

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1862. Band I.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1862.

In Commission bei G. Franz.

480

D

Sitzungsberichte
der
königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch – physikalische Classe.

Sitzung vom 8. Februar 1862.

(Fortsetzung)

Herr Schönbein in Basel übersandte eine

**„Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kennt-
niss des Sauerstoffes.“**

I.

Ueber die allotropen Zustände des Sauerstoffes.

Die Annahme dreier verschiedener Zustände des Sauerstoffes ist eine so ungewöhnliche, dass die thatsächlichen Beweise für die Richtigkeit derselben nicht genug gehäuft werden können, wesshalb ich im Nachstehenden einige weitere Ergebnisse meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand mittheilen will, welche nach meinem Dafürhalten so sind, dass sie über das Bestehen solcher Zustände keinen Zweifel walten lassen.

Da die beiden von mir angegebenen thätigen und einander entgegengesetzten Modificationen des Sauerstoffes: das Ozon und Antozon in einigen ihrer Eigenschaften einander bis zur Verwechslung sich gleichen, wie z. B. in ihrem Geruch und der Fähigkeit, den Jodkaliumkleister zu bläuen, so sei zunächst von denjenigen Kennzeichen die Rede, durch welche Θ und Θ auf das Schärfste von einander sich unterscheiden.

Meine frühern Versuche haben dargethan, dass die Basis der Manganoxidulsalze allein durch den ozonisirten Sauerstoff (Θ) unter Abscheidung ihrer Säuren zum Superoxid oxidirt werde, woher es kommt, dass trockene oder feuchte z. B. mit Mangansulfat behaftete Papierstreifen in einer Ozonatmosphäre ziemlich rasch sich bräunen und desshalb als specifisches Reagens auf Θ dienen können.

Bekanntlich nehme ich an, dass das Bariumsuperoxid $= \text{BaO} + \Theta$ sei und der aus ihm mit Hilfe des ersten Hydrates der Schwefelsäure entbundene Sauerstoff neben O auch noch kleine Mengen von Θ enthalte, dessen Anwesenheit der besagte Sauerstoff sowohl seinen ozonähnlichen Geruch als auch das Vermögen verdankt, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und mit Wasser HO_2 zu erzeugen.

Wie lange man nun auch mangansulfathaltiges Papier der Einwirkung solchen Sauerstoffes aussetzen mag, nie wird dasselbe nur spurweise gebräunt werden, welches negative Verhalten allein schon beweist, dass besagter Sauerstoff kein Θ enthalte. Derselbe unterscheidet sich jedoch vom Ozon auch noch durch die positive Eigenschaft, dass er das durch Θ gebräunte Mangansulfatpapier wieder entfärbt.

Um sich hievon in einfachster Weise zu überzeugen, verfähre man folgendermaassen. Man bräune einen mit Mangansulfatlösung getränkten Papierstreifen in ozonisirter Luft deutlich aber nicht zu stark und hänge denselben in einem Gefäss auf, in welchem mittelst reinen Vitrioles aus gleich beschaffenem Bariumsuperoxid Sauerstoff entbunden worden. Nach kürzerm oder längerem Verweilen des Papiers (je nach der Stärke seiner

Färbung) in dem Gase, wird die Entfärbung mehr oder minder rasch erfolgen und ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass dieses Bleichen wesentlich dadurch beschleuniget wird, dass man den gebräunten Streifen im feuchten Zustande der Einwirkung des O -haltigen Gases aussetzt und noch mehr so, wenn das hiezu dienende Wasser mittelst SO_2 schwach angesäuert ist. Noch ganz deutlich in der angegebenen Weise gebräuntes Papier bleichte ich in wenigen Minuten vollständig aus und hat man eine mit stark ozonisirter Luft gefüllte Flasche zur Hand, so lässt der Streifen in kurzer Zeit zu wiederholten Malen sich bräunen und entfärben, dadurch, dass man denselben bald in die Ozon-Atmosphäre, bald in das aus BaO_2 entbundene Sauerstoffgas einführt. Kaum möchte es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass das unter den erwähnten Umständen erfolgende Bleichen des gebräunten Papiers auf der Bildung des Mangansulfates beruht. Aus diesen Angaben erhellt, dass der aus BaO_2 entwickelte ozonartigriechende Sauerstoff gegen das Mangansulfat völlig unthätig sich verhält, während der ozonisirte Sauerstoff die Basis dieses Salzes rasch in Superoxid verwandelt, welches einerseits durch den riechenden Theil des aus BaO_2 abgeschiedenen Sauerstoffes wieder zu Oxidul reducirt wird.

Es sind diess aber offenbar einander genau entgegengesetzte Wirkungen (Oxidation und Desoxidation), welche deshalb auch unmöglich von einer und eben derselben Sauerstoffart hervorgebracht werden können und daher zu dem Schlusse berechtigen, dass der aus BaO_2 stammende riechende und thätige Sauerstoff vom Ozon nicht nur verschieden, sondern Letzterem seiner chemischen Wirksamkeit nach geradezu entgegengesetzt, d. h. Antozon sei, welche Folgerung ich übrigens schon früher aus einer Anzahl anderer Thatsachen gezogen habe¹.

(1) Da die französischen Chemiker, wenn sie thätigen Sauerstoff bezeichnen wollen, noch häufig von „Oxigène à l'état naissant“ zu reden pflegen, dieser Ausdruck aber irrthümlichen Vorstellungen über die nächste Ursache der chemischen Wirksamkeit dieses Elementes Raum

Wir entnehmen ferner aus obigen Angaben, dass die beiden entgegengesetzten thätigen Sauerstoffarten mit Hilfe des mangansulfathaltigen und durch Mangansuperoxid gebräunten Papiers beinahe ebenso leicht voneinander sich unterscheiden lassen, als mittelst blauen und gerötheten Lakmuspapieres eine Säure von einem Alkali.

Es gibt indessen noch einige andere Mittel, durch welche der zwischen Ozon und Antozon bestehende Unterschied gleich leicht sich erkennen lässt und zu denselben gehört in erster Linie die Uebermangansäure. Lässt man ein Stückchen Bimssteines², getränkt mit der durch SO_2 mässig angesäuerten Lösung der genannten Säure oder ihres Kalisalzes einige Zeit in dem aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffe verweilen, so wird es völlig entfärbt und setzt man das so gebleichte Bimssteinstück der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes aus, so bräunt sich dasselbe in Folge des unter diesen Umständen aus dem schwefelsauren Manganoxidul entstandenen Mangansuperoxides.

Aehnlich dem Mangansulfat u. s. w. kann auch das basisch essigsaure Bleioxid zur Unterscheidung des Ozons vom Antozon benützt werden. Meinen Versuchen gemäss wandelt Ersteres das genannte Salz in Bleizucker und Bleisuperoxid um, weshalb ein mit Bleiessig getränkter Papierstreifen, längere Zeit der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes ausgesetzt, auf das Tiefste gebräunt wird, wobei noch zu bemerken, dass anfänglich die Färbung des Papieres eine gelbe ist, von einer mennigähnlichen aus Oxid und Superoxid bestehenden Verbindung herrührend, die aber allmählich gänzlich zu PbO_2 sich

gibt und wir nun wissen, dass auch der gasförmige Sauerstoff in thätigen Zuständen bestehen kann, so dürfte es zeit- und sachgemäss sein, jenseits des Rheines einer richtigern Sprachweise in diesem Falle sich zu bedienen.

(2) Anstatt des Papieres wende ich dieses porose Mineral an, um die reducirende Einwirkung der Pflanzenfaser auf die gelöste Uebermangansäure zu vermeiden.

oxidirt. Diese Wirkung bringt der riechende aus BaO_2 erhaltene Sauerstoff nicht nur nicht hervor, sondern er besitzt umgekehrt das Vermögen, das durch PbO_2 gebräunte Papier wieder zu entfärben. Um sich ein solches Reagenspapier zu bereiten, lasse man einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft so lange verweilen, bis er deutlich gelb geworden, man tauche ihn dann in stark verdünnte NO_2 -freie Salpetersäure, wodurch er gebräunt wird und bringe denselben hierauf in ein Gefäss, indem aus BaO_2 Sauerstoff entwickelt worden, unter welchen Umständen das Reagenspapier bald weiss erscheint, falls es nur schwach gebräunt war. Aus diesen That-sachen geht hervor, dass auch das Bleisuperoxid durch den riechenden Theil des aus BaO_2 abgeschiedenen Sauerstoffes zu Oxid reducirt wird.

Das Ozon verhält sich gegen die gelöste Chromsäure durchaus unthätig, während dieselbe unter geeigneten Umständen durch den aus BaO_2 stammenden Sauerstoff zu Chromoxid reducirt wird. Setzt man ein Bimssteinstückchen, getränkt mit einer stark verdünnten SO_3 -haltigen Chromsäurelösung, die aber das Mineral doch noch deutlich gelb färbt, längere Zeit der Einwirkung des besagten Sauerstoffes aus so, dass man dasselbe an einen Platindraht in einer mit diesem riechenden Gase gefüllten Flasche aufhängt, so verschwindet allmählich die gelbe Färbung des Bimssteines und wird derselbe grün in Folge des unter diesen Umständen gebildeten schwefelsauren Chromoxides.

Was nun die desoxidirenden Wirkungen betrifft, welche der riechende Theil des aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffes auf die Superoxide des Mangans und Bleies wie auch auf die Uebermangan- und Chromsäure hervorbringt, so erklären sie sich nach meinem Dafürhalten einfach in folgender Weise. Die genannten reducirbaren Sauerstoffverbindungen gehören der Gruppe der Ozonide an d. h. sind $= \text{MeO} + \Theta$, $\text{PbO} + \Theta$, $\text{Mn}_2 \text{O}_2 + 5 \Theta$ und $\text{Cr}_2 \text{O}_3 + 3 \Theta$. Der aus $\text{BaO} + \Theta$ mittelst Vitriolöles abgeschiedene Sauerstoff enthält neben O (in Folge der bei der Abscheidung stattfindenden Erhitzung aus

⊕ hervorgegangen) auch noch kleine Mengen von ⊕ und trifft nun dieses freie Antozon mit dem gebundenen ⊕ der genannten Ozonide zusammen, so gleichen sich beide zu neutralem Sauerstoff aus, welcher als solcher nicht mehr im gebundenen Zustande verharren kann, wesshalb den Ozoniden ihr ⊕ - Gehalt durch ⊕ ebenso gut als durch eine leicht oxidirbare Substanz entzogen werden kann. Dass die gleichen Ozonide unter geeigneten Umständen auch durch chemisch gebundenes ⊕ d. h. durch die Antozonide $\text{HO} + \oplus$, $\text{BaO} + \oplus$ u. s. w. unter Entbindung neutralen Sauerstoffes leicht reducirt werden, ist nun eine wohl bekannte Thatsache und ich sollte desshalb denken, es lägen jetzt Thatsachen genug vor, welche beweisen, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Zustände des Sauerstoffes gebe, wie unmöglich es uns dermalen auch noch ist, den nächsten Grund dieser Zwiespältigkeit einzusehen.

Schliesslich dürfte noch folgende Angabe am Orte sein. Unlängst habe ich gezeigt, dass das freie Antozon, wie es im Wölsendorfer Flusspath angetroffen wird, auch mittelst concentrirter Schwefelsäure aus Bariumsuperoxid erhalten werden kann, die Fähigkeit noch besitze, mit Wasser sofort zu HO_2 sich zu verbinden, welches Verhalten weder dem ozonisirten — noch gewöhnlichen Sauerstoffe zukommt. Von dieser Verbindlichkeit des freien Antozones mit Wasser kann man sich rasch und einfach in folgender Weise überzeugen, welches Verfahren desshalb auch für einen Vorlesungsversuch sich eignen dürfte. Man trage in ein etwa 100^{cc} fassendes und mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenes Fläschchen, dessen Boden einige Linien hoch mit chemisch reinem Vitriolöl bedeckt ist, etwa ein Gramm fein geriebenen Bariumsuperoxides nach und nach ein, hänge im Gefäss einen mit Wasser getränkten Streifen Filtrirpapieres auf und lasse denselben einige Minuten lang darin verweilen. Unter diesen Umständen wird nun schon so viel HO_2 im benetzten Papier sich gebildet haben dass es mit Hilfe empfindlicher Reagentien augenfälligst sich nachweisen lässt. Zu diesem Behufe ziehe man den besagten Streifen mit einigen Grammen de-

stillirten Wassers aus, füge dem Auszug erst einige Tropfen stark verdünnten Jodkaliumkleisters, dann einen Tropfen ebenfalls stark verdünnter Eisenvitriollösung zu und man wird finden, dass das Gemisch sich sofort bläut, welche Färbung, meinen frühern Versuchen gemäss, über die Anwesenheit von HO_2 keinen Zweifel übrig lässt. Bei diesem Versuche kann man anstatt des befeuchteten Papiere auch ein reines mit Wasser getränktes Badeschwämmchen anwenden.

II.

Ueber die Darstellung des Ozons auf chemischem Wege.

Nach vieljährigem vergeblichem Bemühen ist es mir endlich gelungen, auf rein chemischem Wege den ozonisirten Sauerstoff aus einem Ozonid abzutrennen, welcher Erfolg der Hoffnung Raum geben dürfte, dass wir früher oder später dahin gelangen werden, diese so merkwürdige Materie nicht nur viel reichlicher als bisher darzustellen, sondern sie auch vollkommen frei von jeder fremdartigen Beimischung zu erhalten. Jedenfalls wird aber die neue Darstellungsweise zu einer genauern Kenntniss der in mancher Beziehung immer noch so räthselhaften Natur des Ozons führen, wesshalb ich auch geneigt bin, den gethanen Fund als einen Fortschritt in der Erforschung dieses schwierigen und für die theoretische Chemie keineswegs unwichtigen Gegenstandes zu betrachten.

Die blaurothe Lösung des übermangansauren Kalis in verdünnter Schwefelsäure wird meinen frühern Mittheilungen zufolge durch alle Antozonide und daher auch durch das Bariumsuperoxid unter lebhafter Entbindung geruchlosen d. h. gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung schwefelsauren Manganoxidules und Barytes zersetzt.

Anders verhält sich die olivengrüne Lösung des besagten Permanganates in dem ersten Hydrate der Schwefelsäure gegenüber dem Bariumsuperoxid; denn trägt man Letzteres in die erwähnte Lösung ein, so findet zwar auch eine Gasentwicklung

statt, es besitzt aber die entbundene Luftart einen starken Geruch, der demjenigen des Ozons nicht nur sehr ähnlich, sondern ganz und gar gleich ist. Ueberdiess bringt das fragliche Gas auch noch alle übrigen Wirkungen des ozonisirten Sauerstoffes in ausgezeichnetster Weise hervor, wie diess die nachstehenden Angaben zur Genüge zeigen werden.

Ehe ich jedoch die Eigenschaften unseres Gases näher beschreibe, wird es zweckdienlich sein, die von mir befolgte Darstellungsweise desselben kurz anzugeben. In chemisch reiner Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. löse ich in der Kälte chemisch reines und feingepulvertes Kalipermanganat so reichlich auf, dass die erhaltene Flüssigkeit tief oliven-grün gefärbt erscheint. Diese Lösung wird in eine Flasche mit doppeltem Halse gebracht, dem man Vorrichtungen anfügt, welche es gestatten, durch die eine Mündung des Gefässes fein gepulvertes Barium-superoxid in die Flüssigkeit nach Belieben einzuführen und durch die Andere die unter diesen Umständen sich entbindende Luft über Wasser aufzufangen. Das so erhaltene Gas besitzt folgende Eigenschaften.

Physiologische Eigenschaften. Wie schon bemerkt, riecht das Gas vollkommen gleich den auf electrischem und volta'schem Wege oder bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erhaltenen Ozon. Dasselbe, auch nur in geringen Mengen in die Lunge eingeführt, verursacht sofort eine Art von Engbrüstigkeit und wiederholt eingeathmet, eine Entzündung der Schleimhäute d. h. Catarrh. Wie ich mir bei meinen ersten Arbeiten über das Ozon durch öfteres Riechen an Gefässen, welche diese Materie in merklichen Mengen enthielten, einen heftigen Husten zuzog, so auch neulich wieder, als ich zum ersten Male das in Rede stehende Gas darstellte. Ich habe noch nicht die nöthige Zeit gefunden, auch an Thieren damit Versuche anzustellen; es lassen aber die weiter unten erwähnten Thatsachen nicht im Mindesten daran zweifeln, dass unser Gas völlig gleich dem Ozon auf den Organismus einwirken kann.

Volta'sche Eigenschaften. Ich habe zu seiner Zeit

gezeigt, dass ein in ozonisirtem Sauerstoff nur kurze Zeit verweilender Platinstreifen kräftigst negativ polarisirt werde und finde, dass unser Gas die gleiche volta'sche Wirkung hervorbringe, welche Polarisation, wie die durch das Ozon verursachte, durch mässige Erhitzung des Metallstreifens sofort aufgehoben wird. Unlängst erwähnte ich der Thatsache, dass in volta'scher Hinsicht das Ozon negativ zum Antozon sich verhalte und in der gleichen Beziehung steht auch das fragliche Gas zu Θ .

Chemische Eigenschaften. Man kann das Gas im Allgemeinen als eine äusserst kräftig oxidirende Materie bezeichnen, wie aus den nachstehenden Einzelangaben erhellen wird.

1) Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerstört das Gas mit grosser Energie alle organischen Farbstoffe, so dass es z. B. mit Indigo - oder Lakmustinctur getränkte Papierstreifen rasch bleicht.

2) Bei hinreichend langer Einwirkung auf die feste oder gelöste Pyrogallussäure verbrennt es dieselbe vollständig zu Kohlensäure und Wasser, sie erst durch gefärbte Huminsubstanzen und Kleesäure hindurchführend, woher es kommt, dass krystallisirte Brenzgallussäure oder ein mit ihrer Lösung getränkter Papierstreifen in dem Glase sich sofort färbt, aber nach und nach wieder gebleicht wird. In ähnlicher Weise wirkt dasselbe auf die Gallus- und Gerbgallussäure ein.

3) Es oxidirt rasch und kräftigst das Anilin, wesshalb ein mit dieser farblosen Flüssigkeit benetzter Papierstreifen in dem Gase sich unverweilt tief bräunt durch gelbroth hindurch gehend. Auch auf das Hämatoxylin wirkt es rasch oxidirend ein, wie daraus erhellt, dass Papierstreifen, mit der geistigen Lösung dieses Chromogenes getränkt und beinahe trocken der Einwirkung des Gases ausgesetzt, erst schnell auf das Tiefste sich braunroth färben und dann ausgebleicht werden.

4) Das Gas ist unfähig mit Wasser HO_2 sich zu verbinden, vermag dagegen das Letztere zu Wasser reduciren, indem es selbst Geruch und oxidirendes Vermögen einbüsst.

5) Es oxidirt schon in der Kälte das Silber zu Superoxid

mit ausserordentlicher Raschheit, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass ein polirtes Blech chemisch reinen Silbers selbst bei einer Temperatur von 20° unter Null sofort mit einer schwarzen Hülle von Silberoxid sich überzieht.

6) Es oxidirt das metallische Blei zu Superoxid, wie daraus erhellt, dass ein polirtes Stäbchen dieses Metalles im Gase braun anläuft, was von PbO_2 herrührt; es ist jedoch erwähnenswerth, dass das Blei ungleich langsamer als das Silber unter diesen Umständen sich oxidirt.

7) Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wird das Arsen durch unser Gas ziemlich rasch zu Arsensäure oxidirt, woher es kommt, dass dünne, um eine Glasröhre gelegte Arsenflecken rasch verschwinden unter Zurücklassung einer farblosen Substanz, welche befeuchtetes Lakmuspapier stark röthet.

8) Es zersetzt augenblicklich die Jodmetalle unter Ausscheidung von Jod und bläut daher augenblicklich den Jodkaliumkleister auf das Allertiefste.

9) Es oxidirt die Basis der Manganoxidulsalze zu Superoxid, wesshalb z. B. mangansulfathaltige Papierstreifen in dem Gase ziemlich rasch sich bräunen

10) Es oxidirt die Hälfte der Basis des basisch essigsauren Bleioxides anfänglich zu einer Art von Mennig und dann völlig zu Superoxid, wesshalb mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in dem Gase zuerst gelb und später tief braun werden.

11) Es wandelt rasch eine Reihe von Schwefelmetallen in Sulfate um, woher es kommt, dass z. B. durch Schwefelblei gebräunte Papierstreifen in unserem Gase schnell sich ausbleichen.

12) Es verwandelt selbst das feste gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid unter Bildung von Kali und Ausscheidung von Wasser, wesshalb ein in dem Gase aufgehanger Krystall des Cyanüres allmählich von aussen nach innen roth, alkalisch und nass wird.

13) Mit Kohlenpulver in Berührung gesetzt verliert das

Gas augenblicklich seinen Geruch wie auch alle die obenerwähnten Eigenschaften.

14) Die gleiche Veränderung erleidet das Gas unter dem Einflusse der Wärme, wie daraus abzunehmen ist, dass es durch eine enge bis auf 150° erhitzte Glasröhre getrieben, vollkommen geruchlos und aller seiner sonstigen Eigenschaften verlustig austritt. Vergleicht man die Eigenschaften des in Rede stehenden Gases mit denjenigen des Ozons, so ergibt sich, dass zwischen denselben die vollkommenste Gleichheit besteht, wesshalb ich auch nicht im Geringsten daran zweifle, dass unser Gas seine Eigenschaften dem Ozon verdanke.

Ehe ich weiter gehe, sei es mir gestattet, noch einmal auf das Verhalten des Ozons zu den Manganoxidulsalzen aufmerksam zu machen, deren Basis erwähntermassen durch Θ zu Mangansuperoxid oxidirt und desshalb ein mit einem solchen Salze behafteter Papierstreifen dadurch gebräunt wird. Es ist diese Oxidationswirkung eine so scharf kennzeichnende Eigenschaft des Ozons, dass es dadurch mit vollkommenster Sicherheit nicht nur vom Antozon, sondern auch von solchen Substanzen unterschieden werden kann, welche viele andere Ozonwirkungen hervorbringen, wie z. B. das Chlor, Brom, die Untersalpetersäure u. s. w. diess thun, wesshalb mangansulfathaltiges Papier, wenn auch nicht das allerempfindlichste, doch als das sicherste und charakteristischste Reagens auf den ozonisirten Sauerstoff bezeichnet werden darf. Und wie aus obigen Angaben erhellt, bräunt unser Gas das besagte Reagenspapier ziemlich rasch, welche Thatsache daher allein schon beweist, dass dasselbe ozonhaltig sei.

Die meisten der oben erwähnten Reactionen des Gases lassen sich in einfachster Weise hervorbringen und daher auch bei Vorlesungen ganz bequem zeigen. Man bedecke den Boden eines Fläschchens, das nicht grösser als ein Däumling zu sein braucht, einige Linien hoch mit dem ersten Hydrat der Schwefelsäure, führe in dasselbe so viel gepulvertes Kalpermanganat

ein, bis die Flüssigkeit tief olivengrün erscheint und streue nun eine kleine Prise fein gepulverten Bariumsuperoxides in die gefärbte Salzlösung. Unter diesen Umständen wird sofort der so charakteristische Ozongeruch der Nase bemerklich werden und führt man in das Fläschchen einen feuchten mangansulfathaltigen Papierstreifen ein, so bräunt sich derselbe in kurzer Zeit und kaum ist nöthig beizufügen, dass Jodkaliumstärkepapier augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird. Hieraus ersieht man, dass mit winzigen Mengen von Material einige der schlagendsten Versuche über die chemische Darstellung des Ozons in kürzester Zeit sich ausführen lassen.

Wenn nun auch die voranstehenden Angaben es ausser Zweifel stellen, dass das aus der grünen Lösung des Kalipermanganates in Vitriolöl mittelst BaO_2 entbundene Gas Θ enthält, so ist es doch keineswegs reines Ozon, sondern ein Gemeng desselben mit neutralem Sauerstoff. Mir vorbehaltend späterhin das Verhältniss genauer anzugeben, in welchem O und Θ in diesem Gemeng auftreten, will ich vorläufig so viel bemerken, dass dasselbe trotz seines starken Ozongeruches und oxidirenden Vermögens nur zum kleinern Theile vom Silber oder gelösten Jodkalium aufgenommen wird und das rückständige und geruchlos gewordene Gas wie gewöhnlicher Sauerstoff d. h. völlig unthätig sich verhält, was somit beweist, dass nur ein kleiner Bruchtheil des besagten Gemenges aus Ozon besteht.

Es ist zwar schon im Eingange dieser Mittheilung gesagt worden, dass mit Hilfe des Bariumsuperoxides nur aus der Lösung des Kalipermanganates in concentrirter Schwefelsäure Ozon entwickelt werden könne; ich muss aber noch einmal auf diese Thatsache zurückkommen und einiger andern Umstände gedenken, welche auf die chemische Darstellung des Ozons Bezug haben.

Zunächst sei bemerkt, dass bei der Auflösung des Kalipermanganates in kaltem Vitriolöl keine Gasentwicklung wahrgenommen wird und es den Anschein hat, als ob die Schwefel-

säure unter diesen Umständen keine Wirkung auf das Salz ausübe. Dem ist jedoch nicht ganz so, wie daraus erhellt, dass ein weisser Papierstreifen, in einiger Entfernung über der besagten Lösung aufgehangen, sich erst nach und nach röthet und dann bräunt. Wird der Boden eines etwa 6'' hohen und 2'' weiten Glascylinders mit der gleichen Lösung bedeckt, so bemerkt man nach einiger Zeit an den obern Wandungen des Gefässes einen gefärbten Anflug, der mit der Zeit immer stärker wird, so dass er die höhern Stellen des Cylinders gänzlich verdunkelt. Zu gleicher Zeit lässt sich ein schwacher eigenthümlicher Geruch wahrnehmen, der jedoch von demjenigen des Ozons verschieden ist und hängt man in dem Gefäss einen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapiers auf, so färbt sich derselbe allmählich auf das Tiefste blau. Was nun den besagten Anflug betrifft, so ist derselbe anfänglich roth und mit der gleichen Farbe in Wasser löslich; nun wie Mangansuperoxid sich verhaltend. Bemerken will ich noch, dass die Lösung des Kalpermanganates in verdünnterer Schwefelsäure, die roth anstatt grün ist, weder riecht, noch den darüber aufgehängenen Jodkaliumkleister bläut, noch auch den erwähnten Anflug erzeugt. Aus diesen Angaben erhellt, dass die concentrirte Schwefelsäure aus dem Kalpermanganat kleine Mengen einer oxidirenden Manganverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur dampfförmig entbindet und es fragt sich nun, was diese Materie sei. Da das bei meinen Versuchen angewendete Kalpermanganat und Schwefelsäurehydrat chemisch rein waren und darin namentlich keine Spur von Chlor sich nachweisen liess, so kann die fragliche Verbindung auch nicht das flüchtige (Dumas'sche) Manganchlorid sein, welches allerdings Wirkungen ähnlich den beschriebenen hervorbringt und durch Vitriolöl aus dem mit alkalischen Chlormetallen verunreinigten Kalpermanganat entbunden wird. Zum Behufe der Erklärung der erwähnten Erscheinungen wird man wohl annehmen müssen, dass die Uebermangansäure schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gewissen Grad von Flüchtigkeit besitze und sie es sei, welche aus der grünen Lösung (die man als Gemeng

von freier Me_2O_7 und doppelt schwefelsaurem Kali in Vitriolöl gelöst ansehen darf, langsam verdampfend, den beschriebenen Anflug bilde, anfänglich als Uebermangansäure bestehend, später aber in Superoxid und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallend. Der schwache eigenthümliche Geruch, welcher sich aus der grünen Salzlösung entwickelt, wie auch die Bläuung des über ihr hängenden Jodkaliumkleisters würde selbstverständlich ebenfalls von dampfförmiger Uebermangansäure herrühren.

Es ist bereits erwähnt, dass beim Zusammentreffen des Bariumsuperoxides mit der Lösung des Kalipermanganates in verdünnter Schwefelsäure gewöhnlicher Sauerstoff entbunden werde, der auch keine Spur von Ozon oder Antozon enthält, wie diess schon die Geruchlosigkeit des Gases und die Unfähigkeit desselben, den Jodkaliumkleister zu bläuen, zur Genüge beweist. Wie geschieht es nun aber, dass bei Anwendung der Lösung des gleichen Salzes in concentrirter Schwefelsäure neben dem gewöhnlichen Sauerstoff auch noch Ozon und zwar in merklichen Mengen zum Vorschein kommt, oder die Frage anders gestellt, warum neutralisirt in dem letztern Falle das $\oplus$ des Bariumsuperoxides das $\ominus$ der Uebermangansäure nicht ebenso vollständig, als diess im Ersteren geschieht? Wenn es mir für jetzt auch noch unmöglich ist, diese Frage genügend zu beantworten, so will ich mir doch erlauben hier einige Bemerkungen zu machen, welche vielleicht zum Verständniss der noch unbegriffenen Thatsache Einiges beitragen könnten.

Zunächst will ich daran erinnern, dass das Kalipermanganat nur dann mit grüner Farbe in der Schwefelsäure sich löst, wenn der Wassergehalt derselben eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Ist diess der Fall, so zeigt die Lösung eine braune oder rothe Färbung, woher es kommt, dass bei allmählichem Wasserzusatz die Farbe der Lösung des Salzes in Vitriolöl sich verändert und von grün erst in braun und bei weiterer Verdünnung in roth übergeht. Merkwürdig ist nun die Thatsache, dass das Bariumsuperoxid aus der sauren Lösung nur so lange

Ozon zu entwickeln vermag, als diese noch grün gefärbt ist, aber keine Spur mehr, sobald dieselbe roth erscheint³.

Vor allem scheint mir gewiss zu sein, dass das unter den erwähnten Umständen zum Vorschein kommende Ozon aus der Uebermangansäure stammt, welche ich der schon anderwärts von mir angegebenen Gründe halber zu der Gruppe der Ozonide zählen, das Bariumsuperoxid dagegen für ein Antozonid halten muss. Nimmt man nun an, die besagte Säure bestehe aus $\text{Mn}_2\text{O}_7 + 5\Theta$, so ist es denkbar, dass die chemische Vergesellschaftung dieser beiden stofflichen Complexe schon dadurch aufgehoben werden könnte, wenn man dem Einen derselben, nämlich dem aus fünf Θ bestehenden Complex mittelst Neutralisation durch das Θ von $\text{BaO} + \Theta$ auch nur ein oder mehrere Aequivalente von Θ entziehen würde, was zur Folge haben müsste, dass freies Ozon zum Vorschein käme, gemengt mit gewöhnlichem Sauerstoff.

(3) Vielleicht wäre es leicht, die oben gestellte Frage zu beantworten, wüssten wir, warum das übermangansaure Kali in concentrirter Schwefelsäure mit grüner —, in der verdünntern Säure mit brauner oder rother Farbe sich löst; denn ohne Zweifel hat dieser Farbenunterschied auch einen chemischen Grund und hängt irgendwie mit der Thatsache zusammen, dass wir in dem einen Fall Ozon, in den andern aber keines erhalten. Die optischen und chemischen Eigenschaften eines Körpers sind sicherlich auf eine ganz andere Weise untereinander verknüpft, als etwa der Inhalt zufällig nebeneinander aufgeklebter Maucranschläge und man wird wohl nicht stark in der Annahme irren, dass die einen Eigenschaften nur ein veränderter Ausdruck oder eine Folge der andern seien. Noch ist uns aber der zwischen dem optischen und chemischen Verhalten der Stoffe bestehende Zusammenhang ein um und um versiegeltes Buch, wesshalb uns derselbe auch noch als eine Zufälligkeit erscheinen muss; es kommt jedoch sicherlich die Zeit, wo die Einsicht in den Zusammenhang beider Arten von Eigenschaften das emsigst angestrebte Ziel chemisch-physikalischer Forschungen sein und man auf dieses Verständniss einen wenigstens ebenso grossen Werth legen wird, als heutigen Tages auf die Feststellung der Zusammensetzungsformel einer chemischen Verbindung oder auf die Entdeckung eines neuen Elementes.

Die Thatsache, dass beim Zusammentreffen von BaO_2 mit der grünen Permanganatlösung neben $\ominus$ auch O und zwar Letzteres in vorwaltender Menge entbunden wird, zeigt augenscheinlich, dass auch unter diesen Umständen die entgegengesetzt thätigen Sauerstoffantheile des in Wechselwirkung tretenden Ozonides und Antozonides dem grössern Theile nach zu neutralem Sauerstoff sich ausgleichen oder die Uebermangansäure und das Bariumsuperoxid unter Entbindung von O sich gegenseitig desoxidiren. Welchem Umstande soll man es aber nun beimessen, dass in dem einen Falle nur eine theilweise, im andern Falle dagegen die vollständigste Neutralisation des ozonisirten Sauerstoffes der Uebermangansäure bewerkstelliget wird? Möglicherweise könnte die vollständige Neutralisation des besagten $\ominus$ durch eine einfache physikalische Ursache verhindert und eben dadurch das Auftreten von Ozon bedingt werden. Die Lösung des Kalipermanganates in Vitriolöl ist ungleich zäher als diejenige des gleichen Salzes in der verdünntern Säure; es muss daher in der grünen Lösung die Beweglichkeit der Massentheile der darin aufeinander wirkenden Materien geringer sein, als diejenige der gleichen Theile in der rothen Lösung, wesshalb auch der Neutralisation des in dem Ozonid und Antozonid vorhandenen $\ominus$ und $\oplus$ die zähere Flüssigkeit einen Widerstand entgegengesetzt grösser als derjenige, welchen die dünnflüssigere d. h. rothe Lösung zu leisten vermag. Ich wiederhole jedoch, dass ich weit entfernt bin, die geäusserte Ansicht für etwas mehr als eine Möglichkeit zu halten; denn gar wohl kann es sein, dass das Auftreten von Ozon unter den oben erwähnten Umständen auf einer Ursache beruht, von der wir bis jetzt noch gar keine Ahnung haben.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass bei der Einwirkung des Bariumsuperoxides auf die grüne Permanganatlösung anfänglich nicht schwefelsaures Manganoxidul sondern Oxidsulfat entsteht, welches erst durch weiteres BaO_2 zu Oxidulsalz reducirt wird. Löst man nicht mehr Kalipermanganat in Vitriolöl auf, als nöthig ist, diese Flüssigkeit mässig stark zu grünen und

führt man in dieselbe BaO_2 ein, so wird sie bald geröthet, welche Färbung von schwefelsaurem Manganoxid herrührt und bei wiederholtem Zufügen von BaO_2 verschwindet in Folge der dadurch verursachten Reduction des Oxides zu Oxidul.

III.

Ueber die Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffes.

Worauf auch immer die allotropen Zustände eines einfachen Stoffes beruhen mögen, gewiss ist, dass die Ueberführung derselben ineinander einen theoretisch äusserst wichtigen Gegenstand chemischer Forschung bildet, und bei der hohen Bedeutung des Sauerstoffes für die gesammte Chemie sind sicherlich die allotropen Veränderungen, welche dieser elementare Körper unter gewissen Umständen erleidet, noch von einem ganz besondern Interesse, wesshalb ich mir auch erlauben will, diesen Gegenstand in dem nachstehenden Aufsatz etwas einlässlich zu behandeln.

Dass das freie Ozon und Antozon schon bei mässiger Erhitzung in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt werden, darf ich als bekannt voraussetzen und eng hiemit scheint mir die Thatsache verknüpft zu sein, dass auch die Ozonide und Antozonide unter dem Einfluss der Wärme ihren thätigen Sauerstoff verlieren, welcher aber nicht als $\ominus$ oder $\oplus$, sondern als O von diesen Verbindungen sich abtrennt. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass der nächste Grund einer solchen Zersetzung in der durch die Wärme bewerkstelligten Ueberführung des gebundenen $\ominus$ oder $\oplus$ in O liege und Letzteres sich ausscheide, weil es, gleichsam etwas anderes geworden, in seinem frühern Verbindungszustande nicht mehr verbleiben kann. Da nach meiner Annahme das Silbersuperoxid $= \text{Ag} + 2\ominus$ ist und aus irgend einem Grunde es kein Ag O_2 gibt, so muss jene Verbindung zerlegt werden, sobald deren $\ominus$ durch die Wärme oder irgendwie sonst in O verwandelt ist und kann auch Ag nie

durch O als solches zu $\text{Ag} + 2\text{O}$ oxidirt werden, wohl aber, wie die Erfahrung lehrt, sehr leicht durch Θ .

Gleich der Wärme besitzt auch die Kohle das Vermögen, schon in der Kälte das freie Ozon und Antozon in neutralen Sauerstoff zu verwandeln, ohne selbst oxidirt zu werden und unter geeigneten Umständen vermag die gleiche Kohle auch Ozonide und Antozonide zu zersetzen, ohne dabei eine Oxidation zu erleiden. Von der wässrigen Uebermangansäure ist bekannt, dass sie bei der Berührung mit Kohle entfärbt wird und meine Versuche zeigen, dass beim Schütteln der SO_3 -haltigen Säurelösung mit Kohlenpulver ziemlich rasch sich schwefelsaures Manganoxidul bildet. Reinstes Bleisuperoxid mit stark verdünnter NO_4 -freier Salpetersäure und reinster gepulverter Kohle behandelt, wird allmählich zum basischen Oxide reducirt, welches mit der vorhandenen Säure zu Nitrat sich verbindet. Auch führt die Kohle die gelösten Eisenoxid- in Oxidulsalze, die Hypochlorite in Chlormetalle über, ohne sich in irgend einem dieser Fälle zu oxidiren. Wie man sieht, gehören diese durch die Kohle reducirbaren Sauerstoffverbindungen der Gruppe der Ozonide an; aber auch vom Wasserstoffsuperoxid, dem Vorbilde der Antozonide wissen wir, dass es unter dem Berührungseinflusse der Kohle in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerfällt, ohne dass dieselbe dabei im Mindesten oxidirt würde.

Zu den merkwürdigsten Zustandsveränderungen des Sauerstoffes gehört sicherlich diejenige, welche ich die chemische Depolarisation dieses Elementes genannt habe und darin besteht, dass unter geeigneten Umständen Θ und Θ schon bei gewöhnlicher Temperatur zu O sich ausgleichen, auf welchem Vorgange eben die in einem der voranstehenden Abschnitte dieser Mittheilung beschriebenen Desoxidationen der Superoxide des Manganes und Bleies, der Uebermangan- und Chromsäure durch das aus BaO_2 entbundene freie Θ beruhen, wie auch die reducirenden Wirkungen, welche die Ozonide und Antozonide gegenseitig aufeinander hervorbringen.

Dass umgekehrt aus O gleichzeitig Θ und Θ hervorgehen

können, zeigen die langsamen Oxidationen, welche viele Materien unorganischer und organischer Natur bei Anwesenheit von Wasser erleiden und von denen uns die unter diesen Umständen erfolgende langsame Verbrennung des Phosphors das Vorbild liefert. Ich habe diese gedoppelte Zustandsveränderung des neutralen Sauerstoffes seine chemische Polarisation genannt. Ein ganz eigenthümliches Interesse bietet auch diejenige Zustandsveränderung des Sauerstoffes dar, die in der Umkehr des Antozons in Ozon besteht und von sehr verschiedenen Materien bewerkstelliget werden kann, in welcher Hinsicht das Verhalten des basisch-essigsauren Bleioxides zum Wasserstoffsuperoxid ein äusserst lehrreiches Beispiel liefert. Lässt man einen oder zwei Tropfen Bleiessigs in einige Gramme nicht allzu verdünnten HO_2 fallen, so entsteht sofort ein brauner Niederschlag, welcher Bleisuperoxid ist und findet im ersten Augenblicke des Zusammenstreffens beider Flüssigkeiten noch keine Gasentbindung statt. Kaum ist aber PbO_2 gebildet, so beginnt dasselbe in bekannter Weise auf das noch vorhandene Wasserstoffsuperoxid zurückzuwirken: es entwickelt sich lebhaft gewöhnliches Sauerstoffgas und wird das gebildete Bleisuperoxid wieder zu basischem Oxide reducirt, woher es kommt, dass der braune Niederschlag erst gelb und später vollkommen weiss wird, vorausgesetzt, es sei noch die zu dieser Reduction erforderliche Menge von HO_2 vorhanden.

Hiemit hängt auch ohne Zweifel die weitere Thatsache zusammen, dass die HO_2 -haltige Guajaktinctur wie auch das nicht allzu verdünnte Gemisch von Wasserstoffsuperoxid und Jodkaliumkleister durch einige Tropfen Bleiessigs bald gebläut wird. Diese Thatsachen, glaube ich, berechtigen zu dem Schlusse, dass das basisch-essigsaure Bleioxid das $(+)$ des Wasserstoffsuperoxides in $(-)$ umkehre und zeigen überdiess, dass in dem vorliegenden Falle nacheinander mehrere Zustandsveränderungen des Sauerstoffes stattfinden: erst wird das $(+)$ eines Theiles von HO_2 in $(-)$ übergeführt und in diesem Zustand auf einen Theil der Basis des Salzes geworfen, um $\text{PbO} + (-)$ zu bilden und dann gleicht

sich dieses gebundene $\ominus$ mit dem $\oplus$ eines andern Theiles von HO_2 zu O aus. Es beruhen somit die beim Zusammentreffen des Bleiessigs mit dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxid Platz greifenden Vorgänge auf einer zweimaligen Zustandsveränderung, welche das in HO_2 enthaltene $\ominus$ unter diesen Umständen erleidet.

Vom Platin wissen wir längst, dass es in eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff steht und auf die chemische Wirksamkeit dieses Körpers einen grossen Einfluss ausübt. Meine eigenen Versuche haben gezeigt, dass das besagte Metall dem mit ihm in Berührung stehenden Wasserstoffsuperoxid die Wirksamkeit eines Ozonides ertheilt. HO_2 verhält sich bekanntlich gegen die Guajaktinctur völlig gleichgiltig, d. h. lässt sie ungefärbt, während die gleiche Harzlösung von den Ozoniden, z. B. der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxid u. s. w. tief gebläut wird. Aus der Thatsache, dass kleine Mengen sauerstofffreien Platinmohres in die HO_2 -haltige Guajaktinctur eingeführt, sofort eine tiefe Bläuung dieser Flüssigkeit verursachen, erhellt augenscheinlich, dass unter dem Berührungseinflusse des Metalles das antozonidische Wasserstoffsuperoxid gerade so wie die ozonidische Uebermangansäure, Bleisuperoxid u. s. w. wirkt, welches Verhalten mir die stattgefundene Umkehr des in HO_2 enthaltenen $\ominus$ in $\oplus$ zu beweisen scheint. Ich bin geneigt die gleiche Folgerung aus der Thatsache zu ziehen, dass die gelösten Nitrite, welche nach meinen Erfahrungen nur durch $\ominus$ zu Nitraten sich oxidiren lassen und daher auch gegen das Wasserstoffsuperoxid gleichgiltig sich verhalten, von Letzterem bei Anwesenheit zertheilten Platins in salpetersaure Salze verwandelt werden können.

Ich habe vor einiger Zeit die Fähigkeit des Metalles, HO_2 in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas umzusetzen, auf den allotropisirenden Einfluss zurückzuführen gesucht, welchen das Platin auf das $\ominus$ des besagten Superoxides ausübt und halte desshalb dafür, dass die durch das Metall bewerkstelligte Zersetzung dieser Verbindung die gleiche nächste Ursache habe,

durch welche die Zerlegung HO_2 mittelst des Bleiessigs bewirkt wird. Das Platin wie das Bleisalz führen das $\oplus$ eines Theiles von HO_2 in $\ominus$ über, welches sofort auf das $\oplus$ des benachbarten noch unzersetzten Wasserstoffsuperoxides neutralisirend zurückwirkt, in Folge dessen diese Verbindung zerlegt und unthätiger Sauerstoff entbunden wird. Der Unterschied zwischen dem Metall und Bleiessig besteht in dem vorliegenden Falle nur darin, dass das Platin vorher keine eigentliche chemische Verbindung mit dem aus $\oplus$ entstandenen $\ominus$ eingeht, sondern Letzteres sofort mit dem $\oplus$ des angrenzenden HO_2 zu O sich ausgleicht, während die Hälfte der Basis des Bleisalzes erst in das ozonidische Bleisuperoxid sich verwandelt, welches dann durch das noch vorhandene $\text{HO} + \oplus$ zu PbO reducirt wird.

Die Erfahrung lehrt, dass nicht nur das an Wasser, sondern auch selbst an die stärksten Mineralsäuren gebundene Eisenoxidul durch das Wasserstoffsuperoxid scheinbar eben so rasch als durch freies $\ominus$ oder die Ozonide in Eisenoxid übergeführt werde. Dass der dritte Theil des Sauerstoffgehaltes dieses Oxides im $\oplus$ -Zustande sich befinde oder dasselbe $= \text{Fe}_2 \text{O}_2 + \oplus$ sei, beweisen schon die vielfachen oxidirenden Wirkungen der gelösten Eisenoxidsalze. Die Bläuung der Guajaktinctur, Zerstörung der Indigolösung, Oxidation des Silbers, Ausscheidung des Jodes aus dem Jodkalium, namentlich aber die Thatsache, dass aus dem braunen Gemisch einer Eisenoxidsalz- und Kaliumeisencyanidlösung das Wasserstoffsuperoxid Berlinerblau niederschlägt unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen das Eisenoxidsalz zu Oxidulsalz reducirt wird, welche Desoxidation auf der Ausgleichung des im Eisenoxid enthaltenen $\ominus$ mit dem $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides zu O beruht.

Als weitere Beweise für die Richtigkeit der Annahme, dass das Eisenoxidul das $\oplus$ von HO_2 in $\ominus$ umkehre, betrachte ich auch die folgenden Thatsachen. Die HO_2 -haltige Guajaktinctur wird beim Zufügen kleinster Mengen eines gelösten Eisenoxidulsalzes augenblicklich auf das Tiefste gebläut, die HO_2 -haltige

Indigotinctur unter Mitwirkung der gleichen Salzlösung rasch zerstört. Nach meinen Beobachtungen ist stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid ohne Wirkung auf den Jodkaliumkleister; setzt man aber diesem Gemeng einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so wird es augenblicklich auf das Tiefste gebläut, gerade so als ob man darauf freies Ozon oder ein Ozonid: Uebermangansäure, Hypochlorit u. s. w. hätte einwirken lassen.

Gegen das an Säuren gebundene Manganoxidul verhält sich das Wasserstoffsuperoxid vollkommen wirkungslos, während das Hydrat desselben selbst von dem verdünntesten Wasserstoffsuperoxid unverweilt in Mangansuperoxid übergeführt wird⁴, welches bekanntlich ein Ozonid $= \text{MnO} + \Theta$ ist. Es wird somit auch unter diesen Umständen das Θ von HO_2 in $(-)$ verwandelt, woher es kommt, dass unmittelbar nach der Bildung dieses Ozonides dasselbe schon für sich allein auf das noch vorhandene $\text{HO} + \Theta$ zersetzend einwirkt und bei Anwesenheit von SO_2 u. s. w. sofort unter lebhafter Einwirkung von O zu Oxidul reducirt wird. Ich will hier noch die Thatsache in Erinnerung bringen, dass das freie Ozon nicht bloss das an Wasser, sondern auch das an die stärksten Mineralsäuren gebundene Manganoxidul in Superoxid verwandelt und auch nicht unerwähnt lassen, dass die gelösten Blutkörperchen die HO_2 -haltige Guajak-tinctur und den mit verdünntem Wasserstoffsuperoxid vermischten Jodkaliumkleister, wenn auch mit geringerer Energie, doch ähnlich den Eisenoxidulsalzlösungen bläuen, woraus ich schliesse, dass auch die Blutkörperchen Θ in $(-)$ umzukehren vermögen.

Es kommt jedoch dem Platin, dem Eisenoxidul und seinen

(4) Dieses Vermögen des Wasserstoffsuperoxides macht dasselbe zu einem höchst empfindlichen Reagens auf die Manganoxidulsalze. Enthält z. B. Wasser nur $\frac{1}{300000}$ krystallisirten Manganoxidulsulfates, so wird diese Flüssigkeit, wenn erst mit einigem HO_2 versetzt und dann mit einem Tropfen Kalilösung vermischt, noch eine deutlich wahrnehmbare bräunliche Färbung annehmen, welche unter sonst gleichen Umständen bei Anwesenheit von HO_2 nicht mehr zum Vorschein kommt.

Salzen wie auch dem Manganoxidulhydrate das Vermögen zu, nicht bloss $\oplus$, sondern auch O in $\ominus$ überzuführen. Was aber das Platin betrifft, so ist wohl bekannt, dass unter dem Berührungseinflusse dieses Metalles der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe von Oxidationswirkungen hervorbringt, welche denen des Ozons oder der Ozonide gleich sind, wie z. B. die Bläuung der Guajaktinctur oder des SO_3 -haltigen Jodkaliumkleisters u. s. w. Vom Eisenoxidul, sei es an Wasser oder Säuren gebunden, wissen wir, dass es in Berührung mit O allmählich in $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \oplus$ übergeht, wie auch das Manganoxidulhydrat ein gleiches Verhalten zeigt, das bekanntlich durch O nach und nach zu Oxid $= \text{Mn}_2\text{O}_3 + \ominus$ oxidirt wird. Unter allen bekannten Substanzen jedoch, welche O in $\ominus$ überführen können, ist sicherlich das Stickoxid die wirksamste, dass dieses Gas mit O augenblicklich Untersalpetersäure erzeugt, welche aus Gründen, die von mir schon anderwärts geltend gemacht worden sind, wohl als $\text{NO}_2 + 2\ominus$ betrachtet werden darf.

Manche Materien, welche in der Kälte keinen allotropisirenden Einfluss auf O auszuüben vermögen, erlangen diese Fähigkeit bei höherer Temperatur und verwandeln dasselbe je nach ihrer Natur entweder in $\ominus$ oder $\oplus$, wodurch sie selbst Ozonide oder Antozonide werden. Zu den Materien der letzten Art gehören die Oxide der meisten alkalischen Metalle: des Kaliums, Natriums, Bariums u. s. w., welche gehörig in O erhitzt zu antozonidischen Superoxiden oxidirt werden. Unter ähnlichen Umständen geht das Bleioxid in Mennig über, eine aus PbO und $\text{PbO} + \ominus$ bestehende Verbindung, aus welcher bekanntlich das Oxid mittelst Salpetersäure leicht entfernt werden kann.

Es liessen sich noch viele andere Thatsachen anführen, welche als Beweise geltend gemacht werden könnten für die Richtigkeit der Annahme, dass die allotropen Zustände des Sauerstoffes ineinander überführbar seien, die oben angeführten Fälle mögen aber einstweilen genügen. Merkwürdig ist jedoch der Umstand, dass mir bis jetzt noch keine Thatsache bekannt

ist, aus welcher auf eine Umkehr von $\ominus$ in $\oplus$ geschlossen werden könnte.

Zu den theoretisch wichtigsten, den Sauerstoff betreffenden Fragen gehört unstreitig die, ob eine der Aufnahme dieses Elementes fähige Materie mit ihm in jedem seiner drei Zustände chemisch sich verbinden könne, oder ob nur mit einer bestimmten Modification desselben. Ich halte es schon an und für sich für wahrscheinlich, dass zur Oxidation der gleichen Materie auch immer eine und dieselbe Sauerstoffart erforderlich sei und von mehreren Substanzen glaube ich bereits nachgewiesen zu haben, dass sie nur von $\ominus$ oxidirt werden. Zu diesen gehört unter den unorganischen Körpern zunächst das Silber, welches nach meinen Beobachtungen schon in der Kälte rasch mit $(-)$ zu Superoxid sich verbindet und ebenso wird selbst das an kräftige Mineralsäuren gebundene Manganoxydul nur durch $(-)$ zu Superoxid oxidirt. Auch müssen nach meinen neuern Erfahrungen die Nitrite zu den allein durch den ozonisirten Sauerstoff oxidirbaren Materien gerechnet werden. Die Pyrogallussäure wird von freiem und ungebundenem $(-)$ rasch oxidirt, während die Antozonide z. B. HO_2 gegen die gleiche Säure unthätig sich verhalten, und wohl bekannt ist auch die That- sache, dass trockenes O auf die krystallisirte Pyrogallussäure keine oxidirende Wirkung hervorbringt, wohl aber $(-)$. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Indigoweiss, welches durch freies $(-)$ und die Ozonide augenblicklich, nicht aber durch $\text{HO} + \oplus$ zu Indigoblau oxidirt wird und dass trockenes O gegen das wasser- freie Chromogen wirkungslos ist, haben uns schon die Versuche von Berzelius gelehrt. Der Grund, wesshalb das an ein Alkali gebundene und in Wasser gelöste Indigoweiss oder die gleich beumständete Pyrogallussäure scheinbar durch O so rasch sich oxidirt, beruht, wie ich diess anderwärts zu zeigen gesucht habe, auf der unter diesen Umständen erfolgenden chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes, wie daraus erhellt, dass bei den besagten Oxidationen Wasserstoffsuperoxid erzeugt wird.

Allerdings hat es den Anschein, als ob manche Substanzen

durch O, $\oplus$ und $\ominus$ als solche oxidirt würden, wie z. B. die vorhin erwähnten Hydrate des Eisen- und Manganoxidules; ich habe jedoch schon bei Besprechung dieser Oxidationsfälle zu zeigen versucht, dass O und $\oplus$, ehe sie diese Wirkung hervorbringen, erst in $\ominus$ übergeführt werden und Letzteres es sei, welches allein die Oxidation der besagten Oxidule bewerkstelligen könne. Es gibt jedoch noch andere Fälle, welche zu beweisen scheinen, dass eine und dieselbe Materie durch alle drei Sauerstoffmodifikationen als solche oxidirt werde und einen solchen Fall bietet uns die concentrirte wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure dar, welche augenblicklich durch freies $\ominus$ oder ein Ozonid, noch ziemlich rasch durch $\oplus$ oder $\text{HO} + \oplus$ und auch durch freies O, obwohl viel langsamer, unter Jodausscheidung zersetzt wird.

Wenn es obigen Angaben gemäss Materien gibt mit dem Vermögen begabt, O und $\oplus$ in $\ominus$ zu verwandeln, und durch diese Zustandsveränderung eine Reihe von Oxidationen einzuleiten, welche ohne die Gegenwart jener Materien nicht stattfänden, so ist es recht wohl gedenkbar, dass auch HJ den gleichen allotropisirenden Einfluss auf O und $\oplus$ auszuüben vermöge, so dass also möglicher Weise auch in dem vorliegenden Falle die stattfindende Oxidation nur durch das aus O oder $\oplus$ hervorgegangene $\ominus$ bewerkstelliget würde. Und dass dem wirklich so sei, scheint mir aus folgenden Thatsachen zu erhellen. Freies $\ominus$ oder ein Ozonid z. B. die gelöste Uebermangansäure, selbst mit stark verdünntem kleisterhaltigen HJ zusammengebracht, verursacht augenblicklich die tiefste Bläuung des Gemisches, während das Wasserstoffsuperoxid, auch wenn schon ziemlich concentrirt, die kleisterhaltige wässrige Jodwasserstoffsäure keineswegs mehr augenblicklich bläut. Bei gehörig starker Verdünnung von HO_2 und HJ wirken diese beiden Verbindungen gar nicht mehr zersetzend aufeinander ein, wesshalb mit einem solchen Gemische versetzter Stärkekleister ungefärbt bleibt, während eine sehr schwache Uebermangansäurelösung u. s. w. die stark verdünnte und mit Kleister vermengte Jodwasserstoffsäure

unverweilt bläut. Ein Gemisch von HO_2 und HJ , so stark mit Wasser verdünnt, dass es den damit versetzten Kleister nicht mehr bläut, thut diess augenblicklich beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung. Die Thatsache, dass selbst das concentrirtere Wasserstoffsuperoxid einige Zeit braucht, um Jod aus HJ frei zu machen, muss wohl irgend einen Grund haben und beweist jedenfalls, dass das $\oplus$ von HO_2 eine gewisse Veränderung erleiden muss, bevor es Jod auszuschcheiden, d. h. zu oxidiren vermag; denn wäre dieses $\oplus$ schon als solches befähiget, auf HJ oxidirend einzuwirken, so sieht man nicht ein, warum diese Wirkung nicht ebenso augenblicklich als durch freies Ozon oder ein Ozonid z. B. Uebermangansäure hervorgebracht werden sollte. Ich halte dafür, dass die stattfindende Veränderung von $\oplus$ auf seiner Ueberführung in $\ominus$ beruhe.

Die Materien, welche fähig sind, $\oplus$ oder O in $\ominus$ zu verwandeln, besitzen diese Eigenschaft in sehr ungleichem Grade: die Einen wirken rascher, andere langsamer und zu den Letztern ist die Jodwasserstoffsäure zu zählen, welche durch gehörig starke Verdünnung mit Wasser ihr allotropisirendes Vermögen sogar gänzlich einbüsst, wie daraus erhellt, dass eine solche Säure durch HO_2 nicht mehr zersetzt wird. Da die gelösten Eisenoxidulsalze dagegen das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides sehr schnell in $\ominus$ überzuführen vermögen, so verursachen dieselben auch in dem verdünntesten Gemisch von HO_2 und HJ sofort die tiefste Bläuung des beigemengten Kleisters. Wenn nun auch die concentrirtere Jodausscheidung zersetzt zu werden scheint, so schreibe ich diese Oxidationswirkung wieder nicht dem O als solchem zu, sondern nehme an, dass dasselbe unter dem allotropisirenden Einflusse von HJ erst in $\ominus$ übergeführt und durch Letzteres die Zersetzung der Säure bewirkt werde. Bekanntlich findet diese Zerlegung nur langsam statt, aus welcher Thatsache wiederum deutlich hervorgeht, dass O nicht als solches auf HJ oxidirend einwirke; denn sonst würde trotz seines luftigen Zustandes von ihm das Oxidationswerk ebenso rasch als durch das gasförmige freie Ozon vollbracht werden. Es

dürfte hier noch die Bemerkung am Orte sein, dass auf die Jodwasserstoffsäure, welche so stark mit Wasser verdünnt ist, um nicht mehr von HO_2 zersetzt zu werden, auch O nicht mehr oxidirend einwirkt. Was das Jodkalium betrifft, so ist es wohl bekannt, dass dieses Salz schon im festen Zustande von freiem $(-)$ augenblicklich unter Jodausscheidung zerlegt wird; etwas weniger rasch, doch noch schnell genug, wirkt nach meinen Beobachtungen das Antozon und gar nicht mehr der gewöhnliche Sauerstoff, von welchem Verhalten man sich mit Hilfe des Jodkaliumstärkepapieres leicht überzeugen kann. Führt man einen feuchten Streifen solchen Papieres in eine Flasche ein, welche auch nur kleine Mengen Ozones enthält, so wird derselbe augenblicklich sich bläuen. In dem $(+)$ -haltigen (mittelt reinen Vitriolöles aus BaO_2 entbundenen) Sauerstoff findet zwar auch noch eine ziemlich rasche, doch aber nicht mehr augenblickliche Bläuung des Papieres statt und in gewöhnlichem Sauerstoff, wie lange man es auch in diesem Gase verweilen lässt, erleidet das Papier nicht die geringste Veränderung.

Die löslichen Ozonide, wie z. B. die Uebermangansäure, Hypochlorite u. s. w., wenn auch in sehr viel Wasser gelöst, zersetzen ebenfalls augenblicklich das Jodsalz und färben daher dessen verdünnteste mit Kleister vermengte Lösungen sofort tief blau. Das gelöste Jodkalium wird zwar von dem concentrirten HO_2 zersetzt, aber auch nicht augenblicklich und auf eine sehr stark verdünnte Lösung dieses Salzes wirkt verdünntes HO_2 gar nicht mehr ein, wesshalb ein solches Gemisch für sich allein den Kleister ungebläut lässt. Fügt man aber demselben einige Tropfen verdünnter Eisenoxidulsalzlösung zu, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuung ein, worauf eben das von mir vor einiger Zeit beschriebene Verfahren beruht, sehr winzige Mengen von HO_2 im Wasser nachzuweisen.

Alle diese Thatsachen scheinen mir zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass nur $(-)$ als solches und keine andere Sauerstoffmodification oxidirend auf die Jodwasserstoffsäure, das Jodkalium und andere Jodverbindungen einzuwirken vermöge

und da so viele Materien durch den freien wie gebundenen ozonisirten Sauerstoff unter Umständen oxidirt werden, unter welchen der gewöhnliche völlig unthätig gegen die gleichen Substanzen sich verhält, so halte ich es für wahrscheinlich, dass die Oxidation der meisten Körper durch den negativ-activen Sauerstoff bewerkstelliget werde. Die besprochene Ueberführbarkeit der verschiedenen allotropen Zustände des Sauerstoffes ineinander scheint mir eine Thatsache von nicht geringer wissenschaftlicher Bedeutung und desshalb auch aller Aufmerksamkeit des theoretischen Chemikers werth zu sein; denn es ist offenbar, dass alle diejenigen chemischen Erscheinungen, welche auf solchen Zustandsveränderungen des in Rede stehenden Elementes beruhen sollten (und deren Zahl ist nach meinem Dafürhalten nicht klein), für uns auch so lang unverständlich bleiben müssen, als wir die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes und deren Wandelbarkeit unberücksichtigt lassen und fortfahren wie bisher anzunehmen, dieser Grundstoff sei eine an und für sich unveränderliche Materie.

Die neuesten so höchst interessanten Arbeiten *Grahams* über die verschiedenen Zustände, in welchen eine Anzahl von Substanzen bezüglich ihrer Cohärenz, ihres Verhaltens zum Wasser, ihrer Diffusionsfähigkeit u. s. w. zu bestehen vermögen, zeigen augenfälligst, wie leicht diese Zustände ineinander sich überführen lassen. Auch erhellt aus den Ergebnissen des britischen Forschers, dass in Folge secundärer Umstände die gleichen Substanzen bei ihrer Abtrennung von andern Materien häufig in einem Zustand erhalten werden verschieden von demjenigen, in welchem sie in der Verbindung erhalten waren und dass umgekehrt auch Materien, indem sie unter geeigneten Umständen chemisch vergesellschaftet werden, in einem andern Zustand in die Verbindung eintreten, als derjenige war, in welchem sie sich vorher befunden. So kann ein Krystalloid ein Colloid (Eisenoxid), eine in Wasser lösliche Substanz eine unlösliche werden u. s. w. und es lassen, wie ich glaube, die von *Graham* ermittelten Thatsachen keinen Zweifel darüber walten, dass in

nicht wenigen Fällen chemische Verbindungen wie Trennungen durch blosse Zustandsveränderungen der dabei beteiligten Materien verursacht werden.

Wenn nun auch diese verschiedenen Zustände und deren Veränderlichkeit auf zusammengesetzte Substanzen sich beziehen, so sind dieselben desshalb um nichts weniger auffallend als diejenigen, welche wir an einfachen Körpern und namentlich am Sauerstoffe kennen gelernt haben und es ist sogar möglich, wo nicht wahrscheinlich, dass die an beiden Classen von Materien wahrgenommenen Zustandsveränderungen irgendwie zusammenhängen, von welcher Verknüpfung wir freilich dermalen noch keine klare Vorstellung haben können

Wie dem auch sei, so viel scheint mir heute schon gewiss zu sein, dass die Fähigkeit einfacher und zusammengesetzter Körper, bei gleichbleibender stofflicher Beschaffenheit so ganz verschiedenartige, ja sogar einander entgegengesetzte Zustände anzunehmen, für die gesamte Chemie eine weit und tief greifende Bedeutung habe; denn es kann nicht fehlen, dass eine genaue Kenntniss dieser Zustände und ihrer Veränderlichkeit nicht nur die Grenzen der chemischen Theorie namhaft erweitern, sondern auch über eine Reihe dermalen noch dunkler geologischer, physiologischer und physikalischer Erscheinungen ein helles Licht verbreiten werde.

Zum Schlusse dieser Mittheilung möge es mir noch gestattet sein, an einigen Beispielen zu zeigen, von welcher theoretischen Bedeutung die Kenntniss der Verschiedenheit der allotropen Zustände eines Elementes und der Veränderlichkeit derselben sein könne.

Warum durch die Wärme z. B. die Oxide der edlen Metalle zerlegt werden, nicht aber auch das Wasser, Kali u. s. w., darüber vermag eine Theorie, welche auf die Verschiedenheit und Wandelbarkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffes keine Rücksicht nimmt, nichts Weiteres zu sagen, als dass dem eben so sei; denn sagen, dass der Grund der Verschiedenheit dieses Verhaltens in der verschiedenen Grösse der Affinität der

verschiedenen Körper zum Sauerstoff liege, ist offenbar nur eine Umschreibung aber keine Erklärung der Thatsache. Von dem Erfahrungssatze ausgehend, dass sowohl der freie als chemisch gebundene Sauerstoff in verschiedenen und ineinander überführbaren Zuständen bestehen kann, vermögen wir wenigstens den nächsten Grund der Zerlegbarkeit der einen Oxide und der Unzersetzbarkeit der Andern durch die Wärme anzugeben. Dieses Agens, wie es freies $\ominus$ oder $\oplus$ in O überführt, vermag auch in den meisten Fällen die gleichen thätigen Sauerstoffmodifikationen im gebundenen Zustand in O zu verwandeln und da nun aus irgend einem Grunde dieses O als solches mit gewissen Materien z. B. mit dem Silber, Gold u. s. w. nicht chemisch verbunden sein kann, so müssen die Oxide dieser Metalle, welche Ozonide sind, bei gehöriger Erhitzung in Metall und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen. Die Thatsache, dass in der Hitze z. B. $\text{PbO} + \ominus$, $\text{BaO} + \oplus$ u. s. w. unter Entbindung von O zu basischen Oxiden reducirt werden, findet selbstverständlich ihre Erklärung ebenfalls in der unter diesen Umständen bewerkstelligten Ueberführung von $\ominus$ oder $\oplus$ in O.

Das Wasser, Kali u. s. w. werden durch die Wärme deshalb nicht zerlegt, weil diese Verbindungen den Sauerstoff im O-Zustand enthalten und dieser auch bei hohen Temperaturen unverändert bleibt.

Ebenso wenig wissen wir irgend einen Grund für die durch das Platin, den Bleiessig u. s. w. bewerkstelligte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff anzugeben, wenn wir dieses Element als völlig unveränderlich betrachten, während obigen Auseinandersetzungen zufolge die nächste Ursache dieser Zersetzungerscheinung in den verschiedenen Zuständen und ihrer Ueberführung in einander zu suchen ist.

Ein Beispiel entgegengesetzter Art liefert uns die Oxidation des Silbers zu Superoxid. Bekannt ist, dass dieses Metall vollkommen gleichgiltig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff sich verhält, während es meinen Versuchen gemäss durch das Ozon

schon in der Kälte äusserst rasch oxidirt wird. In dem atmosphärischen Sauerstoff, welcher sich im O - Zustande befindet, bleibt desshalb das Silber so lange unberührt, als derselbe keine allotrope Zustandsveränderung erleidet; bringen wir aber mit diesem Sauerstoff gleichzeitig Phosphor und Wasser in Berührung, so wird sich unter diesen Umständen das Metall bald zu Superoxid oxidiren, ohne dass es mit dem gleichzeitig sich oxidirenden Phosphor in Berührung zu stehen brauchte. Und ich denke, wir wissen nun auch, wesshalb diess geschieht. Unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors und des Wassers wird der mit diesen Materien in Berührung stehende neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt. Das in Folge hievon zum Vorschein kommende (+) tritt mit dem Wasser zu dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxid zusammen, während ein Theil des gleichzeitig auftretenden (-) zur Oxidation des vorhandenen Phosphors verbraucht wird und ein anderer Theil in die ungebundene Luft sich zerstreut, wodurch diese ozonisirt wird und die Fähigkeit erlangt, eine zahlreiche Reihe von Körpern und namentlich auch das Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxidiren.

Zu den merkwürdigsten Wirkungen des volta'schen Stromes gehört sicherlich die von ihm bewerkstelligte Zersetzung einer grossen Zahl von Sauerstoffverbindungen, als deren Vorbild das Wasser betrachtet werden kann; aber trotz allen den über diese Zerlegung versuchten Erklärungen, wissen wir, wie ich fürchte, selbst über die nächste Ursache der Electrolyse doch so gut als Nichts, wesshalb ich auch nicht anstehe, diese so fundamentale Thatsache als eine noch durchaus unverständliche Erscheinung zu bezeichnen. Und sie wird diess nach meinem Dafürhalten auch noch so lange bleiben, als die Physiker und Chemiker von der Verschiedenheit und Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffes, welche nach meiner Vermuthung bei der Electrolyse des Wassers und anderer Sauerstoffverbindungen eine maassgebende Rolle spielen, keine Kenntniss nehmen. Obwohl ich diese Ansicht schon vor Jahren

ausgesprochen habe, so dürfte es doch nicht überflüssig sein, wiederholt auf dieselbe zurück zu kommen, da sie sich auf einen Gegenstand bezieht, der eine hohe wissenschaftliche Bedeutung hat. Und ich will das Vorbild der electrolytischen Sauerstoffverbindungen: das Wasser als Beispiel wählen, um daran meine Vermuthungen über die nächste Ursache der Electrolyse zu erläutern.

Dass der im Wasser gebundene Sauerstoff hinsichtlich seines Verhaltens zu der Mehrzahl oxidirbarer Materien in einem Zustande sich befinde wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem z. B. die Hälfte des Sauerstoffgehaltes der Superoxide des Wasserstoffes, Bariums, Manganes und Bleies existirt, kann keinem Zweifel unterworfen sein. Es ist der Sauerstoff des Wassers ebenso unthätig als das freie O, wesshalb wir wohl auch diese Verbindung als HO betrachten dürfen. So lange nun in dem Zustande dieses gebundenen Sauerstoffes keine Veränderung eintritt, wird auch die chemische Vergesellschaftung desselben mit dem Wasserstoffe fortdauern, d. h. keine Zersetzung des Wassers stattfinden. Da nur O mit H verbunden, das sein kann, was wir Wasser nennen, so sieht man leicht ein, dass jede Einwirkung auf den Sauerstoff dieser Verbindung, durch welche derselbe in Θ oder $\ominus$ oder gleichzeitig in diese beiden Modificationen übergeführt würde, auch eine Zersetzung des Wassers zur Folge haben müsste.

Wie die Erfahrung lehrt, wird der freie gewöhnliche Sauerstoff durch electriche Entladungen ozonisirt, wesshalb es keine gewagte Voraussetzung sein dürfte, wenn man annähme, dass der volta'sche Strom auch auf das an Wasserstoff gebundene O allotropisirend einzuwirken vermöchte. Dass eine solche Zustandsveränderung des Sauerstoffes bei der Electrolyse des Wassers statffinde, ist aber nicht bloss eine Voraussetzung, sondern eine sichere Thatsache.

Die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen und derjenigen anderer Forscher zeigen nämlich, dass bei der besagten Electrolyse beide thätigen Sauerstoffarten: Θ gemengt mit dem

an der positiven Electrode sich entwickelnden O als Ozon und $\oplus$ gebunden an Wasser als Wasserstoffsuperoxid, welches an der gleichen Electrode zum Vorschein kommt. Allerdings sind die unter diesen Umständen auftretenden Mengen von $\oplus$ und $\ominus$ im Verhältniss zu der Menge des gleichzeitig entbundenen O nur sehr klein; es kann aber desshalb doch keinem Zweifel unterworfen sein, dass sie ihren Ursprung aus dem O des Wassers nehmen und somit wenigstens ein Theil dieses neutralen Sauerstoffes durch den Strom polarisirt werde. Da sich nun nicht einsehen lässt, wesshalb diese Wirksamkeit des Stromes nur auf eine so kleine Menge von O und nicht auf den ganzen Sauerstoffgehalt des electrolysirten Wassers sich erstrecken sollte, so ist, wie ich dafürhalte, Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass unter dem Einflusse des Stromes aller Sauerstoff des Wassers chemisch polarisirt werde und nur secundäre Umstände es seien, in Folge deren so wenig $\oplus$ und $\ominus$ und hauptsächlich O zum Vorschein komme. In der That vermögen wir die Umstände so einzurichten, dass bei der Wasserelectrolyse entweder gar kein $\oplus$ und $\ominus$, oder mehr oder weniger von Beiden auftritt. Wenden wir eine grossflächige positive Electrode und schwache Ströme an, so wird weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxid erhalten, geben wir dagegen der besagten Electrode eine sehr kleine Oberfläche, benützen wir als solche z. B. einen Platindraht anstatt eines Bleches, so wird, alles Uebrige sonst gleich, das sich entbindende O nachweisbare Mengen von $\oplus$ und $\ominus$ und das die positive Electrode umgebende Wasser auch HO_2 enthalten. Vermischt man die angesäuerte electrolytische Flüssigkeit mit einem löslichen Ozonid z. B. mit Chromsäure oder noch besser mit Uebermangansäure, so wird noch mehr $\oplus$, aus leicht einsehbaren Gründen aber kein HO_2 erhalten.

Diese Thatsachen machen es mir mehr als nur wahrscheinlich, dass der ganze Sauerstoffgehalt des Wassers durch den Strom in $\oplus$ und $\ominus$ übergeführt werde und das bei der Electrolyse dieser Verbindung auftretende O aus $\oplus$ und $\ominus$ entstehe,

welche unmittelbar nach ihrer Abtrennung vom Wasserstoff an der Ausscheidungsstelle, d. h. positiven Electrode sich belegend, wieder zu neutralem Sauerstoffe sich ausgleichen. Je nach mechanischen und chemischen Umständen wird diese Ausgleichung von $\oplus$ und $\ominus$ entweder vollständig oder mehr oder weniger unvollständig sein und im ersten Falle nur neutraler Sauerstoff und gar kein Ozon und Wasserstoffsuperoxid, im zweiten Falle aber ausser O auch noch mehr oder weniger $\ominus$ und HO_2 erhalten werden. Ein solcher mechanischer Umstand ist die Flächengrösse der positiven Electrode, welche, wenn verhältnissmässig bedeutend, die Ausgleichung des an ihr auftretenden $\ominus$ und $\oplus$ aus leicht einsehbaren Gründen mehr begünstigen muss, als diess eine kleinere thun kann. Enthält das zu electrolysirende Wasser überdiess noch ein Ozonid gelöst, z. B. $\text{Mn}_2\text{O}_2 + 5\text{O}$, so wird das $\ominus$ dieser Verbindung, mit einem Theile des bei der Electrolyse auftretenden $\oplus$ zu O sich ausgleichend, es ermöglichen, dass ein äquivalenter Theil von $\ominus$, ebenfalls aus dem electrolysirten Wasser stammend, der Neutralisation entgeht, wodurch selbstverständlich die Menge des an der positiven Electrode sich verbindenden Ozons vermehrt werden muss.

Voranstehenden Auseinandersetzungen gemäss geht somit meine Annahme dahin, dass die nächste Ursache der durch den volta'schen Strom bewerkstelligten Zersetzung des Wassers auf einer allotropen Zustandsveränderung seines Sauerstoffes beruhe, welche darin besteht, dass dieses gebundene O in $\oplus$ und $\ominus$ übergeführt wird, welche Sauerstoffmodifikationen als solche nicht mehr fortfahren können mit H Wasser zu bilden und desshalb von diesem Elemente sich abtrennen gerade so, wie der Sauerstoff vom Quecksilber oder Bleioxid sich scheidet, wenn das $\ominus$ von $\text{Hg } \ominus$ oder $\text{PbO} + \ominus$ durch die Wärme in O verwandelt ist.
