außerdem noch NaF , aber doch nicht so viel, als nöthig ist, um die Verbindung $2\text{NaF} + \text{NbF}_3$ zu bilden.

III. 2,147 Grm. des Salzes von einem dritten Anschusse, bei 100°C . getrocknet, gaben 1,117 Grm. Unterniobsäure und 1,185 Grm. schwefelsaures Natron. Es sind daher im Salze im Hundert enthalten:

Natrium	17,91
Niob	41,78
Fluor (als Verlust)	40,31
	<hr/> 100,00.

Das Salz ist sehr ähnlich dem des ersten Anschusses, und muß daher auch wie dasselbe zusammengesetzt betrachtet werden. Die Fluormengen, welche das Natrium und das Niob aufnehmen, sind 14,55 und 24,17.

Die Verbindungen des Fluornatriums mit dem Unterniobfluorid röthen befeuchtetes Lackmuspapier, schmelzen nicht im Platinlöffel erhitzt, rauchen dabei aber stark. Der Rückstand ist nicht blau, und bläut nicht befeuchtetes Lackmuspapier.

IX. *Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffes; von C. F. Schönbein.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandl. der Naturforsch. Gesellschaft zu Basel, 1859.)

Nachdem einmal die Thatsachen ermittelt waren, aus denen ich den Schlufs ziehen zu dürfen glaubte, daß der Sauerstoff in zwei thätigen Zuständen existiren könne, welche sich zu einander wie positiv zu negativ verhalten, so mußte ich für möglich, ja wahrscheinlich halten, daß unter geeigneten Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, d. h. in seinen beiden gegensätzlichthätigen Zuständen: als $\oplus$ und $\ominus$ gleichzeitig auftrete, gerade so, wie die

beiden Elektricitäten, von denen nie nur die Eine hervorgerufen werden kann, ohne dafs nicht gleichzeitig auch die entgegengesetzte im acquivalenten Verhältnifs zum Vorschein käme. In wie weit die Ergebnisse meiner neuesten über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen die Richtigkeit einer solchen Vermuthung dargethan haben, werden die nachstehenden Angaben zeigen.

I. Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes

Es dürfte zum leichteren Verständnifs der weiter unten beschriebenen Thatsachen dienlich seyn, wenn ich zuvörderst das charakteristische Verhalten eines aus wässriger phosphorichter Säure und Wasserstoffsuperoxyd künstlich bereiteten Gemisches zu einer Reihe verschiedenartiger Substanzen näher angebe.

- 1) Besagtes Gemisch mit verdünnter Chromsäurelösung (1 Proc. CrO_3 enthaltend) zusammengebracht, färbt sich erst blau, entwickelt aber bald gewöhnliches Sauerstoffgas und wird dauernd grün in Folge der Bildung eines Chromoxydsalzes. Verdünnte phosphorichte Säure für sich allein reducirt die gelöste Chromsäure nicht, wie auch aus einem Gemisch beider Säurelösungen selbstverständlich kein Sauerstoffgas sich entbindet.
- 2) Das Gemisch entfärbt augenblicklich die Uebermangansäure- oder Kalpermanganatlösung unter lebhafter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung eines Manganoxydsalzes. Reine verdünnte phosphorichte Säure reducirt zwar auch die Uebermangansäure zu Oxydul, aber langsamer und natürlich ohne Entbindung von Sauerstoffgas.
- 3) Das Gemisch entwickelt mit Bleisuperoxyd gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.
- 4) Das stark mit Wasser versetzte Gemisch bläut den verdünnten Jodkaliumkleister nicht mehr für sich al-

lein (das concentrirtere Gemisch thut dies), augenblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung (aus einem Theil krystallisirten Salzes und 500 Theilen Wassers bestehend). Natürlich bringt die reine verdünnte phosphorichte Säure diese Bläuung nicht hervor, und ich will bei diesem Anlasse die unlängst von mir gemachte Angabe in Erinnerung bringen, nach welcher die kleinsten im Wasser enthaltenen Mengen von HO_2 dadurch entdeckt werden können, dafs man einer solchen Flüssigkeit erst etwas verdünnten Jodkaliumkleister beimengt und dann einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zufügt. Im Falle der Anwesenheit schwächster Spuren von Wasserstoffsuperoxyd färbt sich sofort das Gemisch noch deutlich blau.

- 5) Das Gemisch, durch Indigolösung auch nur mäßig stark gebläut, entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich, beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung aber augenblicklich.
- 6) Das Gemisch kann stundenlang auf einer Temperatur von 100° erhalten werden, ohne dafs es das Vermögen einbüfste, unter Mitwirkung einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung den Jodkaliumkleister zu bläuen.
- 7) Platinmohr, mit dem Gemisch in Berührung gesetzt, verursacht keine wahrnehmbare Sauerstoffgasentwicklung; bei längerem Schütteln dieses Metallpulvers mit der Flüssigkeit geht jedoch deren Fähigkeit, unter Beihülfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister zu bläuen, völlig verloren.
- 8) Das Gemisch kann tagelang mit fein zertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne dafs es aufhört, den Jodkaliumkleister beim Zufügen von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen geht jedoch dieses Bläuungsvermögen verloren.

Sehen wir nun, wie die saure Flüssigkeit sich verhält, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchtes atmosphärisches oder (mittels der Luftpumpe) verdünntes

reines Sauerstoffgas entsteht, und in welcher die Chemiker bis jetzt nichts anderes als phosphorichte Säure nebst einiger Phosphorsäure gefunden haben.

Läfst man eine Anzahl zoll-langer Phosphorstücke von reiner Oberfläche, zur Hälfte in Wasser tauchend, bei einer Temperatur von 16 bis 20° in einer offenen Porcellanschaale 18 bis 24 Stunden liegen, so wird die vom Phosphor abge-gossene saure Flüssigkeit folgende Reactionen zeigen.

- 1) Beim Vermischen der Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung färbt sie sich anfänglich etwas blau; es tritt jedoch sofort eine mehr oder minder reichliche Entbindung gewöhnlichen Sauerstoff-gases ein, je nach längerer oder kürzerer Einwirkung des Phosphors auf den atmosphärischen Sauerstoff, und nimmt das Gemisch, falls nicht zu viel Chrom-säure angewendet worden, dauernd eine rein grüne Färbung an, welche von einem Chromoxydsalze her-rührt, wie daraus erhellt, dafs sich aus der grünen Flüssigkeit Chromoxyd fallen läfst.
- 2) Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung wird durch unsere Flüssigkeit augenblicklich entfärbt unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bil-dung eines Manganoxydsalzes.
- 3) Mit Bleisuperoxyd in Berührung gesetzt, entbindet die Flüssigkeit gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.
- 4) Die gehörig mit Wasser versetzte Flüssigkeit vermag für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister nicht zu bläuen (die concentrirtere thut dies); fügt man aber diesem Gemisch einige Tropfen verdünnter Eisen-vitriollösung zu, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuung ein.
- 5) Die mit Indigotinctur gebläute Flüssigkeit entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich, au-genblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen ver-dünnter Eisenvitriollösung.
- 6) Die Flüssigkeit kann stundenlang unter jeweiliger

Ergänzung des verdampften Wassers im Sieden erhalten werden, ohne das Vermögen einzubüßen, den Jodkaliumkleister unter Beihülfe einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung zu bläuen.

- 7) Platinmohr in die Flüssigkeit eingeführt, verursacht keine sichtliche Entbindung von Sauerstoffgas, wird derselbe aber längere Zeit mit der Flüssigkeit geschüttelt, so verliert diese die Fähigkeit, den Jodkaliumkleister zu bläuen.
- 8) Die Flüssigkeit kann tagelang mit fein zertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne die Fähigkeit zu verlieren, den Jodkaliumkleister mit Hülfe von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen wird jedoch dieses Vermögen eingebüßt.

Vergleichen wir das Verhalten unserer Flüssigkeit mit demjenigen des aus PO_3 und HO_2 künstlich bereiteten Gemisches, so zeigt sich zwischen beiden die vollkommenste Uebereinstimmung, welcher Gleichheit halber wir auch wohl zu dem Schlusse berechtigt sind, dafs in besagter Flüssigkeit HO_2 enthalten sey und somit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischem oder reinem Sauerstoffgase außer phosphorichter Säure auch noch Wasserstoffsperoxyd, und zwar unter geeigneten Umständen in merklicher Menge gebildet werde.

Ich will im Vorbeigehen bemerken, dafs es leicht ist, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche z. B. mit Kalipermanganatlösung vermischt, verhältnismäfsig wenigstens, viel Sauerstoffgas liefert, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Nachdem ich sechs Zoll lange und ziemlich dicke Phosphorstücke, zur Hälfte ihres Umfanges mit Wasser bedeckt, in einer entsprechend grofsen offenen Porcellanschale bei einer Temperatur von 18° etwa zwanzig Stunden lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt hatte, entbanden zehn Cubikcentimeter der vom Phosphor abgegossenen und in einer graduirten Röhre mit Kalipermanganatlösung vermischten Flüssigkeit zwölf Cubikcen-

timeter gewöhnlichen Sauerstoffgases, was die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxyd anzeigt. Bei geeignetem Verfahren habe ich Flüssigkeiten erhalten, welche noch stärker als die eben erwähnte mit HO_2 beladen waren, und ich will bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerken, daß nur eine an Wasserstoffsuperoxyd verhältnißmäßig reiche Flüssigkeit durch verdünnte Chromsäurelösung noch merklich gebläut wird.

Es mag allerdings auffallend erscheinen, daß neben der für leicht oxydirbar geltenden phosphorichten Säure Wasserstoffsuperoxyd, welches so bereitwillig die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxydirbarer Materien abgibt, zu bestehen und sich zu bilden vermag, wie es auch sonderbar genug aussieht, daß sogar Phosphor mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne dasselbe sofort zu Wasser zu reduciren. Indessen kennen wir bereits mehrere That-sachen ganz gleicher Art, wie z. B. das ozonisirte Terpen-tinöl und den gleich beschaffenen Aether, in welchen Substanzen activer Sauerstoff neben sonst so leicht oxydirbaren Materien zu bestehen vermag.

Vor Allem muß ich nun auf den bedeutsamen Umstand aufmerksam machen, daß in dem Wasser, welches den der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzten Phosphor bespült, so lange auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd ($\text{HO} + \Theta$) sich auffinden läßt, als noch kein ozonisirter Sauerstoff (Θ) zum Vorschein gekommen, daß aber bald nach merklich eingetretener Ozo-nisation von O auch HO_2 in dem besagten Wasser nachweisbar ist.

Dieses gleichzeitige Auftreten von Θ und $\text{HO} + \Theta$ läßt sich in folgender Weise leicht ermitteln. Man bringe einige (in mehrere Stückchen zertheilte) Gramme Phosphors von reiner Oberfläche in ein kleines Becherglas, dessen Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, daß letzteres einen Theil des Phosphors bespült. Ist die Temperatur 18 bis 20°, so kommt unter diesen Umständen bald ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein, wie man sich hievon durch ein befeuchtetes

Stück Jodkaliumstärkepapiers leicht überzeugen kann. Giebt man nun dem Wasser des Gefäßes eine kreisende Bewegung so, daß die Flüssigkeit die Phosphorstücke bald bedeckt, bald davon wieder abläuft, und hat man diese Operation auch nur wenige Minuten lang fortgesetzt, so enthält jetzt das vom Phosphor abgegossene Wasser schon so viel HO_2 , daß dessen Anwesenheit mittelst verdünnten Jodkaliumkleisters und eines Tropfens Eisenvitriollösung nachgewiesen werden kann.

Ein solches gleichzeitiges Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes in der über dem Phosphor stehenden Luft mit dem Wasserstoffsuperoxyd in dem den Phosphor bespülenden Wasser muß um so auffallender erscheinen, als nach meinen neueren Versuchen Θ und $\text{HO} + \Theta$ beim Zusammenschütteln in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen. Wie lange ich auch ozonisirten oder gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasser behandeln mochte, niemals ist es mir gelungen, dadurch selbst nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, welches negative Ergebniss wohl zu dem Schlusse berechtigt, daß das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Wasserstoffsuperoxyd weder aus dem gleichzeitig zum Vorschein kommenden ozonisirten, noch aus gewöhnlichem Sauerstoff entstanden sey, was übrigens schon der einfache Umstand unwahrscheinlich machen muß, daß der thätige Sauerstoff von HO_2 im Θ -Zustande sich befindet, während der ozonisirte Sauerstoff $= \text{O}$ und der gewöhnliche $= \text{O}$ ist.

Kann aber $\text{HO} + \Theta$ nicht aus HO und O oder O sich bilden und ist es Thatsache, daß nur dann Wasserstoffsuperoxyd sich erzeugt, wenn ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, so fragt es sich, in welchem ursächlichen Zusammenhange dieses gleichzeitige Auftreten von positiv- und negativ-activem Sauerstoffe stehe. Mit Bezug auf Θ und Θ , welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftreten: Θ im freien Zustande und Θ an Wasser gebunden, ist es gewiß, daß beide aus O entspringen, welche Thatsache meines Bedünkens zu der Annahme führen

mufs, dafs unter dem Berührungseinflusse des Phosphors der unthätige oder neutrale Sauerstoff chemisch entzweit, polarisirt, differencirt, in zwei gegensätzlich thätige Zustände versetzt werde, oder wie man sonst immer diesen merkwürdigen Vorgang bezeichnen mag.

Da das Wasser mit positiv-activem Sauerstoff verbindbar ist, so nimmt jene Flüssigkeit dieses Θ auch auf, um damit $\text{HO} + \Theta$ zu bilden, während der gleichzeitig auftretende negativ-active Sauerstoff seiner Gasförmigkeit halber theilweise in die über dem Phosphor stehende Luft als Ozon sich zertreibt, dem gröfseren Theile nach aber sofort verwendet wird zur Bildung von phosphorichter Säure, welche obigen Angaben nach, wie auch der Phosphor selbst, mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne diesem sofort seinen thätigen Sauerstoff zu entziehen. Möglich, ja wahrscheinlich ist, dafs Antheile der unter dem polarisirenden Einflusse des Phosphors hervorgerufenen Θ und Θ sofort wieder zu O sich ausgleichen.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, sind die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindenden Vorgänge weniger einfach, deshalb aber auch interessanter, als man dieselben sich bisher gedacht, und sie haben mich aufs Neue überzeugt, dafs in ihnen ein chemisches Fundamentalphänomen uns vorliegt, welches einmal richtig und vollständig verstanden, nicht fehlen kann, zu einer namhaften Erweiterung der theoretischen Chemie zu führen.

Natürlich sind wir dermalen noch nicht im Stande, die nahe liegenden Fragen zu beantworten: auf welchem Grunde die Θ - und Θ -Zustände des Sauerstoffes beruhen, und wie der Phosphor den neutralen Sauerstoff polarisire. Das Einzige, was wir im Interesse der Wissenschaft für jetzt zu thun vermögen, ist, nachzuweisen, dafs die durch den Phosphor bewerkstelligte chemische Polarisation des indifferenten Sauerstoffes keine vereinzelte, sondern allgemeine Thatsache sey, und der Inhalt der nachstehenden Mittheilungen wird,

wie ich glaube, diesem nächstliegenden Ziele schon etwas näher uns bringen.

II. Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dafs wie der Phosphor, so auch der Aether langsam verbrennen kann, und bald nachdem ich ermittelt hatte, dafs bei der langsamen Verbrennung des erst genannten Körpers ozonisirter Sauerstoff aufträte, fand ich, dafs auch bei derjenigen des Aethers eine in ihren oxydirenden Wirkungen das Ozon nachahmende Materie zum Vorschein komme. (Man sehe hierüber meine 1845 erschienene Denkschrift. »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft«.)

Die Thatsache nun, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht nur ozonisirter Sauerstoff, sondern gleichzeitig mit ihm auch $\oplus$ in dem Wasserstoffsuperoxyd aufträte, mufste mich zu der Vermuthung führen, dafs ein gleicher Vorgang auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinde, d. h. HO_2 sich erzeuge, was in der That geschieht, wie diefs die nachstehenden Angaben aufer Zweifel stellen werden.

Bevor ich jedoch in das Einzelne der Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen eintrete, will ich bemerken, dafs gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether auf das Wasserstoffsuperoxyd ein Reagens ist, noch empfindlicher als die genannte Säurelösung für sich allein. Zwar färbt sich letztere bekanntermassen beim Vermischen mit merklichen Mengen von HO_2 tiefblau, welche Färbung jedoch bald wieder verschwindet in Folge der unter dem Einflufs von CrO_3 bewerkstelligten Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas (man sehe hierüber meine früheren Mittheilungen). Kleine Mengen von HO_2 bringen nur eine schwache und rasch vorübergehende Grünung oder Ver-

dunkelung der verdünnten Chromsäurelösung hervor, während wenig Aether mit Spuren von HO_2 , vermischt beim Schütteln mit einigen Tropfen der erwähnten Säurelösung, schon merklich stark sich bläut und diese Färbung längere Zeit beibehält, weshalb auch mittelst gelöster Chromsäure noch sehr geringe Quantitäten Wasserstoffsuperoxydes dadurch sich nachweisen lassen, dafs man die HO_2 -haltige Materie mit Aether zusammenbringt und das Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäure schüttelt, unter welchen Umständen der von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidende Aether mehr oder weniger stark gebläut erscheint, je nach der Menge des vorhandenen HO_2 .

Ob nun angenommen werde, dafs besagte Bläue von gebildeter Ueberchromsäure herrühre, wie dies einige Chemiker gethan, oder ob man diese Färbung einer in Aether gelösten lockeren Verbindung von CrO_3 und HO_2 zuschreibe, wie ich zu thun geneigt bin, ist für die vorliegende Frage völlig gleichgültig, weil es sich hier nur um die Nachweisung von Θ handelt.

Um Aether langsam zu verbrennen, giefse man etwa ein Gramm dieser Flüssigkeit mit einigen Grammen Wassers in eine lufthaltige litergrofse Flasche, führe dann das eine zur Spirale aufgewundene und nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in das Gefäfs ein, wodurch sofort die langsame Verbrennung des in der Flasche enthaltenen und mit atmosphärischem Sauerstoff vermengten Aetherdampfes bewerkstelligt wird. Schüttelt man nun mit dem Luftgehalte des Gefäfses die Flüssigkeit einige Augenblicke zusammen, so hat sie schon die Eigenschaft erlangt, sich durch einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung merklich bläuen zu lassen, und fügt man sofort unter Schütteln der Flüssigkeit noch einige weitere Gramme Aethers zu, so zeigt dieser nach seiner Absonderung von der übrigen Flüssigkeit eine prachtvolle intensiv-lasurblaue Färbung, welche erst im Laufe mehrerer Stunden wieder verschwindet. Wiederholt man rasch hinter einander zehn bis zwölf Mal das Einführen der erhitzten

Platinspirale in das wasserhaltige, mit Aetherdampf und atmosphärischem Sauerstoff gefüllte Gefäß, und eben so oft das Schütteln der Flüssigkeit mit dem jedesmaligen Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers unter jeweiligem Einblasen von Luft (weil bei jeder Verbrennung des Aetherdampfes der Sauerstoffgehalt des Gefäßes großen Theiles verbraucht wird), so färbt sich besagte Flüssigkeit beim Vermischen mit Chromsäurelösung noch tiefer blau, wie natürlich auch sofort der damit geschüttelte Aether das Gleiche thut.

Die Bläuung der Flüssigkeit allein schon beweist nach meinem Ermessen zur vollen Genüge, daß bei der langsamen Verbrennung des Aethers merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden; es bringt indessen unsere Flüssigkeit auch noch andere Wirkungen hervor, welche nur in der Annahme ihre Erklärung finden, daß unter den mannichfaltigen Erzeugnissen der in Rede stehenden Verbrennung HO_2 sich befinde. Hat man sich in der vorhin erwähnten Weise eine Flüssigkeit bereitet, welche durch Chromsäurelösung stark gebläut wird, und wendet man dieselbe unmittelbar ¹⁾ nach ihrer Darstellung an, so zeigt sie noch folgende charakteristische Reactionen.

- 1) Sie entfärbt die durch SO_3 oder NO_2 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung augenblicklich unter Bildung eines Manganoxydulsalzes und lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welches jedoch mit einigem Dampfe des der Verbrennung entgangenen und in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Aethers vermischt und daher etwas explosiv ist.
- 2) Sie wird, wie schon erwähnt, im frischesten Zustande durch verdünnte Chromsäurelösung gebläut; es

1) Dieses muß deshalb geschehen, weil der größere Theil des Wasserstoffsuperoxydgehaltes dieser Flüssigkeit schnell wieder verschwindet, ohne daß dabei Sauerstoffgas sich entbände, unstreitig in Folge chemischer Vorgänge, welche andere in ihr enthaltene Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers verursachen, die ich aber bis jetzt noch nicht habe genauer ermitteln können.

nimmt jedoch dieses Gemisch unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases bald eine durch Grün hindurchgehende gelbe Färbung an (von der zugesetzten CrO_3 herrührend), nicht aber bei Anwesenheit von SO_3 oder NO_3 , unter welchen Umständen eine noch reichlichere Sauerstoffentwicklung stattfindet und ein Chromoxydsalz gebildet wird, durch welches die Flüssigkeit dauernd grün sich färbt.

- 3) Sie reducirt die Lösungen der Manganate, Ferrate und Hypochlorite augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.
- 4) Mit Bleisuperoxyd zusammengebracht, entbindet sie Sauerstoffgas unter Reduction von PbO_2 zu PbO , welche bei Anwesenheit von NO_3 sehr rasch bewerkstelligt wird unter Bildung von Bleioxydnitrat.
- 5) Sie bläut für sich allein die Guajakinctur nicht, wohl aber sofort und auf das Tiefste unter Mithülfe von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung.
- 6) Sie bläut rasch ein Gemisch verdünnter Kaliumeisen-cyanid- und Eisenoxydsalzlösung, was eine wässrige Lösung reinen Aethers nur sehr langsam thut.

Nach meinen unlängst über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes der Gesellschaft gemachten Mittheilungen habe ich kaum nöthig zu bemerken, daß alle die eben angeführten Reactionen des Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auch diejenigen von HO_2 oder eines aus letzterem und der wässerigen Aetherlösung bereiteten Gemisches sind, weshalb ich mich auch zu der Annahme berechtigt glaube, daß, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so ebenfalls bei derjenigen des Aethers in merklichen Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde und somit Θ zum Vorschein komme.

Es fragt sich nun, ob bei der letzterwähnten Verbrennung auch ozonisirter Sauerstoff oder Θ auftrete, sey es im freien oder gebundenen Zustande. In Bezug auf diese Frage will ich zunächst bemerken, daß Streifen ungeleimten Papieres, erst mit frischer Guajakinctur getränkt und dann

nabezu getrocknet, beim Einführen in das Gefäß, in welchem eben die langsame Verbrennung des Aetherdampfes mittelst der erhitzten Platinspirale bewerkstelligt ward, sich bläuen, wie so beschaffene Streifen auch in ozonisirtem Sauerstoff die gleiche Färbung annehmen, während das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein diese Wirkung durchaus nicht hervorzubringen vermag.

Aus meinen früheren Versuchen ist ferner bekannt, dafs feuchtes Jodkaliumstärkepapier sofort aufs Tiefste sich bläut beim Einführen in den Raum, wo durch erwärmtes Platin die langsame Verbrennung des Aethers eingeleitet wird, gerade so wie dies geschieht, wenn man den durch Phosphor oder auf elektrolytischem Wege ozonisirten Sauerstoff auf das erwähnte Reagenspapier einwirken läßt, wogegen das Wasserstoffsuperoxyd keineswegs plötzlich, sondern nur nach und nach diese Bläuung verursacht.

Diese beiden Reactionen deuten zwar schon bestimmt genug darauf hin, dafs sie von ozonisirtem Sauerstoff herühren, lassen aber noch unentschieden, ob dieses Θ frei oder an irgend einer Materie gebunden sey, weil ja bekanntlich auch die Ozonide, z. B. Bleisuperoxyd u. s. w., die beiden erwähnten Reactionen eben so gut als der freie ozonisirte Sauerstoff hervorbringen können.

Bekanntlich ist die Nase ein äußerst empfindliches Reagens auf freies Θ , denn es läßt sich nach meinen Beobachtungen das Ozon an seinem so ganz eigenthümlichen Geruch noch deutlich erkennen, wenn davon auch nur ein Halbmilliontel in einem geruchlosen Gas, wie z. B. gewöhnlichem Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. enthalten ist. Nun an dem Erzeugniß der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes läßt sich auch nicht entfernt der Ozongeruch wahrnehmen, wohl aber tritt bei diesem Vorgang eine Materie auf, welche widrig stechend riecht, wie sie auch die Augen zum Thränenerguß reizt.

Schon vor geraumer Zeit machte ich der Gesellschaft die Mittheilung, dafs das Elayl (ölbildende Gas) und ozonisirter Sauerstoff bei ihrem Zusammentreffen sofort sich

verbinden und im Augenblicke ihrer Vereinigung eine Substanz entstehe, welche gerade so riecht und die Augen beist, wie diejenige, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes gebildet wird. Diese und noch andere Thatsachen, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll, wie auch die chemische Zusammensetzung des Aethers selbst, ließen mich vermuthen, daß der im Augenblicke der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende ozonisirte Sauerstoff an Elayl gebunden sey. Um mir hierüber möglichste Gewißheit zu verschaffen, liefs ich ölbildendes Gas in einen dreissig Liter großen Ballon treten, dessen Luftgehalt vorher mittelst Phosphors so stark ozonisirt worden war, daß ein in das Gefäß gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich schwarzblau sich färbte. Selbstverständlich wurde vor Einführung des Elayles der Phosphor nebst der sauren Flüssigkeit aus dem Gefäß entfernt und dasselbe zum Behufe der Beseitigung jeder Spur von phosphorichter Säure mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgespült.

Das aus der Vereinigung des ozonisirten Sauerstoffes mit Elayl entspringende Erzeugniß, welches im Augenblicke seiner Bildung als ein bläulich-weißer Qualm im Ballon erscheint, stechend riecht, die Augen zu Thränen zwingt, Jodkaliumkleister rasch bläut, auch die mit frischer Guajakinctur getränkten und halbtrockenen Papierstreifen noch merklich blau färbt, liefs ich durch etwa funfzig in den Ballon gegossene Gramme Wasser aufnehmen, was leicht und ziemlich rasch erfolgt.

Die so erhaltene Flüssigkeit, im frichesten Zustande angewendet, röthet schon deutlich das Lakmuspapier und besitzt überdies das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, wie auch der Guajakinctur diese Färbung in mäßigem Grade zu ertheilen. Diese Eigenschaft geht jedoch von selbst ziemlich bald verloren, wie daraus erhellt, daß nach Verfluß nur weniger Stunden die Flüssigkeit besagte Reactionen nicht mehr hervorbringt, während dagegen einstweilen ihr

Gehalt an Säure sich merklich vermehrt hat. Die rasche Veränderung unserer Flüssigkeit hat früheren Mittheilungen gemäß ihren Grund darin, daß sich das in Wasser gelöste Ozonelayl ziemlich schnell in Ameisensäure verwandelt.

Weiter oben sind die für das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen angeführt worden, welche das ganz frisch vom Wasser aufgenommene Erzeugniß der langsamen Verbrennung des Aethers verursacht, und jetzt will ich auch diejenigen Wirkungen des gleichen Erzeugnisses angeben, welche es gerade so hervorbringt, wie dieß das frisch in Wasser gelöste Ozonelayl thut. Besagtes Erzeugniß hat nämlich unmittelbar nach seiner Bildung die Eigenschaft, das Lakmuspapier merklich stark zu röthen und für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, verliert dieselbe jedoch ebenfalls schon im Laufe weniger Stunden unter merklicher Vermehrung seines Säuregehaltes, welchem letzteren alle Eigenschaften der Ameisensäure zukommen. Allerdings vermag selbst das frischeste Erzeugniß der langsamen Verbrennung des Aethers für sich allein die Guajaktinctur nicht zu bläuen, aber auch die frische wässrige Lösung des ozonisirten Elayles, welche erwähntermassen eine solche Reaction verursacht, bringt dieselbe nicht hervor, falls ihr vorher einiges HO_2 zugefügt worden, so daß also die Wirkungslosigkeit des frischen Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auf die Guajaktinctur nicht beweist, daß in demselben kein ozonisirtes Elayl vorhanden sey.

Aus diesen Thatsachen erhellt, daß das frische Erzeugniß der langsamen Verbrennung des Aethers die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes und Elaylozonides in sich vereinigt, d. h. die charakteristischen Reactionen des Einen und des Andern hervorbringt oder wie ein Gemisch beider sich verhält; es wird daher wohl gestattet seyn, hieraus den Schlufs zu ziehen, daß diese Verbindungen auch wirklich in der besagten Flüssigkeit vorhanden seyen, daß folglich bei der langsamen Verbrennung des Aethers die beiden thätigen Sauerstoffarten gleichzeitig auftreten

und somit auch unter diesen Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Die chemische Zusammensetzung des Aethers ist bekanntlich so, daß man ihn eben so gut für ein Elaylhydrat als für Aethyloxyd ansehen kann, und wird, wie ich dieß annehme, bei der langsamen Verbrennung desselben wirklich Wasserstoffsuperoxyd und ein Elaylozonid gebildet, so denke ich mir, daß dieß in folgender Weise geschehen könnte. Unter dem gedoppelten Einflusse des erwärmten Platins und Aetherdampfes wird der anwesende neutrale Sauerstoff in merklicher Menge chemisch polarisirt, das in Folge hievon auftretende Θ verbindet sich sofort mit dem HO des Aethers zu Wasserstoffsuperoxyd, während das gleichzeitig zum Vorschein kommende Θ (wenigstens zum Theil) mit dem Elayl desselben Aethers zusammentritt, um Elaylozonid zu bilden, welche beiden Verbindungen vom vorhandenen Wasser leicht aufgenommen werden. Da nach obigen Angaben das Elaylozonid ziemlich rasch in Ameisensäure sich verwandelt, so ist wohl diese in dem Erzeugniß der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende Säure erst aus jener Verbindung entstanden und nicht als ein unmittelbares Verbrennungsproduct anzusehen.

Mit Voranstehendem soll jedoch durchaus nicht die Behauptung ausgesprochen seyn, daß bei besagter Verbrennung keine anderen als die bezeichneten Vorgänge stattfinden und dabei einzig nur Wasserstoffsuperoxyd und ozonisirtes Elayl als ursprüngliche Verbrennungserzeugnisse auftreten. Die Chemiker haben sich schon vielfach mit den Materien beschäftigt, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommen und als solche außer Ameisensäure auch Aldehyd nebst Essigsäure angegeben; mehr aber als nur wahrscheinlich für mich ist, daß dabei, sey es in ursprünglicher oder abgeleiteter Weise, noch andere Substanzen gebildet werden, welche bis jetzt den Chemikern entgangen sind und über deren Zusammensetzung wir daher dermalen noch nichts wissen. Es dürfte in der That kaum ein anderes chemisches Phänomen geben, wel-

ches so verwickelt wäre, wie dasjenige der besagten Verbrennung, weshalb es auch sicherlich noch lange anstehen wird, bis die Chemiker diesen Knäuel gleichzeitig stattfindender und durch einander laufender Vorgänge entwirrt haben werden.

Die Hauptschwierigkeit, über die ursprünglichen Erzeugnisse dieser Verbrennung ins Klare zu kommen, liegt in dem Umstande, daß neben einander und gleichzeitig Materien entstehen, welche unmittelbar nach ihrer Erzeugung chemisch verändernd auf einander einwirken, so daß das Untersuchungsmaterial Einem unter der Hand sich verwandelt, d. h. in denselben Verbindungen entstehen, die ursprünglich nicht vorhanden waren, und andere verschwinden, welche im Augenblicke der Verbrennung gebildet wurden.

Wie lückenhaft nun aber auch dermalen noch unsere Einsicht in diese verwickelten Vorgänge seyn mag, so viel, denke ich, wissen wir davon doch jetzt schon mit genügender Sicherheit, daß bei der langsamen Verbrennung des Aethers Wasserstoffsuperoxyd sich bilde oder Θ auftrete und gleichzeitig eine andere Materie zum Vorschein komme, welche kaum daran zweifeln läßt, daß sie Θ enthalte. Darf dies aber als Thatsache angesehen werden, so wäre damit auch die Richtigkeit meiner Annahme bewiesen, daß wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Wenn ich auch die thatsächlichen Gründe, welche oben angegeben worden sind, um das Stattfinden einer solchen Polarisation darzuthun, als triftig genug betrachte, so muß ich doch noch einiger weitem Thatsachen erwähnen, die zu Gunsten dieser Annahme sprechen und welche schon an und für sich interessant sind.

- 1) Schüttelt man reinsten in Wasser gelösten Aether mit ozonisirtem Sauerstoff zusammen, so verschwindet dieser ziemlich rasch, und hat man in dieser Weise eine gehörige Menge von Θ durch die Aetherlösung aufnehmen lassen, so reagirt die Flüssigkeit sauer,

ohne daß in ihr auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd entdeckt werden könnte.

- 2) Schüttelt man mit Wasserstoffsuperoxyd reinsten Aether lebhaft zusammen, so zeigt derselbe, nachdem er sich von HO_2 wieder abgeschieden, die Eigenschaft, beim Schütteln mit einiger Chromsäurelösung auf das Tiefste sich zu bläuen, welche Thatsache beweist, daß der Aether unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd aufnimmt. Ich finde nun, daß ein solcher HO_2 -haltiger Aether selbst im Laufe von Monaten keine merkliche Veränderung erleidet, d. h. immer gleich stark durch Chromsäurelösung sich bläuen läßt und nicht die geringste saure Reaction zeigt, woraus erhellt, daß das Θ des Wasserstoffsuperoxydes gegen den Aether gleichgültig sich verhält und daher in dieser Beziehung sehr stark von Θ abweicht.
- 3) Reinsten Aether, entweder mit reinem gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff in einer Glasflasche unter Lichteinfluß längere Zeit in Berührung gelassen, reagirt sauer, was längst bekannt ist; derselbe erlangt aber auch, und diese Thatsache ist neu, die Eigenschaft, beim Schütteln mit Chromsäurelösung sich zu bläuen, und zwar um so tiefer, je stärker seine saure Reaction. Ich besitze einen Aether, welcher jetzt etwa ein Jahr lang unter den erwähnten Umständen sich befindet, und derselbe röthet nun nicht nur das Lakmuspapier ziemlich stark, sondern bläut sich auch beim Schütteln mit Chromsäurelösung auf das Allertiefste lasurblau, wie er überhaupt alle die oben erwähnten, das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden, Wirkungen hervorbringt, z. B. für sich allein die Guajakinctur nicht bläut, dieß aber bei Zusatz von Blutkörperchen- oder verdünnter Eisenvitriollösung thut u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, daß unter Lichteinfluß der neutrale Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur mit Aether Wasserstoffsuperoxyd bildet und gleichzeitig auch Ameisensäure erzeugt, und zwar so, daß mit der Menge von HO_2 auch diejenige der Säure sich mehrt. Insofern wir nun obigen Angaben und Erörterungen gemäß die Bildung dieser Säure auf Rechnung des ozonisirten Sauerstoffes zu schreiben berechtigt sind, wie diejenige der phosphorichten Säure, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, dürfen wir annehmen, daß auch bei der erwähnten Einwirkung des neutralen Sauerstoffes auf Aether dieses Element eine chemische Polarisation erleide in eben der Weise, nach welcher der gleiche Vorgang bei der durch erwärmtes Platin verhältnißmäßig schnell bewerkstelligten langsamen Verbrennung des Aethers stattfindet.

Ein gleich beschaffener Aether läßt sich daher in wenigen Sekunden und zwar auf folgende Weise erhalten. Man bringe etwa zehn Gramme Aethers, der, mit Chromsäurelösung geschüttelt, sich nicht im Mindesten bläut, in eine lufthaltige Flasche von mäßiger Gröfse, führe in dieselbe eine nicht bis zum Glühen erhitzte Platinspirale ein und schüttle hierauf die Flüssigkeit mit dem Luftgehalte des Gefäßes zusammen, und dieser Aether wird sich beim Schütteln mit Chromsäurelösung schon tief bläuen, wie er auch das Lakmuspapier merklich stark röthet u. s. w.

III. Ueber die bei der Wasserelektrolyse stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es sind jetzt gerade zwanzig Jahre, seit von mir die Thatsache ermittelt wurde, daß bei der Elektrolyse des Wassers neben gewöhnlichem Sauerstoff auch ozonisirter an der positiven Elektrode entbunden werde, welche Entdeckung mich bestimmte, seither beinahe alle meine freie Zeit dem Studium des Sauerstoffes zu widmen.

Die neuern Ergebnisse meiner Untersuchungen über die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände dieses Körpers, namentlich aber die in den vorhergehenden Abschnitten besprochene Thatsache, daß bei der langsamen Verbrennung

des Phosphors und Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, d. h. $\oplus$ und $\ominus$ gleichzeitig auftreten, haben aufs Neue meine Aufmerksamkeit den Vorgängen zugewendet, welche bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode stattfinden, und es ist mir gelungen, bei diesen Untersuchungen einige Thatsachen aufzufinden, von denen ich glaube, daß sie neu und der Mittheilung werth seyen.

Schon während meinen ersten Arbeiten über diesen Gegenstand hatte ich Gelegenheit zu bemerken, daß bei Anwendung selbst starker Ströme der durch sie elektrolytisch entbundene Sauerstoff jeweilen völlig ozonfrei war, d. h. den Jodkaliumkleister auch nicht im Mindesten bläute, und mit de la Rive fand ich, daß bei einem kräftigen Strome eine niedrige Temperatur des zu elektrolysirenden Wassers und die Anwendung kleiner positiver Platinelektroden die Ozoneerzeugung wesentlich begünstigen, eine Beobachtung, die später auch Hr. Meidinger gemacht hat. Dieser Gelehrte veröffentlichte 1853 in den Liebig'schen Annalen eine Abhandlung, in welcher er die interessante Thatsache mittheilte, daß das die positive Elektrode umgebende Wasser, durch welches einige Zeit der Strom einer Saule gegangen, nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd enthalte, dieß aber nur dann der Fall sey, wenn gleichzeitig auch eine Entbindung von ozonisirtem Sauerstoff stattfinde, und ich will hier gleich beifügen, daß die Ergebnisse meiner zahlreichen über diesen Gegenstand in neuester Zeit angestellten Untersuchungen nicht im Mindesten zweifeln lassen, daß bei der Wasserelektrolyse neben $\ominus$ auch $\oplus$ an der positiven Elektrode auftrete, wie dieß aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird.

Waren die Umstände so beschaffen, daß während der Wasserelektrolyse nur gewöhnlicher und durchaus kein ozonisirter Sauerstoff sich entband, so konnte ich in dem die positive Elektrode umgebenden Wasser auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd mittelst der oben erwähnten so äußerst empfindlichen Reagentien entdecken, selbst dann nicht, nachdem sechs Stunden lang der kräftige

Strom einer aus acht Grove'schen Elementen bestehenden Säule durch die gesäuerte elektrolytische Flüssigkeit gegangen war, während bei veränderten Umständen, unter welchen eine starke Ozonentwicklung stattfand, in dem besagten Wasser schon nach einigen Minuten die Anwesenheit von HO auf das Augenfälligste sich nachweisen liess.

Bekanntlich wird nach meinen neueren Beobachtungen die durch NO_5 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt in Folge der gegenseitigen Katalyse dieser Sauerstoffverbindungen, weshalb ich auch die genannte Salzlösung als Reagens auf das bei der Wasserelektrolyse entstehende Wasserstoffsuperoxyd benutze und dabei in folgender Weise verfare.

Es wird eine kurze, unten und oben offene, an einem Ende mit Blase verbundene Glasröhre mit NO_5 -haltigem Wasser gefüllt, diese Flüssigkeit mittelst Kalipermanganatlösung deutlich roth gefärbt, die Röhre in ein mit gesäuertem Wasser gefülltes und von Eis und Kochsalz umgebenes kleines Becherglas gestellt, in letzteres die negative, in die Glasröhre die aus einem Platindraht bestehende positive Elektrode eingeführt. Um zu sehen, ob sich an Dieser Ozon entbinde, halte ich über das sich entbindende Sauerstoffgas einen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres, welches mehr oder weniger stark und rasch sich bläuen wird, je nach der Menge des sich entbindenden ozonisirten Sauerstoffes. Bleibt das Papier bei längerem Verweilen über der positiven Elektrode ungefärbt, so gilt dieß selbstverständlich als Beweis, dafs bei der Wasserelektrolyse kein Ozon auftrete.

Findet eine merklich starke Ozonentwicklung statt, so wird das durch Kalipermanganat geröthete NO_5 -haltige Wasser schon nach wenigen Minuten farblos erscheinen, falls nämlich die Menge der angewendeten Flüssigkeit nicht grofs und diese nur mäfsig stark gefärbt ist. Bei spärlicherer Ozonentbindung entfärbt sich auch die Flüssigkeit langsamer, und kommt gar kein Ozon zum Vorschein, so behält sie ihre ursprünglich rothe Färbung bei.

Aus der unter den erwähnten Umständen eintretenden Entfärbung der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit erhellt somit, daß die dort vorhandene Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, welche Desoxydation nur durch Wasserstoffsuperoxyd oder eigentlich durch Θ bewerkstelligt werden kann, indem sich dasselbe mit dem O der Metallsäure zu unthätigem und deshalb frei werdendem Sauerstoff ausgleicht.

NO_3 -haltige gelöste Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd setzen sich nach meinen Erfahrungen in Chromoxydnitrat, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff um; bildet sich nun an der positiven Elektrode HO_2 oder tritt überhaupt an derselben Θ auf, so muß auch die dem salpetersäurehaltigen Wasser beigemischte Chromsäure zu Chromoxyd reducirt werden, und meine Versuche haben gezeigt, daß dies in Wirklichkeit geschieht.

Färbt man NO_3 -haltiges Wasser, anstatt durch Kalipermanganat roth, mittelst Chromsäure schwach gelb, und verfährt wie oben angegeben worden, so verschwindet diese Färbung nach und nach, rascher oder langsamer, je nachdem bei der Wasserelektrolyse mehr oder weniger Ozon sich entwickelt, und wird die Chromsäure zu Oxyd reducirt, welches mit der vorhandenen Salpetersäure ein Nitrat bildet.

Kommt bei der Elektrolyse kein Ozon zum Vorschein, so wird auch die Chromsäure nicht desoxydirt, was man daran sieht, daß die Flüssigkeit ihre gelbe Färbung beibehält, wie lange auch der Strom durch dieselbe gehen mag. Es verdient jedoch bemerkt zu werden, daß unter sonst gleichen Umständen CrO_3 weniger leicht reducirbar ist als Mn_2O_7 .

Aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxysalzlösung fällt nach meinen Erfahrungen das Wasserstoffsuperoxyd Berlinerblau, weil unter diesen Umständen das Eisenoxysalz durch das Θ von HO_2 zu Oxydoxydsalz reducirt wird. Aus demselben Grunde, weshalb die Uebermangansäure oder Chromsäure ihre Färbung an der

positiven Elektrode verliert, müßte sich an Dieser die Lösung des erwähnten Salzgemisches bläuen, und die Erfahrung lehrt, daß dies geschieht. Wendet man ein Gemisch an, aus den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze erhalten, d. h. ein solches, welches nur mäßig stark gebräunt ist, so braucht dasselbe nicht lange die positive Elektrode zu umgeben, damit es erst grün, dann blau werde, und kaum brauche ich ausdrücklich zu erwähnen, daß diese Reaction um so schneller eintritt, je reichlicher sich an der positiven Elektrode Ozon entbindet, und daß sie gar nicht stattfindet, falls kein Θ zum Vorschein kommt. Für diejenigen, welche diese Versuche wiederholen wollen, bemerke ich, daß ich die eben beschriebenen Reductionswirkungen nur dann in augenfälliger Weise erhielt, wenn das Gefäß, in welchem die Wasserelektrolyse stattfand, mit einer Kältemischung umgeben war.

Da im günstigsten Falle das bei der Wasserelektrolyse entbundene Ozon nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gleichzeitig entwickelten gewöhnlichen Sauerstoffgases ausmacht, und nach meinen eigenen und Hrn. Meidingers Beobachtungen die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes von derjenigen des gleichzeitig auftretenden Ozones abhängig ist, so können selbstverständlich bei der Wasserelektrolyse immer nur kleine Mengen von HO_2 entstehen, weshalb man sich nicht verwundern darf, daß auch nur kleine Quantitäten von Uebermangansäure u. s. w. an der positiven Elektrode reducirt werden. Es springt jedoch in die Augen, daß das Bedeutsame dieser Vorgänge viel weniger in ihrem Maafs, als in ihrer Ungewöhnlichkeit, mehr im Quale als im Quantum liegt; denn was kann in der That außerordentlicher und auffallender seyn, als die Thatsache, daß an der positiven Elektrode Reductionerscheinungen stattfinden und an ihr die gleichen Sauerstoffverbindungen gerade so wie an der negativen dexoxydirt werden können. An letzterer wandelt sich NO_3 - oder SO_3 -haltige Uebermangansäure- oder Chromsäurelösung in Manganoxydul- oder Chromoxydnitrat u. s. w. um, und

wird aus einem Gemisch von Kaliumeiseneyanid- und Eisenoxydsalzlösung Berlinerblau niedergeschlagen, was sich aus der reducirenden Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes leicht genug erklären läßt. Sicherlich müßten uns die in Rede stehenden Thatsachen völlig unbegreiflich erscheinen, würden uns die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände des Sauerstoffes noch unbekannt seyn, und wüßten wir deshalb auch nicht, daß die Desoxydation gewisser Sauerstoffverbindungen durch Sauerstoff eben so gut, ja noch leichter als durch Wasserstoff bewerkstelligt werden kann.

Wenn es nun wohl kaum einem Zweifel mehr unterliegen kann, daß bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode Wasserstoffsuperoxyd $= \text{HO} + \oplus$ entsteht und es eine eben so festgestellte Thatsache ist, daß bei derselben Elektrolyse gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd ozonisirter Sauerstoff $= \ominus$ auftritt, so darf es jetzt, glaube ich, als ein Erfahrungssatz ausgesprochen werden, daß wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors und Aethers, so auch bei der Wasserelektrolyse die gegensätzlich thätigen Sauerstoffarten $\oplus$ und $\ominus$ gleichzeitig zum Vorschein kommen. Und da dieselben nur aus dem Sauerstoffe des Wassers ihren Ursprung nehmen können, dieser Sauerstoff aber, wie aus der indifferenten Natur besagter Flüssigkeit zur Genüge erhellt, im unthätigen oder O-Zustande sich befindet, so muß der Volta'sche Strom auf dieses gebundene O den gleichen chemisch polarisirenden Einfluß ausüben, welchen der Phosphor oder Aether gegen das freie O äußert, und es dürfte gerade dieser Vorgang der chemischen Polarisation die nächste Ursache der elektrolytischen Zersetzung des Wassers seyn, weil weder $\oplus$ noch O, sondern nur O mit H denjenigen Körper constituit, welchen wir Wasser nennen, eine Vermuthung, die ich übrigens schon vor einigen Jahren in Poggendorff's Annalen angedeutet habe.

Warum aber, läßt sich mit Recht fragen, tritt bei der Wasserelektrolyse nur eine so kleine Menge von $\oplus$ (in

HO_2) und Θ (als Ozon) auf; warum kommt bisweilen unter sonst anscheinend gleichen Umständen Keins von Beiden zum Vorschein und entbindet sich nur O ?

Da erfahrungsgemäß schon das gebundene Θ mit gleich beunständetem Θ zu O sich auszugleichen vermag, so darf man wohl annehmen, daß freies Θ mit freiem Θ noch leichter zu O sich neutralisire. Tritt nun nach meiner Annahme im Augenblicke der Elektrolyse des Wassers der Sauerstoff dieses Elektrolyten als Θ und Θ neben einander an der positiven Elektrode auf, so vermögen sich dieselben dem größern Theile nach auch sofort wieder zu O auszugleichen und entgeht nur ein kleiner Theil von Θ der Neutralisation, als Ozon mit dem neutralisirten Sauerstoff gasförmig sich ausscheidend, während der acquirante freie Rest von Θ eine Verbindung mit HO eingeht und damit das Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches in der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit angetroffen wird. Je nach der Beschaffenheit der positiven Elektrode können die Umstände auch so seyn, daß alles bei der Wasserelektrolyse auftretende Θ und Θ sofort wieder zu O sich ausgleicht, in welchem Falle dann weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen kann, was geschieht, wenn der elektrolysirende Strom schwach ist und die positive Elektrode eine verhältnißmäßig große Oberfläche darbietet.

Dieser Annahme gemäß wäre somit der gewöhnliche, bei der Volta'schen Zersetzung des Wassers entbundene Sauerstoff ein sekundärer Ausscheidling, d. h. nicht mehr so beschaffen, wie er es im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff war, und hätte man den gleichzeitig auftretenden ozonisirten Sauerstoff und das Θ des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes gleichsam als die noch überlebenden Zeugen der bei der Elektrolyse stattgefundenen chemischen Polarisirung des im Wasser enthaltenen neutralen Sauerstoffes anzusehen.

Schließlich will ich noch einige Worte sagen über die von Hrn. Baumert gemachte und hieher gehörige interes-

sante Beobachtung, welcher gemäß die Anwesenheit von Chromsäure in dem elektrolytischen Wasser eine reichlichere Entbindung von Ozon verursacht, und ich selbst kann beifügen, daß Kalpermanganat oder Uebermangansäure eine gleiche und, wie mir scheint, noch stärkere Wirkung hervorbringt. Der Grund dieser sonderbaren Thatsache läßt sich jetzt, wie ich glaube, unschwer einsehen, nachdem wir wissen, daß bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode $\oplus$ und $\ominus$ gleichzeitig auftreten und wir Grund haben anzunehmen, daß bei ihrer Ausgleichung O entstehe, ob dieselben im gebundenen oder freien Zustande sich befinden.

Was die Chromsäure betrifft, so haben meine Versuche gezeigt, daß sie schon für sich allein das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermag und bei Anwesenheit von NO_3 u. s. w. selbst zu Oxyd dadurch reducirt wird, daß das $\ominus$ dieser Säure mit dem $\oplus$ von HO_2 zu frei werdendem O sich ausgleicht. Findet sich nun Chromsäure dem zu elektrolysirenden Wasser beigemischt, so wird sie auch auf die eine oder die andere Weise das an der positiven Elektrode auftretende Wasserstoffsuperoxyd zerstören, d. h. das $\ominus$ dieser Verbindung in O überführen müssen; man sieht aber leicht ein, daß in eben dem Maasse, in welchem das bei der Wasserelektrolyse zum Vorschein kommende $\oplus$ verhindert wird, mit dem gleichzeitig an der positiven Elektrode erscheinenden $\ominus$ sich auszugleichen, auch die Menge des frei auftretenden ozonisirten Sauerstoffes sich vermehren muß, so daß, wenn es möglich wäre, das elektrolytisch aus dem Wasser geschiedene $\oplus$ gänzlich entweder mit dem $\ominus$ eines dieser Flüssigkeit beigefügten Ozonides sofort zu neutralisiren oder auf irgend eine andere Weise in O überzuführen, aller ursprünglich bei der Wasserelektrolyse entstandene ozonisirte Sauerstoff an der positiven Elektrode entbunden würde. Eine solche vollständige Neutralisation des besagten $\oplus$ hat aber bis jetzt noch nicht bewerkstelligt werden können und wir dürften dieselbe auch schwerlich

je zu Stande bringen: wohl aber läßt sich mittelst Chromsäure einiges Θ der Neutralisation mit dem gleichzeitig elektrolytisch ausgeschiedenen Θ entziehen und eben dadurch mittelbar die Menge des bei der Wasserelektrolyse entstehenden Ozons vermehren.

Nach voranstehender Auseinandersetzung ist es kaum mehr nöthig zu sagen, wie nach meiner Ansicht auch die Uebermangansäure bei der Wasserelektrolyse begünstigend auf die Ozonentwicklung einwirke. Das Θ dieser Metallsäure gleicht sich noch viel leichter und rascher als das Θ der Chromsäure mit dem Θ von HO_2 zu O aus, wie daraus erhellt, daß selbst die an Kali gebundene Uebermangansäure ohne Mithülfe von NO_3 u. s. w. durch HO_2 unter lebhafter Entbindung von O zu Manganoxyd reducirt wird. Man darf sich deshalb auch nicht verwundern, daß unter sonst gleichen Umständen aus dem übermangansäurehaltigen Wasser bei seiner Elektrolyse Ozon noch reichlicher als aus solchem Wasser sich entbindet, welchem Chromsäure beigemischt ist.

X. *Ueber elektrische Wellenbewegung;* *von W. Feddersen.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser, aus d. Berichten d. math.-phys. Classe d.
K. Sächs. Gesellschaft d. Wiss. 1859.)

Die ersten Hauptresultate einer Experimentaluntersuchung, wie ich dieselben der königl. Gesellschaft der Wissenschaften vorzulegen die Ehre habe, beziehen sich auf die Art der Elektricitätsbewegung in nicht auf sich selbst zurückkehrenden Leitern von geringerem Widerstande. Wenn Theorie und Erfahrung im Gange der Wissenschaft immer abwechselnd einander vorauszuweichen pflegen, so muß man sagen, daß auf dem hier berührten Gebiete die Theorie