oder α Schwefel. Die Lösung unterscheidet sich außer durch ihren höheren Schwefelgehalt in ihrem sonstigen Verhalten und ihren Eigenschaften durch Nichts von der Lösung des Tetrasulfurets.

Eine Lösung des Fünffach-Schwefelbariums vermag in der Kochhitze noch Schwefel aufzulösen und zwar auf 42,05 Theile des in ihr enthaltenen hypothetisch wasserfreien Quintisulfurets 1 Theil. Dieser aufgelöste Schwefel scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig aus als eine schmutzig gelbe pulverige Masse, an der sich erst bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop Anzeichen von Krystallisation wahrnehmen lassen. Dieser auf solche Weise ausgeschiedene Schwefel ist ebenfalls α Schwefel.

Eine Untersuchung der Verbindung des Schwefels mit Strontium und Calcium habe ich begonnen. Ich behalte mir vor, die Resultate derselben nach ihrer völligen Beendigung zu veröffentlichen.

III. *Ueber die volumetrischen Relationen des Ozons und die Wirkung elektrischer Entladungen auf Sauerstoff und andere Gase;*

von Thomas Andrews und Peter G. Tait,

Professoren in Belfast.

(Vom Hrn. Verf. übersandt aus den *Phil. Tr. f.* 1860.)

§. I.

Die molecularen Veränderungen, welche der elektrische Strom oder die elektrische Entladung beim Durchgange durch zusammengesetzte Körper in diesen hervorbringt, liefern mit die interessantesten Beispiele von der Wirkung einer Zersetzungskraft, die in neuerer Zeit entdeckt worden sind. Die Entladung der Leidner Flasche durch dünne Drähte oder dünne Metallblättchen erwies längst das Wärmevermögen

des Stroms und die interessanten Versuche der Holländischen Chemiker zeigten späterhin, daß die zerreisende Entladung zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen vermag. Die große Erfindung der Volta'schen Säule führte nachgehends, indem sie eine reichliche Menge Elektrizität von mäßiger Spannung lieferte, zu der wichtigen Entdeckung der polaren Zersetzung des Wassers und anderer zusammengesetzten Körper. Bei den Gasen war seit den Zeiten Priestley's und Cavendish's bekannt, daß die Funken-Entladung scheinbar antagonistische Eigenschaften besitzt, in einigen Fällen Zersetzung, in anderen Verbindung bewirkt. Endlich hat Schönbein in unseren Tagen die schöne Entdeckung gemacht, daß eine neue, durch Wirksamkeit ihrer Eigenschaften wie durch Leichtigkeit ihrer Zersetzung gleich merkwürdige Substanz (*Ozon*) gebildet wird durch die Wirkung des Funkens auf reines Sauerstoffgas, bei der Elektrolyse des Wassers, und in gewissen Fällen von langsamer Zersetzung.

Unser Zweck bei gegenwärtiger Mittheilung ist die schon durch Einen von uns angefangene Untersuchung der Eigenschaften des Ozons fortzusetzen ¹⁾, indem wir es unter mannigfaltigen Umständen einer Reihe sorgfältiger volumetrischer Versuche unterwarfen. Wir hofften auf diese Weise einiges Licht auf die Beziehungen dieses sonderbaren Körpers zum Sauerstoff zu werfen, durch die Bestimmung, ob eine und welche Volumveränderung bei seiner Bildung stattfindet. Unsere Erwartungen in dieser Hinsicht sind nicht getäuscht worden. Wir haben festgestellt, daß wenn Sauerstoff sich in Ozon verwandelt, eine große Verdichtung stattfindet, eine so große in der That, daß sie fast unverträglich ist mit der Existenz des Ozons als eine allotropische Form des Sauerstoffs im gasigen Zustand. Diese Untersuchung erstreckte sich natürlich bis zu der Frage, welche Producte durch elektrische Entladungen auf andere, einfache wie zusammengesetzte Gase erzeugt werden, und obwohl wir in diese Seite der Untersuchung wegen ihrer

1) *Phil. Transact.* 1856 *pt. I.*

großen Ausdehnung bisjetzt nur theilweise eingehen konnten, so wurden doch schon Resultate von beträchtlichem Interesse erlangt, die in der gegenwärtigen Mittheilung angegeben werden sollen.

Bevor wir weiter gehen, müssen wir die Aufmerksamkeit auf die Verschiedenheit der Wirkung lenken, welche, wie wir gefunden, in vielen Fällen zwischen dem Funken oder der Funken-Entladung und dem Glimmen oder der stillen Entladung stattfindet. Unter den ersteren Ausdrücken verstehen wir in diesem Aufsatz eine Reihe glänzender Funken zwischen zwei feinen Platindrahten, die, gewöhnlich 20 Millim. (0,8 Zoll engl.) auseinander, hermetisch in die, das zu untersuchende Gas enthaltende Röhre eingeschmolzt sind. Diese Form der Entladung wurde erhalten, indem man das freie Ende des einen Platindrahts mit einem isolirten Ständer verband, der eine Messingkugel trug, die in geringer Entfernung vom Conductor einer sehr kräftigen Elektrisirmaschine gebracht wurde; während das freie Ende des anderen Drahts mit dem Boden verbunden war. Die stille Entladung zeigte keinen sichtbaren Charakter, außer einem schwachen, bei Tageslicht nicht sichtbaren Glimmen an jeder der Metallspitzen; und sie wurde erhalten, indem man den ersten Platindraht, nicht mit dem Isolator, sondern direct mit dem Conductor verband. Um die Beimischung des »Büschels« zu der stillen Entladung zu vermeiden, war es nöthig, eine feste Verbindung sowohl mit dem Conductor als mit dem Erd-Draht herzustellen; in einigen Fällen, wo ein voller Effect erforderlich war, mußte man die Maschine sehr langsam drehen.

Die angewandte Elektrisirmaschine, eine kleine Scheibenmaschine (von 18 Zoll Durchmesser), war, einem offenen Feuer gegenüber, auf dem Boden des Zimmers festgeschraubt. Die Axe der Scheibe trug auf einer Verlängerung ein Rad von 6 Zoll Durchmesser, verbunden durch einen Gurt mit einem eisernen Rade von 40 Zoll Durchmesser, welches in einem, ebenfalls auf dem Boden befestigten Rahmen drehbar war. Durch diese Vorrichtung konnte die Maschine

leicht 350 Mal in der Minute umgedreht werden. Um bei dieser raschen Drehung einen regelmässigen und kräftigen Strom von Elektrizität zu erhalten, zeigte es sich nöthig, ausser den gewöhnlichen Kissen, noch einen mit Amalgam überzogenen Reiber mit der Hand gegen die Scheibe zu drücken. Wenn die Maschine ordentlich arbeitete gab sie über 600 Funken in der Minute und erzeugte bei der Wasserzersetzung in derselben Zeit 0,0002 Kubik-Centimeter Knallgas ¹⁾).

Die gewöhnlichen Formen des eudiometrischen Apparats erwiesen sich als ganz untauglich zu dieser Untersuchung. Es schlug fehl, mittelst ihrer zu entdecken, ob bei Entstehung von Ozon aus Sauerstoff überhaupt eine Volumveränderung stattfindet. Zur Erhöhung der Schwierigkeit konnten die Versuche nicht bei Gegenwart von Quecksilber oder Wasser angestellt werden, da das erstere sogleich vom Ozon angegriffen wird und das letztere nicht nur dieses rasch zersetzt, sondern auch durch den Wasserdampf eine Störung einführt, die insgemein den ganzen zu messenden Effect übertrifft. Bei dem Apparat, der sogleich beschrieben wird, sind diese Schwierigkeiten beseitigt, und sehr kleine Volumveränderungen können mit Sicherheit bestimmt werden.

In Fig. 9 und 10 Taf. III ist das Gefäß, welches den Sauerstoff enthielt, in verschiedenen Gestalten abgebildet. Es besteht aus einer Röhre *ab*, die zwei, an den gegenüberstehenden Seiten eingeschmolzte Platindrähte enthält, und in einem Haarröhrchen *cde* von der abgebildeten Gestalt endet. Die Flüssigkeit in den Schenkeln *d, e* ist Schwefelsäurehydrat ($\text{HO} \cdot \text{SO}_3$), und durch die Niveau-Veränderungen dieser Flüssigkeit werden die Volumveränderungen des Gases in *abc* bestimmt. Um für die Veränderungen des Drucks und der Temperatur während der Zwischenzeit zweier Beobachtungen die erforderlichen Berichtigungen zu machen, wurde ein mit trockner Luft gefülltes Gefäß von derselben Grösse und Gestalt wie das zum Versuch angewandte neben diesem benutzt. Die Behälter bei-

1) *Report of the British Assoc. f. 1855. Transact. of Sect. p. 46.*

der Gefäße wurden in ein großes Calorimeter getaucht, wie Fig. 11, Taf. III zeigt. Das erste dieser Gefäße nannten wir gewöhnlich: *Hauptgefäß*, und das andere: *Hülfsgefäß*. Um jeden geringen Unterschied in der Größe dieser Gefäße oder in dem Durchmesser der Haarröhrchen zu berichtigen, wurden beide bei verschiedenen Temperaturen abgelesen, und dadurch ein Coëfficient ermittelt, mittelst dessen die Angaben beider Gefäße späterhin genau verglichen werden konnten. Waren die Behälter groß, so waren die zu machenden Berichtigungen häufig kleiner als die Beobachtungsfehler.

Die ungemeine Empfindlichkeit dieses Apparats wird aus folgenden Betrachtungen hervorgehen. Bei einem Gefäße mit großem Behälter (Fig. 9) werden die Volumveränderungen des darin enthaltenen Gases, sobald die Temperatur constant bleibt, nahe proportional seyn den Druckveränderungen, welche ein mit Schwefelsäure gefülltes Barometer anzeigt. Da die Höhe eines solchen Barometers, beim mittleren Druck der Atmosphäre, ungefähr 5500 Millim. betragen würde, so würde ein Niveau-Unterschied von 1 Mllm. bei der Schwefelsäure in der Heherröhre *de* (Fig. 9) einer Veränderung von etwa $\frac{1}{5500}$ des ganzen Gasvolums entsprechen; da es aber leicht war, 0,5 und selbst 0,25 Mllm. abzulesen, so setzte uns der Apparat bei dieser Form in Stand eine Volumveränderung zu schätzen, die nicht die Hälfte und selbst nicht ein Viertel jener Größe überstieg. Bei einem kleineren Behälter (Fig. 10) waren freilich die Angaben des Apparats nicht ganz so empfindlich, und es war immer eine Reihe vergleichender Ablesungen am Hülfsgefäß erforderlich; allein auch hier konnte eine Volumveränderung, die nicht $\frac{1}{5500}$ des Ganzen überstieg, mit Sicherheit bestimmt werden.

Die absolute Veränderung des Gasvolums, die einem gegebenen Unterschiede im Niveau der Schwefelsäure in der Heherröhre entsprach (berichtigt zunächst mittelst des Hülfsgefäßes) wurde auf zweierlei Art bestimmt, erstlich durch Beobachten der Niveauveränderung, welche durch

Erhöhung oder Senkung der Temperatur des Wassers im Calorimeter um eine kleine Zahl von Graden entstand, und zweitens durch genaue Bestimmung der Capacität des Behälters und des Haarröhrchens am Ende jedes Versuchs.

Die eben beschriebene Form des Apparats kann nur angewandt werden, wenn die gesamte Veränderung des Gasvolums im Laufe des Versuchs nicht mehr als ein Zehntel des Ganzen beträgt. Wenn grössere Volumveränderungen vorkommen, muß das freie Ende der Heberöhre hermetisch versiegelt werden, damit eine gewisse Luftmenge eingeschlossen werde, aus deren späterer Volumveränderung man die des Gases im Behälter leicht berechnen könne. Diese Modification des Apparats fanden wir sehr zweckmäßig bei den Versuchen über die Wirkung des Funkens und der stillen Entladung auf zusammengesetzte Gase.

§. 2.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Sauerstoffgas war aus geschmolzenem chloresurem Kali bereitet, und, um es zu reinigen und zu trocknen, durch zwei U-Röhren geleitet, deren erstere Marmorstücke, befeuchtet mit concentrirter Aetzkalklauge, und die zweite Glasstücke, befeuchtet mit Schwefelsäure enthielt. Zuweilen war die Kaliröhre fortgelassen. Um jede Spur von Stickgas zu entfernen, ward der ganze Apparat mit einer guten Luftpumpe verbunden und bis auf wenigstens einen halben Zoll Druck ausgepumpt, während das Gas sich noch aus dem geschmolzenen Chlorat entwickelte (Fig. 12 Taf. III). Wenn das Auspumpen unterbrochen ward, füllte das Gas bald den Apparat und ward durch das Quecksilber am unteren Ende der langen Proberöhre ausgetrieben. Die Operation des Auspumpens und Wiederfüllens des Apparates wurde bei jedem Versuch drei Mal vollzogen. Sobald die Verknüpfungen des Apparates recht luftdicht waren, konnte der rückständige Stickstoff nach dieser dreimaligen Auspumpung nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ des Ganzen betragen. Dieser Grad von Genauigkeit ward freilich in der Praxis nicht verwirk-

licht, doch aber konnte der auf diese Weise dargestellte Sauerstoff nicht 0,001 seines Volums an Stickstoff enthalten. Nachdem die Verknüpfung mit der Luftpumpe bei *a* aufgehoben worden (und das Gas noch frei überzugehen fortfuhr), wurde das Ende der Röhre über einer Lampe erweicht und in einem stumpfen Winkel herabgebogen, so daß es in die Schwefelsäure einer kleinen Schale tauchen konnte, wie Fig. 13 Taf. III zeigt. Der Gasstrom wurde nun, durch allmähliches Entfernen der Lampen von dem chlorsauren Kali, unterbrochen, und der Apparat langsam erkalten gelassen. Als die Säure eine kurze Strecke in *ac* emporgestiegen war, wurde das Gefäß bei *b* hermetisch verschlossen, und nachdem die Säure sich bis etwa zum Punkt *c* erhoben hatte, wurde das Gefäß entfernt und in die in Fig. 9 und 10 Taf. III abgebildete aufrechte Stellung gebracht. Zuweilen war es nöthig eine oder ein Paar Gasblasen auszutreiben, damit die Säuresäule in dem Heberrohr in der rechten Stellung wäre, wenn das Gefäß in das Calorimeter gestellt wurde.

Vor dem Füllen der Gefäße wurden diese immer durch siedende Salpetersäure und nachheriges Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt, dann hinterher sorgfältig getrocknet. Zu dem Erfolg mehrerer der nachstehenden Versuche war diese Vorsicht unerläßlich.

Nachdem ein Hülfsgefäß auf dieselbe Weise entweder mit Luft oder mit Sauerstoff gefüllt worden, wurden beide Gefäße in das Calorimeter (Fig. 11 Taf. III) gestellt und in jedem der Niveau-Unterschied der Säure sorgfältig abgelesen. Bei unseren früheren Versuchen wurde hiezu insgemein ein Kathetometer angewandt, allein später fanden wir es bequemer und hinreichend genau, die Schenkel der Heberröhre mit einer in Millimeter getheilten Scale zu versehen. Wegen der Schnelligkeit, mit der auf solche Weise die Ablesungen gemacht wurden, erwiesen sich die Resultate eben so zuverlässig als die mit dem Kathetometer erhaltenen. Wenn quantitative Bestimmungen erforderlich

waren, wurden die Temperatur des Wassers im Calorimeter und der Barometerstand sorgfältig aufgezeichnet.

Nachdem die Niveausstände abgelesen worden, wurden die freien Enden der Heberröhren in beiden Gefäßen hermetisch versiegelt. Dann wurde das Hauptgefäß aus dem Calorimeter gehoben und mit der Elektrisirmaschine verknüpft, um der Wirkung entweder der Funken- oder der stillen Entladung ausgesetzt zu werden. Nach Beendigung dieser Operation setzte man das Gefäß wieder in das Calorimeter, öffnete die Heberröhre und las die Niveausstände der Säure in beiden Gefäßen abermals ab.

Um die Wirkungen der Wärme zu erforschen, stellte man den Behälter des Gefäßes in eine Art Luftbad, gebildet durch Aufhängen eines langen Kupfercylinders über einem Leslie'schen Gasbrenner, wobei die Heberröhre ausseits des Cylinders war, Fig. 14 Taf. III. Auf diese Weise erhielt man leicht eine Temperatur von 300° C., welche hinreichte, in kurzer Zeit alle Ozon-Reactionen zu zerstören. Diese Temperatur liefs sich ohne Schwierigkeit ermitteln, indem man den Betrag der Compression der Luft in dem äußeren Schenkel der Heberröhre beobachtete. Mit einer kleinen Abänderung liefse sich unser Apparat in der That als Thermometer anwenden für alle Temperaturen unterhalb der, bei welcher das Glas zu erweichen beginnt.

Wahrscheinlich wird es das Verständniß erleichtern, wenn wir zuvörderst einige der allgemeinen Resultate unserer Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf reinen Sauerstoff angeben.

I. *Wenn die stille Entladung durch reinen und trocknen Sauerstoff geht, findet eine Zusammenziehung statt. Diese Zusammenziehung schreitet zuerst rasch, später aber langsamer vor, bis sie eine gewisse Gränze erreicht, welche bei einem unserer Versuche ein Zwölftel des ursprünglichen Gasvolums betrug.*

II. *Wenn einige elektrische Funken durch das Gas in diesem zusammengezogenen Zustand durchgeleitet werden,*

so dehnt es sich aus bis es etwa drei Viertel der Zusammenziehung wiedererlangt; allein wie lange auch die Funken durchgehen, kommt doch das Gas niemals auf sein ursprüngliches Volum zurück.

III. *Wenn elektrische Funken durch reinen und trocknen Sauerstoff gehen, zieht er sich zusammen, doch in viel geringerem Maasse als wenn die stille Entladung auf ihn einwirkt. In der That wird der Sauerstoff auf dasselbe Volum gebracht, wie wenn Funken durch ihn geleitet werden, nachdem er zuvor durch die stille Entladung zusammengezogen ist.*

IV. *Wenn Sauerstoff, der durch die stille Entladung oder durch Funken zusammengezogen worden, auf kurze Zeit der Temperatur 270° C. ausgesetzt wird, so nimmt er sein ursprüngliches Volum wieder an, und nach Oeffnung des Gefäßes, findet man die Ozon-Reactionen verschwunden.*

Die folgenden Versuche, genommen aus einer grossen Zahl, die ähnliche Resultate gaben, werden zur Erläuterung der obigen Sätze dienen.

α . In ein Gefäß, dessen Behälter 5 Cubikcentim. faßte, wurden 10 Minuten lang elektrische Funken geleitet; die Zusammenziehung, gemessen durch die Niveau-Veränderung der Schwefelsäure in der Heberöhre, betrug 5,9 Millim. Durch Erhitzung des Gefäßes bis 300° C. wurden die Niveaus bis auf 0,1 Millim. auf ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt.

Mit der stillen Entladung wurde in demselben Gefäß innerhalb 10 Minuten eine Zusammenziehung von 39,5 Millim. erhalten (entsprechend etwa einem Dreißigstel des Gasvolums). Wärme stellte von dieser Zusammenziehung 38,7 Millim. wieder her. Der geringe Unterschied von 0,8 Millim. ist wahrscheinlich aus einer Verbiegung des Instruments durch die Wärme entsprungen.

Ferner gab die stille Entladung innerhalb 10 Minuten eine Zusammenziehung von 37,6 Millim., von welchen Funken, die darauf 7 Minuten lang durchgeleitet wurden, 29,7 Millim. zerstörten, also 7,9 Millim. unzerstört hinterliessen.

β. In einem anderen Gefäße, dessen Behälter 0,8 Cubikcentim. faßte, gaben Funken innerhalb 15 Minuten eine Zusammenziehung von 4 Millim. Eine nochmalige Funken-Durchleitung von 15 Minuten vergrößerte die Zusammenziehung nicht.

Nun wurde eine stille Entladung 15 Minuten lang durchgeleitet; die Zusammenziehung stieg auf 20 Millim. Nach nochmaligen 15 Minuten betrug die ganze Zusammenziehung 31 Millim. Vier starke Funken reducirten diese auf 22,5 Millim., sechs oder sieben fernere auf 16 Millim., noch sieben auf 11 Millim., und nun 10 Minuten lang Funken durchgeleitet, ließen 4 Millim. permanente Zusammenziehung zurück.

γ. In einem dritten Gefäße, von ungefähr derselben Capacität wie das letzte, gaben Funken eine endliche Contraction von 7,5 Millim., während die ruhige Entladung, bis zu ihrer Gränze getrieben, die Zusammenziehung auf 90 Millim. erhöhte, entsprechend etwa einem Zwölftel des ganzen Gasvolums. Diese Zusammenziehung ward durch Hitze fast ganz zerstört.

Ehe wir diesen Theil des Gegenstandes verlassen, müssen wir erwähnen, daß wenn man eine volle Zusammenziehung mittelst der stillen Entladung erhalten hat, man sie sehr langsam von Tag zu Tag abnehmen findet. Wir haben nicht ermittelt, ob, nach Ablauf einer sehr langen Zeit das ursprüngliche Gasvolum wiederhergestellt werde. Bei 100° C. nimmt die Zusammenziehung viel rascher ab als bei gewöhnlichen Temperaturen. Daraus geht hervor, daß der durch die elektrische Entladung erzeugte Zustand, selbst bei gewöhnlichen Temperaturen, nicht permanent ist, und daß er instabiler wird, so wie die Temperatur steigt, bis er endlich bei 270° C. rasch zerstört wird.

§. 3.

Wir schritten nun dazu, die volumetrischen Aenderungen zu untersuchen, welche der durch elektrische Entladungen zusammengezogene Sauerstoff erleidet, wenn er mit andern Körpern in Berührung gebracht wird.

Der erste Körper, den wir untersuchten, war *Quecksilber*, dessen physikalische Aenderungen durch das Ozon bekanntlich sehr merkwürdig sind. Wenn ein dieses Metall enthaltendes Gläschen (*capsule*) in einer Röhre mit Sauerstoffgas, durch welches die stille Entladung geleitet ist, zerbrochen wird, so verliert das Quecksilber sogleich seine Beweglichkeit, und überzieht, sanft geschüttelt, das Innere der Röhre mit einem glänzenden Spiegel. So wie die Wirkung fortfährt, bricht die Spiegelfläche auf, und der Ueberzug verwandelt sich in eine schwärzliche halbpulverförmige Substanz. Wenn die Röhre nicht sehr heftig geschüttelt wird, werden die Ozon-Reactionen nicht eher gänzlich zerstört, als bis das Quecksilber einige Stunden lang mit dem Gase in Berührung gewesen ist.

Um die volumetrischen Veränderungen zu bestimmen, wurde ein dünnwandiges Gläschen, gefüllt mit Quecksilber und hermetisch verschlossen, in ein Gefäß mit großem Behälter von der gewöhnlichen Form gebracht (Fig. 9 Taf. III) und letzteres hierauf mit trockenem Sauerstoff gefüllt. Nachdem die Niveaustände abgelesen worden, wurde die stille Entladung durchgeleitet, bis eine beträchtliche Zusammenziehung erlangt war. Die Berichtigungen für Aenderungen der Temperatur und des Drucks wurden, wie in anderen Fällen, durch ein Hilfsgefäß erhalten. Nachdem das freie Ende der Heberröhre zugeschmolzt worden, wurde das Hauptgefäß aus dem Calorimeter gehoben und das Gläschen durch einen plötzlichen Ruck zerbrochen. Das Zerbrechen des Gläschens wurde bei diesen und anderen Versuchen dadurch sehr erleichtert, daß man ein Stückchen dicker Glasröhre *k* in das Gefäß brachte, welches dann beim Schütteln des Gefäßes auf das Gläschen fiel.

Das Ozon als eine allotropische Form des Sauerstoffs im Gaszustand betrachtend, erwarteten wir, daß, wenn dasselbe mit Quecksilber in Berührung kommt, eine Zusammenziehung stattfinden würde, gleich dem Volum des mit dem Metall in Verbindung getretenen Ozons. Diese Erwar-

tung wurde aber nicht verwirklicht. Nach der Zerkleinerung des Gläschens wurde das Gefäß sogleich wieder in das Calorimeter gebracht und die Niveaustände abgelesen. Nicht die geringste Volumverringerung ward bei irgend einem der vielen Versuche beobachtet; im Gegentheil zeigte sich gewöhnlich eine Vergrößerung, entsprechend einer Niveauveränderung von 1 Millim. Als man die Gefäße im Calorimeter verweilen ließ und die Stellung der Säure in den Heberöhren von Zeit zu Zeit ablas, fand sich, daß das Gas sich fortwährend, aber langsam, einige Stunden lang ausdehnte, bis zwei Drittel bis fünf Sechstel der durch die Entladung erzeugten Zusammenziehung wieder erlangt waren. Wurde das Gefäß zu irgend einer Zeit während dieser Ausdehnung geöffnet, so zeigten sich stets die Ozon-Reactionen; allein wenn die Ausdehnung zu Ende war, hatten auch die Ozon-Reactionen aufgehört.

Wenn man das Quecksilber, statt ruhig auf das Gas einwirken zu lassen, nach dem Zerkleineren des Gläschens heftig schüttelte, so ward ein viel kleinerer Theil der Zusammensetzung ersetzt, in einigen Fällen nicht mehr als ein Sechstel.

Metallisches Silber, in Form sowohl von Blättchen als Feilicht, gab ähnliche Resultate. Die Oberfläche des Silbers wurde stellenweise geschwärzt, etwa drei Viertel der ursprünglichen Zusammenziehung hergestellt, und die ganze Operation viel schneller beendet.

Da die obigen Reactionen offenbar verwickelt waren, indem das Quecksilber und das Silber sich mit dem Gase verbanden, während die gebildeten Verbindungen eine katalytische Wirkung auszuüben schienen, so bemühten wir uns, einen elementaren Körper zu finden, welcher die Ozon-Reactionen augenblicklich zerstören, und zugleich ohne Wirkung auf trocknen Sauerstoff seyn würde. Nach einigen Versuchen fanden wir, daß das Iod die erforderlichen Eigenschaften besitzt. Wir überzeugten uns zunächst, daß sein Dampf, obwohl sichtbar, bei gewöhnlichen Temperaturen keine merkliche Spannung besitzt. Wenn ein Gläs-

chen, welches reines und trocknes Iod enthielt, in einem mit Sauerstoff gefüllten Gefäß von der gewöhnlichen Form zerbrochen ward, änderten sich die Niveaustände der Säure in der Röhre nicht. Auch ist die Verwandtschaft des Iods zum Sauerstoff so gering, daß, als man, um einen beträchtlichen Theil des Iods zu verflüchtigen, den Behälter erhitze und darauf erkalten ließ, das Volum des Gases keine Veränderung erlitt. Andererseits, wenn Ozon vorhanden ist, wird das Iod sogleich angegriffen; es wird eine graulich gelbe Verbindung gebildet und alle Ozon-Reactionen sind augenblicklich zerstört.

Der vorhin beschriebene Versuch mit Quecksilber wurde nun statt dessen mit Iod wiederholt. Beim Zerbrechen des Gläschens änderten sich die Niveaustände der Säure kaum 1 Millim., obgleich die ursprüngliche Zusammenziehung 50 Millim. betrug. Es folgte darauf keine Ausdehnung und beim Oeffnen des Gefäßes zeigten sich die Ozon-Reactionen ganz verschwunden.

Bei der allotropischen Hypothese führen diese Versuche und besonders der letzte zu dem Schlufs, daß das Ozon eine wenigstens fünfzig Mal größere Dichte als der Sauerstoff haben muß. Dieser Schlufs ist in der That aus den eben beschriebenen Versuchen unvermeidlich, sobald nicht angenommen wird, daß in demselben Moment, da ein Theil des Ozons sich mit dem Iod verbindet, ein anderer wiederum in Sauerstoff verwandelt werde, und diese Antheile in solcher Beziehung stehen, daß die von dem einen bewirkte Ausdehnung genau der aus dem anderen entspringenden Zusammenziehung gleich sey. Eine solche Voraussetzung ist jedoch nicht für wahrscheinlich zu halten.

§. 4.

Um diese merkwürdige Eigenschaft des Ozons einer ferneren Untersuchung zu unterwerfen, wurden zwei neue Reihen von Versuchen gemacht, die nun beschrieben werden sollen.

Bei der ersten Reihe wurden ein Haupt- und ein Hilfs-

gefäfs mit grofsen Behältern mit reinem und trockenem Sauerstoff gefüllt, nachdem zuvor in jedes ein mit derselben Iodkalium-Lösung gefülltes und hermetisch verschlossenes Gläschen gebracht worden war. Durch das Hauptgefäfs wurden stille Entladungen geleitet bis eine beträchtliche Zusammenziehung bewirkt war, die in verschiedenen Versuchen von 40 bis 80 Millim. ging. Nachdem die Niveaustände der Säure in den Heberröhren beider Gefäfsse, während sie im Calorimeter hingen, sorgfältig abgelesen worden, wurden die Enden der Röhren geschmolzt und die Gläschen durch Schütteln beider Gefäfsse zerbrochen. In dem Hauptgefäfs färbte sich die Iodkalium-Lösung durch ausgeschiedenes Iod augenblicklich dunkelbraun, während die im Hülfsgefäfs unverändert blieb. Als die Gefäfsse wieder in das Calorimeter gebracht und die Enden der Heberröhren geöffnet wurden, zeigte die Veränderung der Niveaustände eine bedeutende Ausdehnung in beiden an. In dem Hülfsgefäfs rührte diese Ausdehnung allein von der Spannung des Dampfs der Iodkalium-Lösung her; in dem Hauptgefäfs dagegen mußte die Ausdehnung, wegen der Absorption des Ozons, geringer seyn, wenn das Volum dieses Körpers mefsbar wäre.

In der folgenden Tafel, welche die Resultate von fünf, auf diese Weise sehr sorgfältig angestellten Versuchen enthält, giebt die erste Columne den Betrag der im Hauptgefäfs durch die stille Entladung vor dem Zerbrechen der Gläschen bewirkten Zusammenziehung; die zweite die Temperatur; die dritte und vierte die respective Ausdehnung im Haupt- und im Hülfsgefäfs, und die fünfte die Unterschiede der Zahlen in der dritten und vierten Columne:

	mm		mm	mm	mm
I.	81,5	11°,0 C.	68,5	70,0	— 1,5
II.	62,2	13 ,5	79,5	80,0	— 0,5
III.	72,2	8 ,7	50,7	52,0	— 1,3
IV.	63,5	12 ,2	71,5	73,0	— 1,5
V.	45,5	16 ,2	87,0	89,2	— 2,2

Die zu diesen Versuchen angewandten Gefäße faßten etwa 30 Cubikcent., und durch sorgfältige vergleichende Beobachtungen wurde gefunden, daß Haupt- und Hilfsgefäß bei jedem Versuch genau zusammen arbeiteten. Die Iodkalium-Lösung wurde bei verschiedenen Versuchen eigends von ungleicher Stärke angewandt. In I. enthielt sie $\frac{1}{400}$ Iodkalium, in II. $\frac{1}{200}$, in III. $\frac{1}{3}$, und in IV und V. $\frac{1}{9}$. In den beiden letzten war die Lösung schwach angesäuert durch Chlorwasserstoffsäure, in den übrigen war sie neutral. Jedes Gläschen enthielt etwa 0,7 Grm. dieser Lösungen.

Die Uebereinstimmung in den Resultaten dieser Versuche, die mit so sehr verschiedenen Iodkalium-Lösungen angestellt sind, ist sehr merkwürdig. Wir müssen auch bemerken, daß directe, mit großer Sorgfalt ausgeführte Versuche zeigten, daß das im Hauptgefäß durch das Ozon ausgeschiedene Iod die Spannung des Dampfes der Lösung nicht afficirte.

Nach dem Mittel aus obigen Zahlen muß die Dichtigkeit des Ozons, verglichen mit der des Sauerstoffs, gemäß der allotropischen Hypothese, ungefähr durch die Zahl 60 ausgedrückt werden; mit anderen Worten: das Ozon, ein Gas, muß etwa sechs Mal leichter als das Lithiummetall seyn. Wenn die kleinen Unterschiede in der fünften Columne ganz oder theilweis von zufälligen Ursachen herrühren, was bei weitem nicht unwahrscheinlich ist, so muß, nach derselben Hypothese, eine noch höhere Zahl für die Dichtigkeit des Ozons angenommen werden.

Bei der letzten Reihe von Versuchen wurde der Betrag des aus der Iodkalium-Lösung abgeschiedenen Iods durch Analyse bestimmt, und das daraus hergeleitete Gewicht des Sauerstoffs verglichen mit dem, welches sich aus der bei Bildung des Ozons stattgefundenen volumetrischen Veränderung berechnen liefs.

Wir werden diese Versuche etwas ausführlich beschreiben, besonders da die benutzten Methoden anwendbar seyn können auf andere Gasanalysen, wo kleine Veränderungen bei einem gegebenen Gasvolum zu bestimmen sind.

Ehe das Hauptgefäß mit Sauerstoff gefüllt wurde, war ein verschlossenes Gläschen mit Iodkalium-Lösung in dasselbe gebracht worden, während das Hilfsgefäß nur trockenes Sauerstoffgas enthielt. Durch das erstere wurde die stille Entladung geleitet und die Zusammenziehung sorgfältig beobachtet. Dann wurde das Gläschen im Hauptgefäß zerbrochen und die Lösung einige Sekunden geschüttelt. Nächst dem wurde die Heberröhre abgeschnitten und die Flüssigkeit sorgfältig ausgewaschen und analysirt mit einer schwachen Lösung von schwefliger Säure, deren Concentration unmittelbar vorher bestimmt worden war, indem man beobachtete, wie viel von derselben zur Entfärbung einer Lösung von bekanntem Iodgehalt erforderlich war.

Bei einigen der Versuche war die Iodkalium-Lösung etwas angesäuert, bei anderen neutral. Im letzteren Fall wurde sie vor ihrer Analyse angesäuert. Die Resultate waren dieselben, die Lösung mochte im neutralen oder sauren Zustande genommen seyn. Denn, obwohl Sauerstoffgas auf eine saure Lösung von Iodkalium einwirkt, so erfordert doch die Einwirkung Zeit, und hier dauerte die Berührung nur einige Sekunden ¹⁾.

Die Formeln, nach welchen wir die Resultate der Versuche berechneten, lassen sich folgendermaßen herleiten.

Seyen f , g (Fig. 9 Taf. III) das mittlere Niveau der Säure in den Schenkeln der Heberröhre, d , e die Niveaustände zu irgend einer Zeit; t die Temperatur, und H der Barometerstand berichtigt wegen der Temperatur. Sey auch $ge = fd = x$ und H die Länge einer der Heberröhre ähn-

1) Auf diesem Grunde hat Baumert gegen die Versuche in einer früheren Mittheilung, die Einer von uns der K. Gesellschaft gemacht, Einwürfe erhoben. Wir fanden, daß unter den Umständen der Anstellung unserer Versuche etwa ein Zwanzigstel des Effects von dieser Ursache herrührte. Allein da der auf eine Iodkalium-Lösung einwirkende Sauerstoff sein Aequivalent an Iod in Freiheit setzt, so konnte die Gleichheit der in jenem Aufsatz gegebenen Zahlen nicht durch diese Wirkung gestört werden. Seit der Zeit haben wir durch neue Versuche vollends die Angabe bestätigt, daß bei der Zerstörung des elektrolytischen Ozons durch Wärme kein Wasser gebildet wird.

lichen Röhre, deren Capacität gleich ist der des Behälters und der Heherröhre bis f . Sey a der Stand eines Barometers, welches die Flüssigkeit der Heherröhre enthält, p der Druck des Gases im Gefäß und V das Volum des Gases, reducirt auf 0° C. und 760 Millim.

Dann ist offenbar

$$p = V \frac{1 + \alpha t}{H + x}$$

Allein

$$p = \Pi \left(1 + \frac{2x}{a} \right)$$

also ist

$$\frac{V(1 + \alpha t)}{\Pi(H + x) \left(1 + \frac{2x}{a} \right)}$$

eine constante Gröfse. Nimmt man das logarithmische Differential, so hat man

$$0 = \frac{\delta V}{V} + \frac{\alpha \delta t}{1 + \alpha t} - \frac{\delta \Pi}{\Pi} - \frac{\delta x}{H + x} - \frac{\frac{2 \delta x}{a} \frac{2x \delta a}{a^2}}{1 + \frac{2x}{a}}.$$

Nun ist $\frac{\delta a}{a} = \frac{\delta \Pi}{\Pi}$ multiplicirt durch $\frac{x}{a}$ eine Gröfse, die selten $\frac{1}{200}$ übersteigt. Bis zu diesem Approximationsgrad ist dann wenigstens:

$$\frac{\delta V}{V} + \frac{\alpha \delta t}{1 + \alpha t} - \frac{\delta \Pi}{\Pi} = \delta x \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right) \quad . \quad . \quad (1).$$

Bezeichnen V', H', x' für das Hülfsgefäß die entsprechenden Gröfsen, wie V, H, x für das Hauptgefäß, so haben wir, da $\delta V' = 0$

$$\frac{\alpha \delta t}{1 + \alpha t} - \frac{\delta \Pi}{\Pi} = \delta x' \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Ist $H' = H$, d. h. sind Haupt- und Hülfsgefäß von ähnlichen Dimensionen, so haben wir aus (1) und (2) sogleich

$$\frac{\delta V}{V} = (\delta x - \delta x') \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Wenn die Gefäße nicht ähnlich sind, sey

$$\delta x' \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H'} \right) = \delta x'' \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right)$$

Dann haben wir, statt (3),

$$\frac{\delta V}{V} = (\delta x - \delta x'') \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right) (4).$$

Die Formeln (3) und (4) geben die Aenderungen des Gasvolums, hergeleitet aus der beobachteten Veränderung der Niveaustände im Heberrohr.

Zur Schätzung der Gasportion ($\delta' V$), die als Ozon von der Iodkaliumlösung aufgenommen wird, sey C die Capacität des Hauptgefäßes bis f , in Litern, s die Anzahl der Maafse schwefliger Säure, die zur Entfärbung der aus dem Gefäße gewaschenen Lösung erfordert wird, S die Anzahl der zur Entfärbung von 1 Grm. Iod erforderlichen Anzahl; dann haben wir offenbar als hinreichende Annäherung

$$\frac{\delta' V}{V} = \frac{\frac{I s}{15,8 S}}{\frac{1,4367 C p}{(1 + \alpha t) 760}} .$$

Nehmen wir an, Ozon sey allotropischer Sauerstoff mit der relativen Dichtigkeit $e : 1$, so ziehen sich $\delta' V$ Sauerstoff bei Verwandlung in Ozon zu $\frac{\delta' V}{e}$ zusammen. Folglich ist nach dieser Hypothese

$$\frac{\delta' V}{\delta V} = \frac{e}{e - 1} .$$

Um diese Methode zu prüfen, wurden zwei ähnliche Gefäße mit reinem Sauerstoff gefüllt, von denen das eine ein mit neutraler Iodkalium-Lösung gefülltes Gläschen, und das andere ein mit gesäuerter und genau ebenso concentrirter Lösung desselben Salzes gefülltes Gläschen enthielt. Die neutrale Lösung war auch in die Heberöhren beider Gefäße gebracht. Nach Zerbrechung der Gläschen wurden die Niveaustände abgelesen und die Gefäße auf einige Tage bei Seite gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit fand sich, daß in demjenigen Hauptgefäße, welches die saure Lösung enthielt, ein Theil des Sauerstoffgases absorbiert worden, während in dem anderen keine Veränderung eingetreten war. Man las die Niveaustände wiederum ab und analysirte die Lösung im Hauptgefäße.

Das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs, berechnet nach den vorhergehenden Formeln aus der volumetrischen Veränderung, betrug 0,0002188 Grm., während das aus der Analyse abgeleitete Gewicht 0,0002181 Grm. war. Die nahe Uebereinstimmung dieser Zahlen zeigt, daß die Methode einer bedeutenden Genauigkeit fähig ist.

Folgende Tafel enthält die Resultate von sechs, auf beschriebene Weise gemachter Versuche. Haupt- und Hülfsgefäß waren sorgfältig von ähnlichen Dimensionen construirt und zeigten sich bei Prüfung als genau zusammen arbeitend, so daß die Formel (3) direct anwendbar war.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$2x'$	31 ^{mm} ,5	— 3 ^{mm} ,0	— 18 ^{mm} ,5	— 48 ^{mm} ,5	51 ^{mm} ,0	39 ^{mm} ,0
$2(x' + \delta x')$	31,0	18	— 2,25	— 6,5	— 9,75	— 8,25
$2x$	4,0	38,5	— 0,5	16,5	72,5	65,0
$2(x + \delta x)$	— 78,0	— 2,75	— 55,25	— 5,0	— 39,0	— 27,5
C	0,0338	0,0306	0,0288	0,0279	0,0269	0,0346
s	9,1	5,4	5,7	5,1	4,5	4,5
I	0 ^{grm} ,0268	0 ^{grm} ,0684	0 ^{grm} ,0442	0 ^{grm} ,0674	0 ^{grm} ,0446	0 ^{grm} ,0621
S	22,6	47,95	30,85	49,5	36,8	44,43
Π	777 ^{mm} ,0	772 ^{mm} ,5	763 ^{mm} ,0	751 ^{mm} ,0	747 ^{mm} ,2	751 ^{mm} ,0
t	11°,0 C.	13°,45 C.	9°,1 C.	9°,8 C.	14°,0 C.	14°,7 C.
$\frac{1}{H}$	0,000025	0,000024	0,000025	0,000026	0,000027	0,000036
$\frac{\delta' V}{\delta V}$	0,932	0,938	0,947	0,927	0,952	0,933

Beim Vergleiche dieser Versuche mit den vorhergehenden wird man bemerken, daß sie nicht genau dasselbe Resultat geben. Ausgelegt wie sie dastehen, zeigen sie für das Ozon eine so zu sagen mehr als unendliche Dichtigkeit, in sofern die Menge des aus der Analyse abgeleiteten Sauerstoffs weniger beträgt als die der beobachteten Zusammenziehung entsprechende. Allein, obwohl jede Sorgfalt getroffen war, um alle Quellen von Unsicherheit zu vermeiden, ist es doch nicht unwahrscheinlich, daß dieser Unterschied zwischen der aus der Zusammenziehung und der aus der Analyse abgeleiteten Sauerstoffmenge aus einem geringen Fehler einiger der Data entstanden seyn mag, be-

sonders da er einen Fehler von $\frac{1}{2000}$ des gesammten Gases einschließen würde.

Nimmt man aus den drei Versuchsreihen, wie sie da-
stehen, das Mittel, so giebt es, nach der allotropischen Hy-
pothese, fast genau eine unendliche Dichte für das Ozon.

§. 5.

Die gewöhnliche Angabe, daß ein gegebenes Volum von trockenem Sauerstoff ganz in Ozon verwandelt werden könne, ist irrig. Bei wiederholten Versuchen mit Röhren von verschiedener Gestalt und Gröfse fanden wir, daß, unter den günstigsten Umständen, selbst durch die stille Entladung, nicht mehr als ein Zwölftel des Sauerstoffs in Ozon verwandelt werden kann, und durch Wirkung von Funken eine noch viel kleinere Menge. Wenn aber das Ozon so schnell entfernt wird, als es sich erzeugt, so kann die Umwandlung bis ins Unendliche getrieben werden. Hiezu wurde ein Apparat von der Form Fig. 15 Taf. III construirt. Bei *a* und *b* waren zwei feine Platindrähte in das Glas eingeschmelzt; bei *c* war eine Iodkalium-Lösung und *de* war mit Stücken von geschmolzenen Chlorcalcium gefüllt, welche das Ozon frei entweichen liefsen, den Dampf der Lösung aber zurückhielten, so daß, während die Entladung immer im reinen und trocknen Sauerstoff stattfand, das Ozon langsam absorbiert ward. Die volumetrische Veränderung wurde durch Ablesen der Schwefelsäure in der bei *g* zugeschmolzenen Heberöhre *fg* gemessen. Der Versuch wurde fortgesetzt bis fünf Zwölftel des Sauerstoffs (dessen ganzes Volum 12 Cubikcentim. betrug) absorbiert war, und doch war die Wirkung nicht beendet. Man hielt es nicht für nöthig weiter fortzufahren, da die Arbeit des Drehens der Maschine sehr groß war. Um den eben erwähnten Effect zu erlangen, hatte die Entladung der Maschine, obwohl in bester Ordnung, 24 Stunden lang durch die Röhre geleitet werden müssen.

Wird die elektrische Entladung durch verdünnten Sauerstoff geleitet, so sind die Erscheinungen anscheinend die-

selben wie bei dem Gase unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre. Wir füllten ein Gefäß mit Sauerstoff und pumpten es aus bis zu einem Druck von einem Zoll Quecksilber, in der Hoffnung, es möchte in diesem verdünnten Zustand eine grössere Menge Sauerstoff in Ozon verwandelt werden als unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre; allein dies war nicht der Fall. Wir beabsichtigen künftig diesen Theil der Untersuchung fortzusetzen, und besonders die Wirkungen elektrischer Entladungen auf Sauerstoff in verschiedenen Zuständen von Verdünnung und Verdichtung zu untersuchen.

Ozon, erhalten durch Elektrolyse, gab fast ähnliche Resultate wie die schon beschriebenen. Da das Volum des Sauerstoffgases, aus welchen der Ozon entstand, bei der Elektrolyse nicht direct beobachtet werden kann, so wurde es indirect ermittelt, indem man drei Gefässe in eine Reihe stellte und durch alle denselben Strom von elektrolytischem Sauerstoff leitete. Durch Erhitzen des ersten und letzten Gefässes bis 300° C. und durch Beobachten der in jedem erzeugten Ausdehnung war es leicht, die Ausdehnung zu berechnen, welche in dem mittleren Gefässe stattgefunden haben würde, wenn dasselbe einer ähnlichen Behandlung unterworfen worden wäre. Diese Ausdehnung wurde als gleich angenommen der Zusammenziehung, welche stattfindet, wenn Ozon mittelst elektrischer Entladungen aus Sauerstoff gebildet wird. Endlich wurde der wirkliche Betrag des Ozons in dem mittleren Gefäß durch Einführung einer Iodkalium-Lösung bestimmt und der Betrag des ausgeschiedenen Iods durch Analyse ermittelt. Die einzelnen Versuche mit dem elektrolytischen Ozon stimmten nicht so gut mit einander als die mit den durch Entladungen dargestellten Ozon. Dies entsprang zum Theil aus der sehr kleinen Menge des Ozons im elektrolytischen Sauerstoff, aber hauptsächlich aus der Unregelmässigkeit dieser Menge zu verschiedenen Zeiten, selbst wenn der Strom sehr beständig durchgeleitet wurde; dies machte es schwierig die vom Ozon herrührende Ausdehnung im mittleren Gefäß mit Si-

cherheit festzustellen. Unsere früheren Versuche gaben in der That ein meßbares Volum für Ozon¹⁾ und als erste Approximation erhielten wir für dessen Dichtigkeit die Zahl 4. Allein als wir die Versuche vervielfältigten und alle möglichen Vorsichtsmaafsregeln zur Erlangung von Genauigkeit trafen, fanden wir, daß der elektrolytische Ozon, wie der durch Entladung erzeugte, kein angebbares Volum besitzt.

Ozon wird unter gewöhnlichen Drucken nicht verdichtet in der Kälte, welche durch ein Gemisch von starrer Kohlensäure und Aether erzeugt wird. Ein Strom von elektrolytischem Sauerstoff, sehr langsam erst durch eine mit Schnee und Salz umgebene U-Röhre und dann durch ein in das Bad von Kohlensäure und Aether (-76°C.) getauchtes Schlangenrohr geleitet, erlitt keine Veränderung. Die Ozon Reactionen waren, nach diesem langen Verweilen in der niedrigen Temperatur, beim Austritt des Gases aus dem Rohr, so stark als zuvor beim Eintritt in das Bad.

§. 6.

Wasserstoff, sorgfältig bereitet durch Wirkung verdünnter, frisch ausgekochter Schwefelsäure auf Zink, und gereinigt durch Leitung durch drei U-Röhren enthaltend respective Sublimatlösung, Aetzkali und Schwefelsäure, und endlich, um auch die letzte Spur von Sauerstoff fortzunehmen, durch ein mit metallischem Kupfer gefülltes und bis zur Rothgluth erhitztes Rohr; änderte sein Volum weder durch Funken, noch durch stille Entladungen. Er scheint ein viel besserer Elektrizitäts-Leiter zu seyn als der Sauerstoff.

Mit *Stickstoff*, bereitet auf gewöhnliche Weise durch Beraubung der atmosphärischen Luft ihres Sauerstoffs mittelst erhitzten Kupfers, waren die Resultate gleichfalls negativ.

Unter den zusammengesetzten Gasen wird *Kohlensäure* rasch durch Funken und langsam durch stille Entladungen zersetzt; in beiden Fällen findet eine Ausdehnung statt.

1) *Proceedings of the Roy. Soc. Vol. VIII, p. 498 u. Vol. IX, p. 606.*

Cyan wird, unter Ablagerung von Kohle (?) sogleich durch Funken zersetzt; allein es leistet dem Durchgange der Elektrizität einen so grossen Widerstand, dass die Wirkung der stillen Entladungen nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

Stickstoffoxydul wird durch Funken leicht angegriffen unter Bildung von Untersalpetersäure, deren charakteristische rothe Farbe deutlich sichtbar ist. Das primäre Resultat der Funkenwirkung ist eine Ausdehnung; allein lässt man das Gas stehen, so zieht es sich allmählich zusammen, in Folge der Absorption des Untersalpetersäure-Gases durch die Schwefelsäure in der Heberöhre. Es ist unmöglich den Betrag der ersten Ausdehnung zu bestimmen, da gleichzeitig eine gewisse Absorption stattfindet; allein bei einem unvollkommenen Versuch dazu war das Verhältniss der Ausdehnung zur nachfolgenden Zusammenziehung beinahe 1 : 2. Diefs entspricht einer Verwandlung von 8 Vol. Stickstoffoxydul in 4 Vol. Untersalpetersäure-Gas und 6 Vol. Stickgas. Die stille Entladung scheint dasselbe Resultat zu geben wie der Funke; allein da die Wirkung langsamer ist, so hindert die Absorption jeden Versuch, die anfängliche Ausdehnung genau zu bestimmen.

Stickstoffoxyd bietet das interessante Beispiel eines zusammengesetzten Gases dar, welches, unter dem Einfluss von Funken oder stillen Entladungen, eine Volumsverringeringerung erleidet, wie der Sauerstoff. Diefs ist unabhängig von der nachfolgenden Absorption der gebildeten Untersalpetersäure. Diefs Gas ist merkwürdig durch die Leichtigkeit, mit welcher es durch beide Formen der Entladung zersetzt wird. Der Durchgang von Funken während zwei Minuten durch eine Röhre, die etwa 5 Cubikcentim. enthielt, bewirkte eine Zusammenziehung des Gases zu neun Zehnteln seines ursprünglichen Volums, und nach einiger Zeit folgte eine zweite Zusammenziehung, nicht ganz doppelt so gross wie die erste, durch Absorption des Untersalpetersäure-Gases. Nach fortwährender Durchleitung von Funken bis die Zersetzung beendet war und nach Abwar-

tung der vollständigen Absorption des Untersalpetersäure-Gases, betrug der Rückstand etwas mehr als ein Viertel des ursprünglichen Gases. Dieser Rückstand bestand aus einer Mischung von 11 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoff. Offenbar ist das Endresultat ein wenig complicirt; allein es kann wenig Zweifel unterliegen, daß nicht die Wirkung der Funken darin besteht 8 Vol. Stickstoffoxyd in 4 Vol. Untersalpetersäure-Gas und 2 Vol. Stickstoff zu verwandeln. Diese Zersetzung kann eine unmittelbare Wirkung der Entladung seyn, oder auch kann das Stickstoffoxyd zunächst in gleiche Volume Stickstoff und Sauerstoff zerlegt werden, und der letztere, so wie er gebildet worden, sich mit unzersetztem Stickstoffoxyd verbinden.

Kohlenoxyd giebt Resultate von großem Interesse, deren Erforschung uns schon eine beträchtliche Zeit beschäftigt hat, aber noch nicht vollendet ist. Die Hauptthatsachen haben wir indess schon festgestellt, und da sie einige merkwürdige Analogien mit den beim Sauerstoff beschriebenen darbieten, so wollen wir sie hier kurz angeben, einer künftigen Mittheilung die vollständige Untersuchung vorbehaltend.

Das Kohlenoxyd war bereitet durch Erhitzen von Oxalsäure mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure, und Absorbiren der Kohlensäure mittelst einer starken Aetzkallilauge. Das aus dem Apparat entweichende Gas trübte Kalk- oder Barytwasser nicht im Mindesten und wurde durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür vollständig absorbirt.

Als man der Wirkung der stillen Entladung dieses Gas aussetzte, zog es sich stetig zusammen, und der positive Platindraht überzog sich mit einem zusammenhängenden Absatz von Bronzefarbe. Nach einiger Zeit erschien auch eine Spur, aber nur eine Spur, desselben Absatzes auf der Spitze des negativen Drahts. Wenn man, nachdem eine Zusammenziehung von 50 bis 60 Mllm. in der Heberöhre erhalten worden, ein Paar elektrische Funken durch das Gas leitete, wurde, wie beim Sauerstoff, der größere Theil der

Zusammenziehung vernichtet. Hitze wirkte in gleicher Weise, stellte aber nicht ganz das ursprüngliche Gasvolum wieder her.

Bei fortwährendem Durchleiten der stillen Entladung fuhr das Gas fort sich zusammenzuziehen und der Niederschlag am positiven Pol sich zu vermehren. Einige Portionen des Niederschlags fanden sich auch zerstreut an den Seiten der Röhre, wahrscheinlich von dem Drahte aus dahin geworfen. In einigen Fällen wurde der Versuch fortgesetzt bis sich das Gas auf etwa ein Drittel seines ursprünglichen Volums zusammengezogen hatte. Um diese Zusammenziehung zu erlangen, hatte man die Maschine sechszig Stunden lang arbeiten lassen müssen. Das rückständige Gas bestand aus Kohlensäure, Sauerstoff und unzersetztm Kohlenoxyd. Ein ähnlicher Absatz wurde erhalten als die Entladung zwischen Golddrähten, statt der Platindrähte, überging. Der Absatz schien in Wasser löslich zu seyn; seine Menge war aber so geringe, daß eine directe Analyse desselben ganz unmöglich war. Seine Zusammensetzung kann jedoch bestimmt werden, wenn man das Verhältniß der erzeugten Volume von Kohlensäure und Sauerstoff ermittelt. Es ist uns geglückt, eine Methode zu ersinnen, durch welche diese Analyse selbst bei weniger als 0,5 Cubikcentimet. der gemischten Gase ausgeführt werden kann; allein dieser Theil der Untersuchung ist noch unvollendet.

Atmosphärische Luft ist das einzige Gasgemenge, welches wir der stillen Entladung ausgesetzt haben. Wie reiner Sauerstoff erleidet sie eine Volumsverringerung; allein die Zusammenziehung ist schneller beendet und von geringerem Betrage als beim Sauerstoff. Wenn man, nach dem Durchgang der Entladung das Gefäß einige Stunden stehen läßt, findet man die Zusammenziehung vergrößert, und wenn man nun das Gasgemenge abermals der Wirkung der Entladung aussetzt, findet eine fernere Zusammenziehung statt. Andererseits zerstört Wärme nur einen Theil

der zuerst erzeugten Zusammenziehung. Alle diese That-
sachen sind leicht erklärt durch gleichzeitige Bildung von
Ozon und einem der höheren Oxyde des Stickstoffs, und
durch den beträchtlichen Einfluß der letzteren, die Bildung
des ersteren zu hemmen. Auf dieselbe Ursache ist es uns
geglückt, einen scheinbar anomalen Zustand des Sauerstoffs
zurückzuführen, welcher erzeugt wird, wenn man einige
Minuten lang einen Strom starker elektrischer Funken durch
jenes Gas leitet, welches eine Spur von Stickstoff enthält.

Durch diese Behandlung wird der Sauerstoff unfähig
sich unter der Wirkung der stillen Entladung zusammen-
zuziehen und in Ozon zu verwandeln, und er erlangt nur
durch Erwärmung oder durch ein mehrstündiges Stehenlas-
sen seine gewöhnliche Beschaffenheit. Wenn der Stickstoff
nicht mehr als $\frac{1}{100}$ des ganzen Volums beträgt, kann dieser
Zustand nicht mehr als zwei oder drei Mal hervorgebracht
werden. Anfangs vermutheten wir, es sey ein neuer (pas-
siver) Zustand des Sauerstoffs; allein wir nehmen jetzt kei-
nen Anstand, ihn von Gegenwart einer Spur von Unter-
salpetersäure-Gas, erzeugt durch die elektrischen Funken,
abzuleiten.

§. 7.

Es ist vielleicht zu früh, eine positive Erklärung der
eben in Bezug auf Ozon beschriebenen Thatsachen aufstel-
len zu wollen. Die vorstehende Untersuchung der volu-
metrischen Relationen hat für den Augenblick die Schwie-
rigkeit der Bestimmung der wahren Natur dieses Körpers
eher vergrößert als verringert. Um die experimentellen
Resultate zu vereinbaren mit der Ansicht, daß Ozon eine
allotropische Form des Sauerstoff sey, ist die Annahme nö-
thig, daß die Dichtigkeit desselben die irgend eines be-
kannten Gases oder Dampfes unermesslich übertreffe, in-
dem wir gesehen, daß sie nach der ersten und zweiten
Reihe der Versuche (§. 3 und 4) das Funfzig- bis Sechzig-
fache der des Sauerstoffs und nach der dritten Reihe (4)
absolut unendlich ist. Selbst die früheren Resultate wür-

den es schon sechs Mal weniger dicht als das Lithiummetall machen und es eher in die Reihe der starren oder flüssigen Körper als in die der gasigen stellen. Es fragt sich dann: Kann dieser sonderbare Körper bei gewöhnlichen Temperaturen wirklich eine starre oder flüssige Substanz seyn, deren Theilchen im Zustand äußerster Zertheilung in dem Sauerstoff schweben, mit welchem es immer gemischt ist? Diese Frage wird, glauben wir, schwerlich eine bejahende Antwort zulassen. Denn nicht nur geht das Ozon, gemengt wie gewöhnlich mit Sauerstoff, durch mehre U-Röhren, die mit Schwefelsäure benähte Bimsteinstücke enthalten, sondern es zeigt auch noch seine charakteristischen Reactionen, wenn es viele Stunden in solchen Röhren verweilt hat. Ausserdem ist in einer mit Sauerstoff gefüllten Röhre, selbst wenn ein Zwölftel des Gases in Ozon verwandelt ist, nicht der leiseste Nebel sichtbar, und es bildet sich auch nach langem Stehen kein Absatz.

Das Ozon bildet sich unter Umständen, welche die Möglichkeit ausschliessen, es enthalte als Bestandtheil irgend ein Element ausser Sauerstoff oder die Elemente des Sauerstoffs, falls dieser Körper sich späterhin als zusammengesetzt erweisen sollte. Wie zuvor erwähnt, sind unsere Versuche verträglich mit der allotropischen Ansicht und einer gewöhnlichen, obschon gröfseren Dichte als die des Sauerstoffs, sobald wir annehmen, dafs, wenn Ozon mit Substanzen wie Iod oder Iodkalium-Lösung in Berührung kommt, ein Theil desselben unter Beibehaltung der Gasform in gewöhnlichen Sauerstoff zurückgeführt werde, während der andere in Verbindung eintritt, und dafs diese in solcher Beziehung zu einander stehen, dafs die von dem ersteren herrührende Ausdehnung genau gleich sey der aus dem letzteren entspringenden Zusammenziehung. Wir halten diese Voraussetzung jedoch durchaus nicht für wahrscheinlich und können sie auch nicht vereinbaren mit den Resultaten (§. 3), die bei Einwirkung des Quecksilbers auf Ozon erhalten werden.

Betrachten wir die Umstände, unter denen Ozon gebildet wird, so finden wir sie verschieden von denjenigen, welche in anderen Fällen allotropische Modificationen erzeugen. Solche Elemente, z. B. Phosphor oder Schwefel, werden durch Wirkung der Wärme verändert, aber nicht durch elektrische Entladungen. Freilich ist aber die Zerstörung des Ozons oder, nach der allotropischen Hypothese, die Rückverwandlung desselben in Sauerstoff, durch Aussetzung einer Temperatur von 270° C. scheinbar analog der Wirkung der Wärme, durch welche der gewöhnliche Phosphor in die rothe Varietät verwandelt wird.

Ohne die allotropische Constitution des Ozons verwerfen zu wollen (obwohl die Resultate unserer volumetrischen Versuche schwer damit zu vereinbaren sind) wird es nicht uninteressant seyn, zu erwägen, ob die schon bekannten Thatsachen eine andere Erklärung zulassen. Da das Ozon sich durch elektrische Entladungen aus reinem, trockenem Sauerstoff bildet, so muß dieser, wenn es keine allotropische Form des Sauerstoffs ist, entweder ein mechanisches Gemeng oder eine chemische Verbindung von zwei oder mehreren Gasen seyn. Es ist wohl kaum nöthig, die erstere Hypothese zu betrachten, gemäß welcher der Sauerstoff in seinem gewöhnlichen Zustand ein mechanisches Gemenge wäre, wie die atmosphärische Luft ein solches von Stickstoff und Sauerstoff ist. Freilich ist die Zusammenziehung, welche beim Durchgange elektrischer Entladungen durch Sauerstoff stattfindet, auf den ersten Blick einer solchen Voraussetzung günstig, in sofern eine Verbindung von Gasen gewöhnlich begleitet ist von einer Verringerung oder keiner Veränderung des Volums; allein wir sind nicht im Stande gewesen, in seinen übrigen Reactionen irgend eine Thatsache zu entdecken, welche diese auch sonst unwahrscheinliche Ansicht über die Constitution des Sauerstoffgases unterstützte.

Endlich bleibt noch zu erwägen, ob nicht der Sauerstoff, bei Bildung des Ozons, eine tiefere Molecularveränderung erleide als es eine allotropische Modification ein-

schließt, kurz, ob nicht dieses vermeintliche Element wirklich zersetzt werde. Wenn wir für den Moment unsere Aufmerksamkeit auf die Erscheinungen beschränken, welche sich beim Durchgange elektrischer Entladungen durch Sauerstoff darbieten, so werden wir finden, daß diese anziehende Hypothese eine einfache und plausible Erklärung von ihnen allen liefert. Man wird sogleich bemerken, daß die Umstände, unter welchen Ozon durch elektrische Entladungen aus Sauerstoff gebildet wird, genau dieselben sind, unter denen andere als zusammengesetzt bekannte Gase zersetzt werden. Der elektrische Strom ist einer von sehr hoher Intensität und deshalb sehr geeignet zur Zersetzung. Wenn er in Form der stillen Entladung durchgeleitet wird, findet eine starke Zusammenziehung des Gases statt, welche durch ein Paar elektrische Funken theilweis, und durch Wärme gänzlich zerstört wird. Beim Stickstoff und Wasserstoff werden solche Erscheinungen nicht beobachtet; das Volum dieser Gase wird von keiner Form der Entladung irgendwie afficirt.

Das Verhalten der Kohlensäure, wenn sie der Wirkung der stillen- oder der Funken-Entladung ausgesetzt wird, entspricht merkwürdig dem des Sauerstoffs. Die letztere Form der Entladung bewirkt in der Kohlensäure nur eine beschränkte Zusammenziehung und zerstört einen Theil der von der ersteren hervorgebrachten Zusammenziehung. Wenn ferner Stickstoffoxyd der Wirkung derselben Agentien ausgesetzt wird, findet sogleich eine Zusammenziehung statt, ohne Bildung irgend eines flüssigen oder starren Products, zum Beweise, daß in gewissen Fällen von Gaszersetzungen, die resultirenden Gase ein kleineres Volumen einnehmen als das ursprüngliche Product.

Nehmen wir an, der Sauerstoff werde durch elektrische Entladung zerlegt in eine neue Verbindung (Ozon), welche die nämlichen Bestandtheile wie der Sauerstoff selbst, aber in anderem Verhältnisse, enthalte, und in einen der Bestandtheile desselben, ähnlich wie Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff, oder Salpetersäure in Untersalpeter-

säure und Stickstoff zerlegt wird, so lassen die Resultate unserer Versuche eine leichte Erklärung zu. Eine der einfachsten Annahmen, die man zu dem Ende machen kann, ist die: daß zwei Volume Sauerstoff aus einem Volume von U und einem Volume von V bestehen, vereinigt ohne Verdichtung (U und V seyen die vorausgesetzten Bestandtheile des Sauerstoffs) und daß ein Volum Ozon aus zwei Volumen von U und einem Volume von V bestehe, und ferner, daß durch die Wirkung von Wärme, Iod, u. s. w. das Ozon zerlegt werde in U und Sauerstoff.

Das Auftreten des Ozons am positiven Pol bei der Elektrolyse des Wassers, und die Bildung desselben durch den Einfluß eines so wirksamen Körpers wie der gewöhnliche Phosphor, scheint der Ansicht, daß es das Resultat einer Zersetzung sey, nicht ungünstig zu seyn. Allein das gilt nicht von der Erzeugung desselben durch die Wirkung von Säuren auf solche Körper wie Bariumhyperoxyd. Sicher würde man nicht erwartet haben, unter den letzten Umständen einen Körper aus der Zersetzung hervorgehen zu sehen, und wenn auch die mit seiner Bildung verknüpften Thatsachen in diesen Fällen noch nicht mit Genauigkeit studirt worden sind, so scheint doch unzweifelhaft zu seyn, daß wirklich Ozon gebildet wird.

Schließlich müssen wir hinzusetzen, daß die wenigen Versuche, welche wir zur Isolirung eines oder des anderen der vorausgesetzten Bestandtheile des Sauerstoffs unternommen haben, mißlungen sind.

Wir sind noch in Fortsetzung dieser Untersuchung begriffen und hoffen bei einer künftigen Gelegenheit der K. Gesellschaft die Resultate unserer ferneren Versuche vorzulegen.

Zusatz (1860 Juli 12). Es ist vermuthet worden, daß ein gewisser Theil der Zusammenziehung, welche der Durchgang elektrischer Entladungen durch Sauerstoff enthaltende Röhren erzeugt, entspringen möge aus der Wirkung dieses Gases auf die Platindrähte oder auf fein zertheiltes Platin, welches, wie bei Hrn. Cassiot's Versuchen durch die Wir-

kung der Entladung fortgeschleudert worden wäre. Wir haben daher folgenden Versuch gemacht, um zu ermitteln, ob ein solcher Vorgang unter den Umständen, unter welchen wir arbeiteten, stattgefunden habe. Bevor wir den Versuch beschreiben, ist es wohl passend zu sagen, daß beim Durchgang von Entladungen der Elektrisirmaschine keine Absonderung von metallischem Platin sichtbar ist, wie bei den Entladungen des Inductions-Apparats, eben so wenig ein anderes Zeichen eines Angriffs auf die Platindrähte. Im Gegentheil zeigen Drähte und Röhre ihr ursprüngliches Ansehen, nachdem sie häufig der abwechselnden Wirkung der Entladung und der Wärme ausgesetzt worden sind.

Ein Gefäß von der Form Fig. 16 Taf. III wurde mit reinem und trockenem Sauerstoff gefüllt. Es weicht von den gewöhnlich angewandten Röhren nur dadurch ab, daß das untere Ende des Behälters zu einem Haarröhrchen *ab* ausgezogen ist. Die Platindrähte waren wie gewöhnlich eingefügt, und ein Hilfsgefäß von derselben Größe und Gestalt war mit trockner Luft gefüllt. Nach Bestimmung des verhältnißmäßigen Ganges (*range*) beider Gefäße, wurden ihre Behälter in dem zuvor beschriebenen Apparat einer Temperatur von 300° C. ausgesetzt, um sie so genau wie möglich in denselben Zustand zu bringen. Als sie erkaltet waren, wurden die Niveaustände der Säure in den Heberröhren wiederum abgelesen, und dann die stille Entladung durch das Hauptgefäß geleitet bis an seiner Heberröhre eine Zusammenziehung von 27 Millim. erhalten war. Nun wurde das Ende der Capillarröhre des Behälters bei *a* abgeschnitten, und das Ende der Heberröhre *d*, welches die in der Figur abgebildete Gestalt besaß, in Schwefelsäure getaucht. Das offene Ende bei *a* wurde darauf verknüpft mit einem Apparat, welcher einen Strom von sorgfältig getrockneter Luft lieferte, und diesen ließ man einströmen, bis das ursprünglich in der Röhre enthaltene Ozon und Sauerstoffgas ganz durch trockne Luft verdrängt war. Klar ist, daß durch diese Vorkehrung das Ozon entfernt ward, während Platindrähte und Innenwand der Röhre genau

in demselben Zustand blieben wie nach dem Durchgange der Entladung. Die Röhre wurde jetzt mittelst der Spitze einer feinen Löthrohrflamme bei *c* zugeschmolzen und dadurch der Strom unterbrochen, so daß die gewöhnliche Säule von Schwefelsäure in der Heberöhre blieb. Beim Zuschmelzen derselben wurde sorgfältig darauf gesehen, daß sich die Luft in *e* nicht erwärme. Jetzt wurden Haupt- und Hilfsgefäß wieder in das Calorimeter gestellt und die Niveaustände abgelesen. Nachdem die Enden der Heberöhren zugeschmolzen worden, wurden die Behälter auf 300° C. gebracht. Wenn das Platin Sauerstoff zurückgehalten hätte, der sich bei 300° C. zu entwickeln vermochte, so hätte in dem Hauptgefäß eine Ausdehnung stattfinden müssen; allein dies war nicht der Fall. Die Niveauveränderung in seinem Schwefelsäure-Heber (berichtigt durch das Hilfsgefäß) betrug nicht 0,2 Millim., ein selten bei diesen Versuchen erreichbarer Grad von Genauigkeit.

- 1) Sehr zu bedauern ist, daß die geehrten Verfasser der eben geschlossenen Abhandlung keine Kenntniß hatten von den neueren Untersuchungen Schönbein's, denen gemäß die Bildung des *Ozons* aus Sauerstoff immer verknüpft ist mit der Entstehung eines anderen Körpers, der von dem geistreichen Baseler Chemiker mit dem Namen *Antozon* belegt wird, weil er polar entgegengesetzte Eigenschaften wie das Ozon besitzt und sich mit ihm zu Sauerstoff ausgleicht (Ann. Bd CV (1858) S. 276 und Bd. CVI (1859) S. 307 und Bd. CVIII, S. 471). Gewiß muß jede Untersuchung über das Ozon ihr Ziel verfehlen, die das Antozon außer Acht läßt, und man kann daher nur wünschen, daß die irischen Chemiker bei Fortsetzung ihrer sonst so sorgsamten Arbeit auf jene zweite merkwürdige Entdeckung Schönbein's die gehörige Rücksicht nehmen.

P.