

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1861. Band I.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1861.

In Commission bei G. Franz.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 12. Januar 1861.

- 1) Herr C. F. Schönbein in Basel übersandte weitere „Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.“

I.

Ueber den freien positiv-activen Sauerstoff oder das Antozon.

In frühern Mittheilungen habe ich darzuthun versucht, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Zustände des Sauerstoffes gebe: Θ und $\textcircled{\Theta}$ oder Ozon und Antozon und dieselben in denjenigen Verbindungen enthalten seien, welche unter Entbindung neutralen Sauerstoffgases sich gegenseitig desoxidiren. Ich nannte der Kürze halber diese beiden Gruppen von Oxiden: Ozonide und Antozonide und zeigte, dass das Wasserstoffsuperoxid das Vorbild der Letztern sei und zu denselben namentlich die Superoxide der alkalischen Metalle gehören. Bis jetzt haben wir nur den negativ-activen Sauerstoff (das Ozon) im freien Zustande gekannt; es liegen nun aber Thatsachen vor, aus welchen nach meinem Dafürhalten geschlossen werden darf, dass auch der positiv-active Sauerstoff (das Antozon) ungebunden zu bestehen vermöge. Vom Bariumsuperoxid, für mich $\text{BaO} + \Theta$ weiss jeder Chemiker, dass es, mit einer kräftigen wasserhaltigen Säure zusammengebracht, in ein Barytsalz und Wasserstoffsuperoxid ($\text{HO} + \textcircled{\Theta}$) sich umsetzt und in gleicher Weise auch alle Superoxide der alkalischen Metalle sich verhalten. Schon früher ist von mir angegeben worden, und auch Herr Houzeau hat die gleiche Beobachtung gemacht, dass beim Eintragen fein-

gepulverten Bariumsuperoxides in das kalte erste Hydrat der Schwefelsäure Sauerstoffgas sich entbinde, welches einen eigenthümlichen, an Ozon erinnernden Geruch besitzt und überdiess auch feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen vermag, wesshalb man wohl zu der Annahme geneigt sein konnte, dass in dem besagten Gas Ozon enthalten sei. Ich habe diess auch selbst geglaubt, so lange ich nur einen thätigen Zustand des Sauerstoffes kannte; nachdem aber von mir ermittelt war, dass der freie wie der gebundene ozonisirte Sauerstoff durch die Superoxide des Wasserstoffes, Bariums u. s. w. zerstört, d. h. in neutralen Sauerstoff umgewandelt werde und diese und andere Versuche mich zu der Annahme zweier entgegengesetzt thätigen Sauerstoffzustände geführt hatten, musste ich natürlich daran zweifeln, dass aus $\text{BaO} + \text{O}$ negativ-activer Sauerstoff entbunden werden könne.

Ich bemühte mich desshalb, zwischen dem aus dem Bariumsuperoxid durch Schwefelsäure abgeschiedenen riechenden Sauerstoff und dem Ozon einen scharf kennzeichnenden Unterschied aufzufinden, was mir, wie ich glaube, auch vollkommen gelungen ist.

Ehe ich jedoch die Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche näher beschreibe, sei bemerkt, dass ich mich bei denselben eines Bariumsuperoxides bediente, von dem ich sicher sein durfte, dass es auch keine Spur von Nitrit enthalte, durch welches Salz jedes BaO_2 mehr oder weniger verunreinigt sein könnte, zu dessen Darstellung Baryt angewendet wird, der durch Glühen aus Barytnitrat erhalten worden.

Man sieht aber leicht ein, dass ein so beschaffenes Superoxid, falls es für nitritfrei angesehen würde, zu falschen Schlüssen führen könnte, weil, übergossen mit Schwefelsäurehydrat es ein mit Untersalpetersäure mehr oder minder verunreinigtes Sauerstoffgas liefern müsste, welches NO_2 bekanntlich, wie das Ozon, schon in den geringsten Mengen das feuchte Jodkalium-

stärkepapier tief bläut und auch dem Ozon nicht ganz unähnlich riecht.

Das von mir angewendete Bariumsuperoxid wurde durch Auflösen des gewöhnlichen (mittelst erhitzten Barytes und Sauerstoffes erhalten) Superoxides in verdünnter Salzsäure, Vermischen dieser Flüssigkeit mit gelöstem Baryt und Auswaschen des gefällten BaO_2 mit Wasser dargestellt, auf welchem Wege man ein blendend weisses, äusserst fein zertheiltes Superoxidhydrat erhält, dem sich das Wasser durch mässiges Erwärmen entziehen lässt. Uebrigens kann man auch schon durch wiederholtes Auswaschen des gewöhnlichen Bariumsuperoxides mit Wasser ein BaO_2 erhalten, welches zu den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen angewendet werden kann.

Führt man so gereinigtes Bariumsuperoxid in das erste, vollkommen chemisch reine, Hydrat der Schwefelsäure ein, so findet eine lebhafte Entwicklung von Sauerstoffgas statt, welches einen Geruch zeigt, der erwähnstermaassen an denjenigen des Ozones erinnert, sich jedoch davon noch merklich unterscheidet. Athme ich diesen Sauerstoff wiederholt durch die Nase ein, so erregt er in mir die Empfindung von Ekel, welche Wirkung das Ozon auf mich nicht hervorbringt. Besagtes Gas hat überdiess auch noch das Vermögen, einen darin aufgehängenen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres ziemlich rasch zu bläuen.

Lässt man mittelst einer hiezu geeigneten Vorrichtung das aus BaO_2 entbundene Gas durch eine niedere Wassersäule strömen und hängt man während dieses Vorganges einen feuchten Streifen des eben erwähnten Reagenspapieres über der Flüssigkeit auf, so wird derselbe allmählich sich bläuen und das austretende Gas auch noch ein wenig riechen.

Ist solcher Sauerstoff längere Zeit durch eine verhältnissmässig sehr kleine Menge Wassers gegangen, so wird diese Flüssigkeit für sich allein zugefügten verdünnten Jodkaliumkleister nicht bläuen, diess aber beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung sofort thun. Ebenso wird das gleiche

Wasser die mit SO_3 angesäuerte Kalipermanganatlösung entfärben, das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeiscyano- und Eisenoxidsalzlösung bläuen, kurz alle die oxidirenden und reducirenden Wirkungen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxid so bestimmt und scharf kennzeichnen.

Lässt man den riechenden Sauerstoff in eine trockene Flasche treten und wird er nur kurze Zeit mit einer verhältnissmässig kleinen Menge Wassers geschüttelt, so verschwindet der ozonähnliche Geruch des Gases vollständig, wie es auch die Fähigkeit verliert, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und kaum wird nöthig sein beizufügen, dass auch dieses Wasser die charakteristischen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxides nachzuahmen vermag.

Durch wiederholtes Schütteln des gleichen Wassers mit grössern Mengen des riechenden Sauerstoffes werden natürlich seine Wasserstoffsuperoxidreactionen immer stärker und gelangt man dahin, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche mit einigen Tropfen SO_3 -haltiger verdünnter Chromsäurelösung vermischt, sich lasurblau färbt und die gleiche Färbung dem damit geschüttelten Aether unter Entbläuerung des Wassers ertheilt, eine Reaction, welche für HO_2 so charakteristisch ist.

Am bequemsten bereitet man sich solches oxidirende und reducirende Wasser auf folgende Weise. Man bedeckt den Boden eines grössern und an seinem obern Rande abgeschliffenen Glascylinders einige Linien hoch mit destillirtem Wasser, stellt in dieses Gefäss einen kleinen und niedrigen Cylinder, zum Theil mit Schwefelsäuremonohydrat gefüllt, führt nun vermittelst eines Glasrohres in diese Flüssigkeit fein zertheiltes Bariumsuperoxid ein, je auf einmal nur kleine Mengen und bedeckt sofort den grössern Cylinder mit einer geschliffenen Glasplatte. Hat der Sauerstoff im Gefässe seinen Geruch und die Fähigkeit verloren, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, so wird aufs Neue BaO_2 in die Säure gebracht und diese Operation jeweilen wiederholt. Nachdem das Wasser einige Zeit sich unter diesen

Umständen befunden, wird es alle die Reactionen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnen.

Voranstehende Angaben lassen daher nicht im Mindesten daran zweifeln, dass der in Rede stehende riechende Sauerstoff es sei, welcher bei seinem Zusammentreffen mit Wasser HO_2 erzeuge und eben darin der Grund liege, wesshalb dieses Gas beim Schütteln mit Wasser seinen eigenthümlichen Geruch verliert.

Da aber die Menge des selbst mit verhältnissmässig grossen Quantitäten riechenden Sauerstoffes erhaltenen Wasserstoffsuperoxides eine so kleine ist, dass sie nur mit Hilfe der empfindlichsten Reagentien nachgewiesen werden kann, so erhellt hieraus, dass das aus BaO_2 entbundene Gas auch nur eine äusserst kleine Menge solchen Sauerstoffes enthält, welcher der chemischen Verbindung mit HO fähig ist. Der Rest verhält sich wie gewöhnlicher Sauerstoff, welcher nach meinen Erfahrungen als solcher mit Wasser durchaus kein HO_2 zu erzeugen vermag. Wesshalb das aus BaO_2 entwickelte Gas dem grössten Theile nach aus neutralem oder geruchlosem Sauerstoff besteht, wird später angegeben werden.

Da obigen Angaben gemäss unser riechender Sauerstoff auch die Fähigkeit besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium frei zu machen, so ersieht man hieraus, dass dieser Sauerstoff in einem thätigen Zustande sich befindet, und es fragt sich nun, ob derselbe Θ oder Θ , Ozon oder Antozon sei.

Ich will hier auf den Geruch als chemisches Erkennungsmittel keinen besondern Werth legen, obwohl er in manchen Fällen gewiss Beachtung verdient, aber ein um so grösseres Gewicht auf das eigenthümliche Verhalten des in Rede stehenden riechenden Sauerstoffes zum Wasser, aus welchem allein schon, wie ich glaube, die Verschiedenheit dieses Gases vom Ozon auf die zweifelloseste Weise hervorgeht.

Lässt man ozonisirten Sauerstoff auch noch so lange durch Wasser strömen oder wird derselbe mit dieser Flüssigkeit län-

gere Zeit geschüttelt, so erzeugt sich nach meinen ältern und neuesten Versuchen selbst nicht die schwächste Spur von Wasserstoffsuperoxid: Θ verharret in seinem isolirten riechenden Zustand, wie auch das Wasser völlig unverändert bleibt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Ozon und dem aus BaO_2 entwickelten riechenden Sauerstoff besteht somit darin, dass letzterer unmittelbar und bereitwilligst mit HO zu Wasserstoffsuperoxid sich vereinigt, während dem Ozon diese Fähigkeit abgeht; wir werden aber später noch einige andere Mittel kennen lernen, durch welche die beiden thätigen Sauerstoffarten sich leicht von einander unterscheiden lassen.

Das Wasserstoffsuperoxid als $\text{HO} + \Theta$ betrachtend, muss ich es ganz natürlich finden, dass nur Θ , nicht aber auch Θ oder O als solche mit Wasser sich chemisch verbinden und eben aus der Thatsache, dass ein Theil des aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffes mit Wasser HO_2 erzeugt, glaube ich auch schliessen zu dürfen, dass dieses Gas positiv-activen Sauerstoff enthalte und diesem Θ -Gehalte seinen ozonähnlichen Geruch wie auch die Fähigkeit verdanke, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen.

Da im Verhältniss zu der Menge des aus BaO_2 erhaltenen und mit HO behandelten Sauerstoffes nur sehr kleine Quantitäten HO_2 gebildet werden, so erhellt hieraus, dass der besagte Sauerstoff auch nur zum kleinsten Theil aus Θ bestehe und es fragt sich desshalb, warum nicht die ganze Menge des abgeschiedenen Gases im Θ -Zustande sich befinde, da doch meiner Annahme gemäss das Bariumsuperoxid $\text{BaO} + \Theta$ sein soll.

Von Θ wissen wir, dass es schon bei einer mässig hohen Temperatur in O umgewandelt wird und ich habe allen Grund anzunehmen, dass durch Erhitzung auch Θ in O sich überführen lässt. Nun beim Zusammentreffen des Bariumsuperoxides mit dem Schwefelsäurehydrat findet eine starke Erhitzung statt, und wenn auch durch SO_3 aus BaO_2 das Θ als solches abgetrennt wird, so muss dasselbe doch sofort eine Zustandsveränderung erleiden, d. h. aus Θ O werden und entgeht hierbei nur ein

kleiner Bruchtheil des entbundenen Sauerstoffes dieser durch die Wärme bewerkstelligten Umwandlung.

Ich finde in der That, und es ist von mir schon früher auf diesen Umstand aufmerksam gemacht worden, dass der aus BaO_2 entwickelte Sauerstoff um so stärker riecht, oder mit Wasser um so mehr HO_2 erzeugt, also um so reicher an Θ ist, je sorgfältiger bei seiner Abscheidung die Erhitzung vermieden wird, was einfach schon dadurch geschehen kann, dass man je auf einmal nur kleine Quantitäten fein zertheilten BaO_2 mit verhältnissmässig grossen Mengen möglichst kalten Schwefelsäurehydrates in Berührung setzt. Es ist daher für mich sehr wahrscheinlich, dass das ganze zweite Sauerstoffäquivalent des Bariumsuperoxides im Θ Zustand erhalten und gar kein O auftreten würde, falls es möglich wäre, seine Abtrennung von BaO ohne Erhitzung zu bewerkstelligen.

Diese Bedingung habe ich so zu erfüllen gesucht, dass ich anstatt des Schwefelsäurehydrates das feste Kalibisulfat in Anwendung brachte und innig mit Bariumsuperoxid mengte. Aus einem solchen Gemeng entbindet sich allerdings bei gewöhnlicher Temperatur einiges freie Θ , wie daraus zu schliessen, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in einem verschlossenen Gefäss aufgehangen, dessen Boden mit dem besagten Gemeng bedeckt ist, nach und nach auf das Tiefste sich bläut oder trockenes sich bräunt; es geht jedoch diese Entwicklung so langsam von Statten, dass ein solches Verfahren nicht praktisch ist.

Da schon das an HO, BaO u. s. w. gebundene Θ nicht nur mit dem freien — sondern auch gebundenen Θ zu O sich auszugleichen vermag, so stand zu erwarten, dass auch das freie Θ einen desoxidirenden Einfluss auf die Θ -haltigen Verbindungen ausüben werde. Und dem ist auch so, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Aus einem Gemische verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung wird meinen Versuchen gemäss durch Wasserstoffsuperoxid u. s. w. Berlinerblau ausgeschieden in Folge der durch Θ unter diesen Umständen bewerkstelligten Reduction

des Eisenoxides zu Oxidul. Um nun in bequemer Weise zu zeigen, dass auch das freie Θ diese Reduction bewirke, führe man einen mit dem besagten Gemische getränkten Streifen weissen Filtrirpapieres in den aus BaO_2 eben sich entbindenden Sauerstoff ein und man wird sehen, dass das Papier um so rascher sich bläut, je stärker der besagte Sauerstoff ozonartig riecht. Ein gleicher Streifen in ozonisirtem Sauerstoff aufgehangen, zeigt diese rasche Bläuung durchaus nicht und verhält sich darin wie in gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft.

Da die meisten organischen Materien und namentlich auch das Papier reducirend auf die gelösten Eisenoxidsalze einwirken, so bläut sich allerdings ein mit dem erwähnten Gemisch getränkter Papierstreifen nach und nach von selbst; dass aber die Bläuung des Reagenspapieres in Θ nur zum kleinsten Theile von dieser Ursache herrühre, beweist die viel grössere Raschheit, mit der die Färbung des Papieres in dem besagten Gas erfolgt, wie man sich hievon leicht dadurch überzeugt, dass man ein Ende des getränkten Streifens in das Θ -haltige Gefäss bringt, während man das andere Ende ausserhalb d. h. in der atmosphärischen Luft hängen lässt. Der eingeschlossene Theil des Papieres wird in der gleichen Zeit ungleich tiefer sich bläuen, als diess der freie thut. Da dieses Reagenspapier im ozonisirten Sauerstoff nicht schneller als im gewöhnlichen sich bläut, so lässt sich auch dasselbe benützen, um das Ozon vom Antozon, die sich in mancher Beziehung doch sehr ähnlich sind, leicht von einander zu unterscheiden.

Mir vorbehaltend, in einer künftigen Mittheilung über die Verschiedenheit des electromotorischen Verhaltens beider thätigen Sauerstoffarten Näheres zu sagen, will ich mich heute auf die Angabe beschränken, dass wie Θ so auch Θ das Platin negativ polarisirt, letzteres jedoch gegen Θ positiv sich verhält.

Da ich es für wahrscheinlich halte, dass freies Θ mit freiem Θ eben so zu O sich ausgleichen werde, wie diess das

gebundene Θ und Θ in den Antozoniden und Ozoniden thun, so vermurthe ich auch, dass die beiden thätigen Sauerstoffarten bei ihrem Zusammentreffen geruchlos werden, worüber ich demnächst Versuche anzustellen gedenke.

Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass ich das Bestehen des freien positiv-activen Sauerstoffes als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme betrachte, dass der gewöhnliche Sauerstoff der chemischen Polarisation fähig sei, obwohl ich der Ansicht bin, dass die schon früher von mir ermittelten Thatsachen zu diesem Schlusse vollkommen berechtigten. Wenn nun unlängst die Behauptung ausgesprochen worden ist, dass die heutige Typentheorie meine Annahme überflüssig mache und alle die ungewöhnlichen, den Sauerstoff betreffenden Thatsachen, mit welchen ich die Akademie seit einigen Jahren unterhalten habe, genügend zu erklären vermöge, so will ich die Entscheidung hierüber der Zeit überlassen. Was mich betrifft, so bin ich der Meinung, dass meine Annahme ungleich weniger hypothetisch, als die Theorie sei, durch welche jene beseitiget sein soll.

Wie räthselhaft die nächste Ursache der von mir angenommenen Verschiedenheit der Zustände des Sauerstoffes undermalen auch noch erscheinen muss, so kann dieser Umstand selbst doch wohl kein Grund sein, wesshalb diese Zustände nicht in Wirklichkeit zu bestehen vermöchten. Sollte es aber mit dieser dreifachen Zuständlichkeit des Sauerstoffes denn doch seine Richtigkeit haben, so sieht man leicht ein, dass eine solche Thatsache für die theoretische Chemie nichts weniger als ganz gleichgiltig sein könnte. Und wollte man durch eine Hypothese, die selbst wieder auf Hypothesen gebaut ist, die chemische Polarisation des Sauerstoffes wegerklären, so würde dadurch, fürchte ich, der Wissenschaft, welche es doch vor Allem mit Wirklichkeiten zu thun hat, kein sehr grosser Vorschub geleistet werden.

Alles, was ich bei der Beurtheilung meiner Ansicht gethan wünsche, ist einfach diess: dass nicht nur diese oder jene, son-

dern die sämmtlichen Thatsachen, aus welchen ich glaubte, die chemische Polarisation des Sauerstoffes folgern zu dürfen, mit Unbefangenheit gewürdigt werden. Findet man dann für alle diese Thatsachen eine Deutung besser und begründeter, als die Meinige ist, so werde ich sicherlich der Erste sein, der seinen Irrthum unumwunden anerkennt. Da aber zur Zeit eine solche Erklärung noch nicht vorliegt, so wird man mir es wohl auch nicht verübeln, wenn ich einstweilen noch bei meiner bisherigen Ansicht verbleibe.

II.

Ueber das Vorkommen des freien positiv-activen Sauerstoffes in dem Wölsendorfer Flussspath.

Im Jahre 1842 machte Herr Schafhäütl die Chemiker auf dieses so merkwürdige Mineral durch eine Arbeit aufmerksam, in welcher er zu zeigen suchte, dass es eine kleine Menge unterchlorichtsauen Kalkes enthalte und von diesem Salze der eigenthümliche Geruch herrühre, welcher sich beim Reiben des Wölsendorfer Flussspathes in so auffällender Weise entwickelt. Vor mehreren Jahren stellte ich mit einer sehr kleinen und von fremdartiger Materie stark durchsetzten Menge dieses Spathes einige Versuche an, die unzweifelhaft zeigten, dass das Mineral ein oxidirendes Agens enthält, indem es das Vermögen besass, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, Indigolösung zu zerstören u. s. w. Diese und noch einige andere, das Verhalten des Spathes betreffenden Angaben theilte ich der hiesigen naturforschenden Gesellschaft in einer Notiz mit, welche sich auch in Erdmann's Journal abgedruckt findet und in der ich mich dahin aussprach, dass der eigenthümliche Geruch, die oxidirenden Wirkungen u. s. w. des fraglichen Flussspathes durch die Annahme des Herrn Schafhäütl am genügendsten sich erklären lassen.

Herr Schrötter machte unlängst die Ergebnisse seiner mit

dem gleichen Mineral angestellten Versuche bekannt, welche den Wiener Chemiker zu dem Schlusse führten, dass es Ozon enthalte und dieser Materie seinen eigenthümlichen Geruch, oxidirende Wirkungen u. s. w. verdanke.

Der Schrötter'sche Aufsatz veranlasste Herrn Schafhäütl mir einige hundert Gramme des Wölsendorfer Flussspathes gütigst mit dem Gesuche zu übersenden, denselben einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen, um wo möglich die bis dahin zweifelhaft gebliebene Natur der in dem Mineral enthaltenen riechenden und oxidirenden Materie zu ermitteln.

Diesem Wunsche entsprach ich sofort um so bereitwilliger, als mich der Gegenstand selbst aus mehr als einem Grunde nicht wenig interessiren musste, Herrn Schrötter's Angaben aller Beachtung werth waren und mir durch die Freigebigkeit des Herrn Schafhäütl endlich ein Material zur Verfügung gestellt wurde, so vortrefflich, wie ich es bis dahin nie gesehen hatte und für die gewünschte Untersuchung nicht besser hätte sein können.

Der mir überschickte Flussspath von tief schwarzblauer Färbung zeigt durch seine ganze Masse hindurch beinahe keine fremdartige Beimengung, sehr ungleich den früher von mir untersuchten Stückchen, und entwickelt beim Reiben einen ganz ungewöhnlich starken Geruch.

Ich erlaube mir nun die Ergebnisse meiner mit diesem Material in neuester Zeit angestellten Untersuchungen der Akademie mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in mehr als einer Hinsicht ein ungewöhnliches Interesse besitzen und dem Wölsendorfer Flussspath eine ganz eigenthümliche Bedeutung verleihen.

Was nun zunächst den eigenthümlichen Geruch betrifft, welchen unser Spath schon beim Ritzen mit dem Messer und noch stärker beim Reiben entwickelt, so ähnelt er unstreitig demjenigen des Ozones, ist aber von diesem dennoch unverkennbar verschieden, wie ich mich hievon durch zahlreiche Vergleichen überzeugt habe. Zerreiße ich rasch ein grösseres

Stück des Mineralen, d. h. kommt der Spathgeruch mit möglicher Stärke in die Nase, so erregt er mir Ekel, welche Wirkung, wie schon bemerkt, das von mir durch die Nase eingeathmete Ozon durchaus nicht hervorbringt.

Wie untergeordneten Werth ich nun auch auf die wahrgenommene Verschiedenheit beider Gerüche lege, so liess sie mich doch an der Richtigkeit der Schrötter'schen Annahme zweifeln, dass im Wölsendorfer Flussspath Ozon enthalten sei, wie sehr auch einige der von dem Wiener Chemiker vorgebrachten Gründe zu Gunsten seiner Ansicht sprechen mochten. Dieser Zweifel wurde noch dadurch verstärkt, dass ich nicht umhin konnte, zwischen dem Geruche des aus BaO_2 entwickelten Sauerstoffes und demjenigen unseres Flussspathes eine grosse Aehnlichkeit wahrzunehmen. Ich musste es daher für möglich halten, dass in diesem Mineral freies Antozon oder positiv-activer Sauerstoff eingeschlossen sei, und dass ich richtig vermuthete, werden die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen.

Reibt man 20 Grm. des Spathes mit 60 Grm. destillirten Wassers 10—15 Minuten lang lebhaft zusammen, so wird auch unter diesen Umständen der eigenthümliche Geruch, besonders im Anfange der Operation, noch deutlich wahrgenommen und bringt die vom Mineral abfiltrirte Flüssigkeit folgende Wirkungen hervor:

1. Sie wird durch Silbernitratlösung nicht, äusserst schwach durch klee-saures Ammoniak und eben so durch verdünnte Schwefelsäure getrübt.

2. Sie bläut für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister gar nicht oder nur äusserst schwach, thut diess aber augenblicklich und auf das allerstärkste beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung. Es darf jedoch hier der Umstand nicht unerwähnt bleiben, dass das Wasser, nachdem es nur kurze Zeit, z. B. eine halbe Minute mit dem Spath zusammengerieben und dann abfiltrirt worden, für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, diess aber nach kurzem

Stehen nur unter Mitwirkung der erwähnten Eisenoxidsalzlösung thut.

3. Sie entfärbt sofort eine schon merklich stark geröthete und mit SO_3 angesäuerte Lösung des Kalipermanganates unter Entbindung von Gasbläschen.

4. Sie bläut ziemlich rasch das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung unter allmählicher Fällung von Berlinerblau.

5. Gebläut durch Indigotinctur, zerstört sie für sich allein den ihr beigemischten Farbstoff nur langsam, bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung aber beinahe augenblicklich.

6. Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber unter der Mitwirkung gelöster Blutkörperchen.

7. Mit einigen Tropfen verdünnter SO_3 -haltiger Chromsäurelösung vermischt, färbt sie sich merklich blau, welche Färbung aber bald verschwindet unter nachsichtlicher Gasentbindung und Bildung von Chromoxidsulfat.

8. Mit dem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen SO_3 -haltiger Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, färbt sie jenen merklich stark lasurblau.

9. Mit Platinmohr oder Bleisuperoxid nur kurze Zeit zusammengeschüttelt, verliert sie unter noch wahrnehmbarer Gasentbindung das Vermögen, die unter §§. 2—8. beschriebenen Wirkungen hervorzubringen.

Aus §. 1. erhellt, dass unsere Flüssigkeit keine erkennbare Menge Chlores, und nur schwache Spuren einer Substanz enthalte, fällbar durch kleesaures Ammoniak und Schwefelsäure. Ob dieselbe Kalk oder Baryt, ob beides oder etwas Anderes sei, und an welche Säure oder Säuren diese nur spurweise vorhandene Base oder Basen gebunden, kann nur an grösseren Mengen unseres Flussspathes ermittelt werden.

Was dagegen die unter §§. 2—9. erwähnten Reactionen betrifft, so lassen sie keinem Zweifel Raum, dass die besagte Flüssigkeit in schon merklicher Menge Wasserstoffsuperoxid ent-

halte und es fragt sich nun, wie das Auftreten dieser Verbindung in dem mit unserem Flussspath behandelten Wasser zu erklären sei.

Selbstverständlich ist die Annahme, dass HO_2 bereits fertig gebildet in dem Mineral vorkomme, eine durchaus unzulässige, einfach schon deshalb, weil das Wasserstoffsuperoxid geruchlos ist und bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht zersetzt. Da das in unsern Laboratorien bereitete concentrirte HO_2 — und in diesem Zustande müsste es doch wohl im Spath vorhanden sein, so rasch in Wasser und Sauerstoff zerfällt, so wäre die Annahme, dass diese lockere Verbindung in dem Wölsendorfer Mineral seit Jahrtausenden unzerlegt sich erhalten hätte, eine ziemlich kühne Voraussetzung.

Reibt man den Spath so lange trocken, bis er in das feinste Pulver verwandelt ist, d. h. so lange, bis weiteres Reiben keinen Geruch mehr aus ihm entwickelt, so hat er auch das Vermögen eingebüsst, mit Wasser zusammen gerieben, HO_2 zu erzeugen. Wird das Mineral gehörig lange mit Wasser zusammen gerieben, unter mehrmaliger Erneuerung dieser Flüssigkeit, so geht ihm auch unter diesen Umständen die Fähigkeit verloren, mit weiterem Wasser wie immer lange behandelt, selbst nur die kleinste Spur von HO_2 zu bilden, oder im trockenen Zustande gerieben, irgend welchen Geruch zu entwickeln. Rieb ich 10 Grm. Spathes mit 20 Grm. Wassers 10 Minuten lang lebhaft zusammen, wurde dann das Wasser entfernt und das Mineral abermals mit neuen 20 Grm. Wassers 10 Minuten zusammen gerieben, so vermochte die abfiltrirte Flüssigkeit unter Mithilfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides noch sehr augenfällig hervorzubringen, und doch war das Vermögen des Spathes, HO_2 zu erzeugen, noch nicht erschöpft. Um zu diesem Ziele zu gelangen, musste ich die gleiche Operation fünfmal wiederholen und dabei 100 Grm. Wassers verwenden. Ebenso verliert durch kurze Erhitzung unser Flussspath die Fähigkeit, beim Reiben einen

Geruch zu entwickeln und damit auch das Vermögen, mit Wasser HO_2 hervorzubringen.

Ausser dem Wölsendorfer Mineral untersuchte ich auch einige andere Flussspäthe verschiedener Fundorte, fand jedoch keinen, der Wasserstoffsuperoxid auch nur spurweise erzeugt hätte, es ging aber auch allen diesen Späthen die Eigenschaft ab, beim Reiben einen Geruch von sich zu geben. In unserer öffentlichen Mineraliensammlung befindet sich indessen ein blauer Flussspathsand, die sogenannte „Flusserde“, welcher beim Reiben einen sehr schwachen Geruch zeigt, und mit verhältnissmässig wenig Wasser zusammen gerieben, eine Flüssigkeit liefert, welche die Reactionen des Wasserstoffsuperoxides hervorbringt, zwar in einem schwachen, aber doch noch augenfälligen Grade. Als Fundort dieser Flusserde ist „Wasendorf“ angegeben, was vermuthen lässt, dass es Wölsendorf heissen sollte.

Alle diese Thatsachen, denke ich, beweisen zur Genüge, dass die Fähigkeit des Wölsendorfer Flussspathes, während seiner mechanischen Zertheilung eine eigenthümlich riechende Materie zu entwickeln, auf das Innigste zusammenhängt mit dem so merkwürdigen Vermögen, beim Zusammenreiben mit Wasser HO_2 zu erzeugen, dass mit andern Worten die in dem Mineral eingeschlossene riechende Materie es ist, welche mit HO das Wasserstoffsuperoxid hervorbringt.

In dem voranstehenden Aufsatz ist gezeigt worden, dass freies Θ mit HO unmittelbar zu HO_2 zusammentrete, das freie Ozon oder Θ aber vollkommen gleichgiltig gegen das Wasser sich verhalte. Da nun erfahrungsgemäss die riechende Materie des Wölsendorfer Flussspathes mit HO ebenfalls HO_2 erzeugt, so sind wir, denke ich, vollkommen zu dem Schlusse berechtigt, dass sie nichts anderes als positiv-activer Sauerstoff oder Antozon sei.

Die Anwesenheit des freien Θ in dem besagten Spathe erklärt auf die einfachste Weise die Eigenthümlichkeiten des Mineralen: beim Zerreiben desselben wird das darin eingeschlos-

sene Antozon seiner Gasförmigkeit halber entweichen und den eigenthümlichen Geruch verursachen; beim Zusammenreiben des Spathes mit Wasser tritt der grössere Theil des Antozones an HO , um Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen, während der kleinere Theil in die Luft geht, und durch Erhitzung verliert das Mineral seine Eigenschaften einfach desshalb, weil unter diesen Umständen Θ in Θ übergeführt wird.

Für die Θ -haltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes kann noch ein anderer Beweis sehr schlagender Art geführt werden, welcher auf der Thatsache beruhet, dass Θ und Θ zu O sich ausgleichen. Ist in diesem Mineral wirklich Θ vorhanden, so kann dasselbe mit einem Ozonid und Wasser zusammen gerieben, kein Wasserstoffsuperoxid mehr erzeugen, desshalb nämlich, weil der negativ-active Sauerstoff des Ozonides mit dem Θ des Spathes zu O sich neutralisirt und dieses als solches der chemischen Verbindung mit Wasser unfähig ist. Reibt man gleiche Theile des Spathes und Bleisuperoxides ($\text{PbO} + \Theta$) auch noch so lange zusammen, so wird das Wasser dennoch keine Spur von HO_2 enthalten, eben so wenig als meinen früheren Versuchen gemäss diese Verbindung aus einem mit einer wässrigen Säure behandelten Gemeng von $\text{BaO} + \Theta$ und $\text{PbO} + \Theta$ erhalten werden kann. Ich will beifügen, dass auch die übrigen Θ -haltigen Verbindungen wie das Bleisuperoxid sich verhalten, in welcher Hinsicht namentlich die Uebermangansäure erwähnt zu werden verdient, die unter geeigneten Umständen durch unsern Spath zu Manganoxidul reducirt wird. Reibt man eine gehörige Menge dieses Minerals mit stark verdünnter, aber doch noch deutlich gerötheter und durch SO_3 angesäuerter Lösung des Kalipermanganates zusammen, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit entfärbt erscheinen, was die stattgefundene Reduction der Uebermangansäure beweist, welche selbstverständlich durch das Θ des Spathes bewerkstelliget wird. Dass die Flüssigkeit kein HO_2 enthalte, ist kaum nothwendig ausdrücklich zu bemerken.

Es ist weiter oben der sonderbaren Thatsache erwähnt

worden, dass das frisch mit dem Spath abgeriebene Wasser für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich tief zu bläuen vermöge, diese Eigenschaft aber schon nach kurzer Zeit nicht mehr zeige, um dann nur unter Mithilfe einer Eisenoxidulsalzlösung die gleiche Wirkung in noch augenfälligerer Weise hervorzubringen. Diese Thatsache hat höchst wahrscheinlich darin ihren Grund, dass anfänglich noch ein Theil des Antozones im Wasser bloss gelöst und eben dieses noch freie Θ es ist, welches das Jod aus dem Jodkalium des Kleisters frei macht. Bald vereinigt sich jedoch dieses Antozon mit dem Wasser zu HO_2 , welches nach meinen Erfahrungen im stark verdünnten Zustand den Jodkaliumkleister nur bei Anwesenheit eines Eisenoxidulsalzes augenblicklich zu bläuen vermag.

Ueber die Menge des im Wölsendorfer Flussspath enthaltenen Antozones habe ich ebenfalls einige Versuche angestellt, welche ich indessen nur als vorläufige angesehen wissen möchte. Da bekanntlich die Uebermangansäure der SO_3 -haltigen Lösung des Kalipermanganates durch HO_2 unter Entbindung von O, Bildung von Manganoxidulsulfat und Entfärbung der Flüssigkeit zu Manganoxidul reducirt wird und angenommen werden darf, dass der in $\text{Mn}_2 \text{O}_2 + 5 \Theta$ enthaltene negativ-active Sauerstoff die gleiche Menge positiv-activen Sauerstoff zur Ueberführung in O erfordere, so habe ich hierauf zur Bestimmung des Θ -gehaltes des Wölsendorfer Flussspathes eine Titirmethode zu gründen versucht. Fünf Gramme dieses Spathes wurden erst 40 Minuten lang mit 50 Grm. Wassers, welches 1% Schwefelsäure¹ enthielt, lebhaft zusammengerieben; hatten sich die gröblichern Theile des Mineralen aus der Flüssigkeit abgesetzt, so wurde diese auf ein Filtrum gegossen, der rückständige Spath noch zweimal mit je 25 Grm. angesäuerten Wassers ab-

(1) Ich wählte SO_3 -haltiges Wasser in der Absicht, durch die Anwesenheit einer kräftigen Säure das unter diesen Umständen sich bildende Wasserstoffsuperoxid möglichst vor Zersetzung zu schützen.

gerieben und Alles auf das Filter gebracht. Nachdem die Flüssigkeit vollständig abgetröpfelt war, wusch ich den Rückstand mit noch weitem 25 Grm. sauren Wassers aus, in der Absicht, auch noch die letzten Spuren des darin vorhandenen HO_2 wegzunehmen. Da das zurückgebliebene Spathpulver, auf's Neue mit Wasser zusammen gerieben, keine nachweisbare Spur von Wasserstoffsuperoxid mehr zu erzeugen vermochte, so konnte der Θ -gehalt des Mineralen als vollkommen erschöpft betrachtet werden.

Zu dem gesammten, mit dem Spath erhaltenen HO_2 -haltigen Wasser tröpfelte ich so lange ebenfalls angesäuerte Kalipermanganatlösung, als diese noch entfärbt wurde und ich füge bei, dass die besagte Lösung so titirt war, dass ein Grm. derselben ein Milligramm. negativ-activen Sauerstoffes (auf 99,6 Grm. Wassers 0,4 Grm. reinsten Kalipermanganates) enthielt, also ein Grm. dieser Lösung auch ein Milligramm. positiv-activen Sauerstoffes zur vollständigen Entfärbung erforderte. Ich fand nun, dass ein Grm. der titirten Kalipermanganatlösung durch das mit 5 Grm. Flussspathes erhaltene Wasserstoffsuperoxid entfärbt wurde, was also auf ein Milligramm. Antozongehaltes des von mir untersuchten Mineralen schliessen liess. unter der Voraussetzung nämlich, dass alles im Spath vorhandene Θ zur Bildung von Wasserstoffsuperoxid verwendet und auch kein HO_2 während der Behandlung des Mineralen mit Wasser zersetzt worden sei. Während dieser Operation aber, namentlich im Anfange derselben, wird ein ziemlich starker Geruch wahrgenommen, was zeigt, dass einiges Antozon selbst durch das Wasser in die Luft tritt und daher für die Bildung von HO_2 verloren geht; es dürfte jedoch dieser Verlust nur ein kleiner und ein noch unbedeutenderer derjenige sein, welcher zersetztem HO_2 beizumessen ist.

Von diesem gedoppelten Verlust abgesehen, würde also dem vorläufigen Versuche zufolge der von mir untersuchte Wölsendorfer Flussspath $\frac{1}{5000}$ seines Gewichtes freies Antozon eingeschlossen halten oder wären fünf Grm. desselben im Stande,

mit Wasser 2,125 Milligrm. Wasserstoffsuperoxides zu erzeugen. Man siehet jedoch leicht ein, dass grössere Mengen unseres Spathes in Untersuchung genommen werden müssen, damit eine möglichst genaue Bestimmung seines Θ -gehaltes möglich sei, und da mir gegenwärtig nur noch eine kleine Menge dieses Mineralen zu Gebot stehet und ich noch eine Reihe anderartiger Versuche damit anzustellen gedenke, so muss ich weitere analytische Versuche noch auf so lange verschieben, bis ich günstiger beumständet bin. So viel geht aber jetzt schon aus dem erhaltenen Ergebniss hervor, dass die Mengen des in dem Minerale enthaltenen Θ keinesweges verschwindend kleine sind.

Auf die Frage, wie das Antozon in den Wölsendorfer Fluss-spath gekommen, weiss ich dermalen noch keine Antwort zu geben und ich fürchte, es dürfte eine solche noch lange auf sich warten lassen; jeden Falles beweist aber die Anwesenheit desselben in dem Mineral, dass dieses seit seinem jetzigen Bestande keiner höhern Temperatur ausgesetzt sein konnte. Ob Θ schon bei der ursprünglichen Bildung des Spathes vorhanden gewesen oder ob es erst später in denselben gekommen sei, und ob das blaue Pigment des Materiales in irgend einer Beziehung zu seinem Θ -gehalt stehe, auf diese Fragen weiss ich ebenfalls Nichts zu erwidern.

Zur Lösung dieser Räthsel scheint mir vor Allem nothwendig zu sein, dass die Flussspäthe aller Fundorte und namentlich die tiefgebläueten einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen werden, um sich zu vergewissern, ob das Wölsendorfer Mineral durch seinen Θ -Gehalt einzig dastehe, oder ob es auch noch ähnliche Späthe anderwärts gebe, was ich nicht für unwahrscheinlich halten möchte ².

Da im Interesse der Wissenschaft zu wünschen ist, dass eine derartige Untersuchung der verschiedenen Flussspäthe von

(2) Wie mir scheint, dürfte es passend sein, den Θ -haltigen von dem gewöhnlichen Flussspathe durch einen eigenen Namen zu unterscheiden, was füglich durch das Wort „Antozonit“ geschehen könnte.

den Mineralogen möglichst bald unternommen werde, so will ich denselben einige einfache Mittel angeben, welche es ihnen möglich machen, in wenigen Minuten zu entscheiden, ob ein Flussspath Θ -haltig sei oder nicht. Zu diesem Behufe reibe man einige Gramme des zu prüfenden Mineralen mit etwa 10 Grm. Wassers einige Minuten lang lebhaft zusammen, filtrire die Flüssigkeit vom Spath ab, theile dieselbe in zwei Hälften, füge zu der Einen mehrere Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters und dann einen oder zwei Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

Bläut sich dieses Gemisch sofort, so lässt sich schon mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Θ -haltigkeit des Mineralen schliessen. Versetzt man die andere Hälfte der Flüssigkeit mit einer kleinen Menge des bräunlichen, aus verdünnter Kaliumeiscyamid- und Eisenoxidsalzlösung bestehenden Gemisches und tritt bald eine Bläuung dieses Gemenges ein, so ist nicht im geringsten daran zu zweifeln, dass der untersuchte Spath Θ -haltig sei. Auf diese Weise lassen sich noch ausnehmend kleine Mengen Antozones nachweisen.

Bei Späthen, welche durch Θ -reichthum demjenigen von Wölsendorf gleichen sollten, lässt sich der Θ -gehalt noch rascher ermitteln. Man lege in ein Agatschälchen ein erbsengrosses Stückchen solchen Spathes, darauf ein Blättchen Filtrirpapiere, auf dieses einen Streifen trockenen Ozonpapiere und zerdrücke rasch mit einem Pistille das Mineral. Sind darin nur einigermaassen merkliche Mengen von Θ enthalten, so wird der Theil des Reagenspapiere, welcher dem zerdrückten Spath am nächsten gelegen, deutlich gehräunt und beim Befeuchten mit Wasser stark gebläut.

Diese Reaction beruhet auf einer oxidirenden Wirkung des Mineralen; nun vermag aber auch der positiv-active Sauerstoff reducirende Wirkungen hervorzubringen, wie diess bereits in dem voranstehenden Aufsätze bemerkt worden ist. Um in einfachster Weise auch durch eine solche Reaction sich von der Anwesenheit des Antozones im Mineral zu überzeugen, wende

man anstatt des Jodkaliumstärkepapiers einen mit verdünnter Kaliumeiscyano- und Eisenoxidsalzlösung getränkten Streifen weissen Filtrirpapiers an und verfähre im Uebrigen, wie vorhin angegeben. Im Falle der Spath eine merkliche Menge Antozones enthält, wird das besagte Reagenspapier rasch gebläut, in Folge der Bildung von Berlinerblau, und ich brauche kaum zu sagen, dass der Wölsendorfer Flussspath diese so charakteristische Reaction in augenfälligster Weise hervorzubringen vermag.

Dass das Vorkommen freien Antozones im Wölsendorfer Flussspath ungleich interessanter sei als dasjenige eines Hypochlorites diess wäre, springt in die Augen, und Herr Schafhäütl hat jedenfalls wesentlich zur Entdeckung dieser ausserordentlichen Thatsache dadurch beigetragen, dass er früh schon und wiederholt auf das so ungewöhnliche Mineral die wissenschaftliche Welt aufmerksam machte und das geeignete Material zur genauen Untersuchung mir in die Hände gab. Aber auch der Schrötter'schen Arbeit, obwohl sie nicht ganz das Richtige getroffen, kommt das Verdienst zu nachgewiesen zu haben, dass der Geruch und die oxidirenden Wirkungen des Wölsendorfer Flussspathes nicht von Kalkhypochlorit, sondern von activem Sauerstoffe herrühren, der nun freilich nicht als das eigentliche Ozon, sondern als dessen Gegenfüssler sich herausgestellt hat.

Schliesslich erlaube ich mir, der Akademie noch den Wunsch auszudrücken, sie möchte gewogenst dafür Sorge tragen, dass sobald als möglich grössere Mengen des Wölsendorfer Flussspathes zu ihrer Verfügung gestellt und am Fundorte des so höchlich interessanten Mineralen die geologischen, mineralogischen und chemischen Verhältnisse jener Oertlichkeit von sachverständigen Männern auf das Genaueste untersucht werden. Dass diess bald geschehe, ist im Interesse der Wissenschaft sehr zu wünschen; auch zweifle ich keinen Augenblick daran, dass eine derartige Untersuchung die darauf verwendete Mühe und Kosten reichlichst belohnen werde; denn an den Flussspath von Wölsendorf knüpfen sich nach meinem Dafürhalten Fragen,

deren Beantwortung für die theoretische Chemie eine hohe Bedeutung hat.

2) Herr Harless hielt einen Vortrag

„über die Leistung, Ermüdung und Erholung der Muskeln.“

Wenn ich durch eine grössere Reihe von Untersuchungen den Ursachen jener Zustände im Muskel, welche wir mit dem Namen Ermüdung und Erholung bezeichnen, näher auf die Spur zu kommen bemüht war, so musste ich mir zuerst den objectiven Maasstab zu verschaffen suchen, an welchem ich eben jene Zustände an dem fremden Muskel wieder erkennen konnte. Denn es handelt sich nicht um die subjectiven Wirkungen und den subjectiven Maasstab, woraus ursprünglich ihre allgemeine Bezeichnung entstanden ist, sondern um ihre Ursachen an Muskeln der Thiere und zunächst wieder der Frösche, an welchen das Detail noch mancher anderer Probleme zuerst wird ermittelt werden.

Ermüdung und Erholung eines Muskels glauben wir sehr einfach aus Verminderung der Leistung und deren Wiedererlangung schätzen zu können; allein eben die Leistung eines Muskels zu bezeichnen, ist nicht so einfach, und verlangt vor Allem eine Feststellung des Begriffes.

Untersuchungen über diesen Gegenstand sind schon viele im vorigen Jahrhundert angestellt worden, welche theils den practischen Gesichtspunct der menschlichen Arbeitsfähigkeit und Zumuthung verfolgten, theils sich mit mehr theoretisch mathematischen Problemen in dieser Beziehung beschäftigten. In unserer Zeit waren die Arbeiten Weber's und Helmholtz's Bahn brechend.