen Ozons in das umgebende Luftmedium sich zerstreuen könne, ohne sofort vom Phosphor aufgenommen zu werden, dessen Dampf als solcher nicht durch die überstehende Luft sich zu verbreiten vermag, weil derselbe nach Massgabe seiner Bildung durch einen Theil des Ozons in der Nähe des festen Phosphors oxidirt wird.

Dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes neben Wasserstoffsuperoxid ozonisirter Sauerstoff auftritt, haben meine früheren Versuche dargethan und nachstehende Angaben werden zeigen, dass ein Gleiches geschehe bei der langsamen Oxidation aller Materien, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger flüchtig sind und die Bildung von Wasserstoffsuperoxid veranlassen.

Bekanntlich ist das feuchte Jodkaliumstärkepapier eines der empfindlichsten Reagentien auf den ozonisirten Sauerstoff, welcher dasselbe bläuet; weniger, aber doch noch ziemlich empfindlich sind durch Indigotinktur gebläute Papierstreifen, welche durch das Ozon gebleicht werden.

Es können desshalb die genannten Reagenspapiere dazu dienen, das Vorhandensein schon sehr kleiner Ozonmengen in der atmosphärischen Luft darzuthun. Hängt man in kleinern lufthaltigen Flaschen, deren Boden mit dem oben erwähnten HO_2 -erzeugenden flüchtigen Oelen bedeckt ist, feuchte Streifen von Jodkaliumstärke- oder Indigopapier auf, so werden Erstere gebläuet, Letztere gebleicht werden, rascher oder langsamer, je nach den obwaltenden Umständen, wobei als Regel gelten kann, dass, alles Uebrige sonst gleich, die Ozonwirkung um so rascher erfolgt, je schneller die im Gefäss befindliche verdampfbare Materie bei ihrer langsamen Oxidation HO_2 zu erzeugen vermag. Versteht sich von selbst, dass die Temperatur einen sehr merklichen Einfluss ausübt und zwar in der Weise, dass das Auftreten des Ozons, d. h. die Bläuung und das Bleichen der genannten Reagenspapiere um so rascher erfolgt, je höher (innerhalb gewisser Grenzen) die Temperatur ist. In vielen Fällen wird die Ozonisation des über den flüchtigen Oelen stehenden atmosphärischen Sauerstoffes auch durch das Sonnenlicht begünstigt und zwar so, dass dieselbe unter sonst gleichen Umständen in völliger Dunkelheit entweder gar nicht oder nur langsam erfolgt, im zerstreuten Lichte merklich rascher und im unmittelbaren Sonnenlicht am Schnellsten stattfindet, wie diess natürlich auch wieder durch die langsamere oder raschere Bläuung oder Bleichung der erwähnten Reagenspapiere erkannt wird.

Bedeckt man den Boden lufthaltiger Flaschen von etwa vier Unzen Inhalt und fünf Zoll Höhe mit Wachholder-, Terpentin-, Steinöl und Benzol und hängt man in diesen Gefässen feuchte Streifen Jodkaliumstärkepapiers auf, so werden diejenigen, welche sich über dem Wachholderöle befinden, bei gewöhnlicher Temperatur und kräftiger Besonnung schon nach wenigen Minuten an ihren Rändern gefärbt und nach einer Viertelstunde über und über tief ge-

bläuet erscheinen, während die in den Terpentin- und Steinölfラスchen aufgehängenen Streifen viel langsamer sich bläuen und am Langsamsten das in dem Benzolgefäss befindliche Reagenspapier. In ähnlicher Weise entfärben sich die Indigostreifen. Dieses Bläuen und Bleichen findet auch im zerstreuten Lichte statt, aber wie schon erwähnt langsamer, als im unmittelbaren Sonnenschein und noch viel langsamer in der Dunkelheit, in welcher sich unter den flüchtigen Oelen dasjenige des Wachholders ebenfalls wieder als das wirksamste Ozonisationsmittel erweist.
