Verbindungen des festen Arsenwasserstoffs mit andern Körpern habe ich bisjetzt nicht hervorbringen können.

Was schliesslich den physiologischen Wirkungen des Wasserstoffarsens betrifft, so habe ich während der Untersuchung an mir selbst folgende Erfahrung gemacht. Wie schon bemerkt, ist das Wasserstoffarsen ein sehr lockeres Pulver; wenn man bei genauerem Betrachten demselben zu nahe kommt, so genügt der durch die Nase gehende Inspirationsstrom, um eine Quantität des Pulvers mitzureißen und in die Nase zu treiben. Hier lagert es sich auf der Schleimhaut ab und bewirkt eine leichte Entzündung, welche mit Anschwellung der unteren Nasenpartie verbunden ist. Dafs der feste Arsenwasserstoff, innerlich genommen, nicht anders wirkt als andere Arsenpräparate, dürfte hiernach wohl anzunehmen seyn.

Cassel, April 1863.

XI. *Ueber die elektrolytische Darstellung des Ozons
und über die Natur dieses Körpers;
von J. L. Soret aus Genf.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandl. d. naturhistor.-medicin.
Vereins zu Heidelberg).

Vor einigen Jahren habe ich schon in einer kleinen Abhandlung ¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dafs man weit gröfsere Mengen von Ozon erhält, wenn man das Wasser bei niedrigeren als bei gewöhnlichen Temperaturen elektrolytisch zersetzt. Das haben auch andere Beobachter bemerkt, doch wie ich glaube, ohne quantitative Bestimmungen zu machen. Ich habe auch damals die Mengen des Ozons bezeichnet, welche ich durch eine Methode gefun-

1) *Archives des Sc. Phys. et Nat. de Genève* 1854. T. XXV. p. 263.
— *Pogg. Ann.* Bd. XCII, S. 304.

den hatte, die, wie ich selbst angegeben habe, nicht sehr genau war.

Ich habe neulich wieder Versuche über diesen Gegenstand mit Anwendung der weit genaueren Bunsen'schen Methode unternommen, bei welcher man schweflige Säure und eine titrirte Iodlösung zur Bestimmung der oxydirenden Körper gebraucht. Der durch einen elektrischen Strom entwickelte, Ozon enthaltende Sauerstoff wirkte auf eine neutrale Iodkaliumlösung, welche das Ozon vollkommen absorbiert, indem eine äquivalente Menge von Iod frei wird, die man nachher durch die erwähnte Methode analysirte.

Es ist mir gelungen bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure (1 Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure auf 5 Vol. destillirtes Wasser) viel bedeutendere Mengen von Ozon zu erhalten als bei meinen früheren Versuchen.

Die Bedingungen, welche die Zersetzungsapparate darboten und welche wie mir scheint, die Darstellung dieses Stoffs begünstigen, sind folgende:

1) Die an jedem Pole sich entwickelnden Gase waren von einander getrennt. Zu diesem Zweck war die negative Elektrode mit einer Thonzelle umgeben, über welche man eine kleine Glocke stellte, die in einer Glasröhre endigte, durch welche der Wasserstoff entwich.

2) Die Elektroden waren aus feinen Drähten von iridisirtem Platin gebildet, das heisst von einer sehr schwer oxydirbaren Legirung von Platin und Iridium, die jetzt für verschiedene Zwecke gebraucht wird. Man weiß, dafs, bei Elektroden von reinem Platin, der sich entwickelnde Sauerstoff oft eine Wirkung auf dieses Metall ausübt: das Platin wird zuerst oxydirt, aber das gebildete Oxyd wird bald beim Contact des Wassers wieder zersetzt, und so wird die Elektrode mit einem schwärzlichen, zerreibbaren Niederschlag bedeckt, der das Ozon sehr leicht zu zerstören scheint. Mit iridisirtem Platin wird diese Oxydation gewöhnlich vermieden, und die Elektrode bleibt blank und glänzend. Wird aber dieses Metall unter besonderen Um-

ständen auch mit demselben porösen Niederschlag bedeckt, so nimmt gleich das Verhältniß des Ozons ab ¹⁾).

3) Das Gefäß, worin das Wasser zersetzt wurde, war ziemlich geräumig. In diesem Falle, besonders wenn die Elektrolyse in den unteren Schichten der Flüssigkeit stattfindet, erheben sich die erwärmten Theile an die Oberfläche, und es wirkt der Strom immer auf die kälteren Theile der Flüssigkeit, deren Temperatur die des umgebenden Mediums nur um wenige Grade übersteigt. — Es ist auch möglich, daß man mit solchen geräumigen Apparaten eine störende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds vermeidet, das, wie Meidinger gezeigt hat, sich unter diesen Umständen ebenfalls bildet.

Mit einem, diese Bedingungen erfüllenden Apparat, bei Gebrauch einer Bunsen'schen Säule von 10 bis 12 Elementen, und bei nur schwacher Abkühlung in Wasser von 5 bis 6 Graden, habe ich schon ein Verhältniß von ungefähr 1 Theil (an Gewicht) Ozon auf 100 Theile entwickelten Sauerstoff erhalten, (unter der Annahme, daß das Ozon bloß in einem allotropischen Zustand des Sauerstoffs bestehe, und daß jener Stoff bei Absorption durch Iodkalium eine äquivalente Menge von Iod frei mache). Dieses Verhältniß ist jedoch nicht absolut constant und hängt von mehreren Umständen ab.

Bei Abkühlung des Apparats in einer Mischung von Eis und Kochsalz, habe ich mehr als 2 Proc. Ozon erhalten,

- 1) Dieser Wirkung schreibe ich es zu, daß der durch den Extrastrom eines Ruhmkorff'schen Apparats entwickelte Sauerstoff kein Ozon enthält. Ich hatte vorausgesetzt, daß man bei jener Anordnung, die von de la Rive ersonnen und von ihm unter dem Namen »elektro-chemischer Condensator« beschrieben ist, große Mengen von Ozon erhalten würde. In diesem Falle werden in der That sehr starke, aber sehr kurz dauernde aufeinander folgende Ströme hervorgebracht, so daß der Elektrolyt sich nicht so rasch erwärmen kann, als wenn der Strom constant wäre. Aber die positive Elektrode von iridisirtem Platin wird bald mit einer braunen Schicht bedeckt, und es zeigt sich kein Ozon. Ja man findet sogar, wenn man später denselben Apparat mit gewöhnlichen Strömen anwendet, daß er nicht wenig von seiner Fähigkeit, Ozon zu bilden, verloren hat.

wenn der entwickelte, Ozon enthaltende Sauerstoff unmittelbar durch die Iodkaliumlösung zog. Wenn man das Gas in einem über destillirtem Wasser aufgestellten Kolben sammelte, so löste sich ein ziemlich bedeutender Bruchtheil des Ozons im Wasser auf, und folglich wurde die Menge des im Gase zurückbleibenden Ozons etwas kleiner.

Dieses Verhältniss ist viel gröfser als die von Baumert ¹⁾ und von Andrews ²⁾ durch Elektrolyse erhaltenen, denn diese haben nicht mehr als zwei oder drei Tausendstel gefunden.

Das Ozon enthaltende Gas scheint die Austrocknung durch Schwefelsäure ohne Zerstörung zu ertragen. Beim Contact mit Iodkalium giebt es weisse Dämpfe, die nur langsam verschwinden.

Diese Methode, nach der eine bedeutende Ozonmenge leicht bereitet werden kann, mufs es möglich machen einige noch streitige Fragen zu entscheiden. Die Chemiker stimmen über die Natur dieses Stoffs noch nicht untereinander überein, wenigstens in dem Falle, dafs er durch Elektrolyse dargestellt ist, indem manche ihn als einen allotropischen Sauerstoff, andere als ein der Formel HO_3 entsprechendes Wasserstoffsuperoxyd betrachten.

Diese letztere Meinung ist hauptsächlich auf die Versuche Baumert's gegründet, die, wie es scheint, mit der gröfsten Sorgfalt gemacht worden sind. Der am meisten beweisende Versuch Baumert's ist derjenige, welchen er folgendermafsen beschrieben hat ³⁾: »Man beschlägt die Wände einer engen langen Glasröhre mit einem hauchartigen Anflug von wasserfreier Phosphorsäure, was am leichtesten durch einen trocknen Luftstrom, der das ebengebil-

1) Pogg. Annalen 1853. Bd. LXXXIX S. 38. 1856. Bd. XCIX. S. 88.

2) *Phil. Transact. for* 1856. *Part I*, p. 1. Gegen die Genauigkeit der hier erwähnten Resultate hat man eingewendet, dafs Andrews, um das Ozon zu absorbiren, eine Iodkaliumlösung anwendete, zu welcher er ein wenig Salzsäure hinzugesetzt hatte; hierbei konnte auch der gewöhnliche Sauerstoff eine kleine Menge Iod frei machen.

3) Pogg. Ann. 1853. Bd. LXXXIX, S. 36.

dete Verbrennungsproduct des Phosphors durch die Röhre treibt, geschehen kann. Läßt man durch diese Röhre vollkommen getrocknetes Ozon treten, so bleibt die Phosphorsäure unverändert. Wird aber die Mitte der Röhre schwach erhitzt und damit das Ozon zersetzt, so löst das gebildete Wasser die wasserfreie Phosphorsäure jenseits der Flamme nach der Richtung des strömenden Gases hin auf, während die Phosphorsäure diesseits der Flamme keine Veränderung erfährt.« Gegen diese Ansicht, daß das auf solche Weise als vorhanden constatirte Wasser ein Zersetzungsprodukt des Ozons sey, hat Marignac ¹⁾ eingewendet: nichts beweise hinreichend, daß der elektrolytische Sauerstoff nicht mit einer kleinen Menge Wasserstoff gemischt sey, welche durch die die Elektroden trennende Thonzelle diffundirt wäre. So wäre die Wasserbildung nach der Erhitzung erklärt.

Ich habe diese Frage auf folgende Weise untersucht: Es ist leicht eine Entwicklung von elektrolytischem Sauerstoff ohne gleichzeitige Darstellung von Wasserstoff folglich ohne mögliche Diffusion desselben zu erhalten. Es genügt dazu, verdünnte Schwefelsäure in ein Gefäß, in welchem die positive Elektrode steht, zu bringen; in dieses Gefäß stellt man eine mit schwefelsaurem Kupfer gefüllte Thonzelle, in welche ein Kupferblech als negative Elektrode eingetaucht wird.

Mit einem solchen geräumigen Apparat, und bei Anwendung eines feinen, in eine gebogene Glasröhre eingeschmolzenen Drahtes von iridisirtem Platin, als positive Elektrode, habe ich Sauerstoff erhalten, der viel Ozon enthielt. Derselbe wurde mittelst einer kleinen, auf die Elektrode gestellten Glasglocke gesammelt, an welche oben eine gebogene Glasröhre angeschmolzen war. Das sich entwickelnde Gas wurde zuerst vollkommen getrocknet, indem es durch lange weite Röhren geleitet wurde, welche mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt waren und fast horizontal lagen, so daß der Sauerstoff dieselben sehr langsam,

1) *Archives des Sc. Phys. et Nat. de Genève* 1853. Bd. XXIV. S. 384.

Blase nach Blase, durchzog. Er trat dann in ein kleines Gefäß, von wo man ihn nach Belieben in eine Iodkaliumlösung einführen konnte, um den Ozongehalt zu bestimmen oder in eine mit Phosphorsäure beschlagene Glasröhre, um den Hauptversuch Baumert's ¹⁾ zu wiederholen. In diesem Apparat war das Gas nirgends in Berührung mit metallischen oder organischen Stoffen; alle Verschlüsse geschahen durch Glas oder concentrirte Schwefelsäure.

Bei diesem Verfahren habe ich gar keine Veränderung des Phosphorsäure-Anflugs jenseits des erhitzten Punktes der Röhre bemerken können, und doch war die Ozomenge, durch das Mittel von zwei Bestimmungen, eine am Anfang des Versuchs, die andere am Ende desselben, annähernd berechnet, sehr bedeutend. Bei einem Versuch zum Beispiel hätten mehr als 18 Milligrammen Wasser, nach der niedrigsten Berechnung, in die Phosphorsäure-Röhre eintreten müssen, wenn das Ozon der Formel HO_3 entspräche. — Wenn man aber den Apparat mit schwefelsaurem Kupfer durch ein gewöhnliches Voltameter ersetzte, in welchem die Gase durch eine Thonzelle auf's beste getrennt waren, so sah man im Gegentheil nach kurzer Zeit die Phosphorsäure sich auflösen.

Das Resultat dieses Versuchs habe ich noch auf die folgende Weise geprüft: die durch Phosphorsäure beschlagene Röhre wurde durch eine einfache Glasröhre ersetzt, die an einem Punkt von einer Gaslampe ebenfalls erhitzt war, um das Ozon zu zerstören. Mit dieser Röhre war sodann eine gewogene U-förmige Röhre verbunden, die mit concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Bimstein enthielt. Am Anfang des Versuch liefs man das Gas eine

1) Das sinnreiche Verfahren Baumert's ist außerordentlich empfindlich: wenn die Röhre mit Phosphorsäure sehr leicht beschlagen wird, so ist es schwer sie so schnell an ihre Stelle zu bringen, daß die kleine Menge feuchter Luft, die dabei in sie hineinkommt, nicht den Anflug auf eine gewisse Weite zerstöre; aber, wenn diese Wirkung stattgefunden hat, so beobachtet man keine fernere Veränderung, falls das durch die Röhre tretende Gas vollkommen getrocknet ist.

halbe Stunde durch die Iodkaliumlösung gehen, und bestimmte die frei gewordene Iodmenge. Dann liefs man das Gas während vier Stunden durch die erhitze Röhre und durch die gewogene Röhre gehen, indem man die Temperatur des Elektrolytes und die Intensität des durch eine Tangenten-Bussole geleiteten elektrischen Stromes von Zeit zu Zeit beobachtete, um sich zu versichern, dafs die Umstände der Ozondarstellung nicht bedeutend verändert wurden. Am Ende des Versuchs wurde das Gas wieder während einer halben Stunde in Iodkalium eingeführt, und von neuem die Ozonmenge bestimmt. Vor der Wägung der U-förmigen Röhre wurde der in derselben zurückgebliebene Sauerstoff durch trockene Luft verdrängt. — In den ersten auf solche Weise gemachten Versuchen hat die U-förmige Röhre nur eine sehr kleine Gewichtsvermehrung etwa um 1 Millg. erlitten, welche man auf Rechnung der im Verfahren liegenden Fehlerquellen setzen mufs, da der Apparat zur Hervorbringung des trocknen Luftstroms am Ende des Versuchs nicht so vollkommen als möglich war. Bei den zwei letzten Versuchen aber, in welchen man eine bessere Einrichtung anwendete, bei der der Luftstrom hervorgebracht werden konnte, ohne dafs der Apparat auseinander genommen werden mufste, hat man keine Gewichtsveränderung der U-förmigen Röhre erhalten; und die Wassermengen, welche man bei der Annahme, dafs Ozon der Formel HO_3 entspräche, hätte finden müssen, waren bei diesen Versuchen 0,0201 Grm. und 0,0195 Grm.

Diese Resultate scheinen mir zu beweisen, dafs der Einwurf Marignac's gegründet ist, und dafs das elektrolytische Ozon kein Wasserstoffoxyd ist.

Ich benutze diese Gelegenheit dem Hrn. Hofrath Bunsen meinen besten Dank für die freundliche Erlaubnifs, diese Versuche in seinem Laboratorium zu machen, und für den gütigen Rath, den derselbe mir ertheilt hat, auszusprechen.