VII. Ueber Ozon-Sauerstoff.

Von
Prof. **Osann.**

Aus Gründen, die am Schlusse dieser Mittheilung entwickelt werden sollen, ziehe ich die Benennung Ozon-Sauerstoff dem Namen Ozon vor. — Es war mir bemerkenswerth, einiges über die Reaction dieses Stoffes in der atmosphärischen Luft zu ermitteln. Zu dem Ende wurden Papiere, bestrichen mit Jodkaliumstärke, in meinem Wohnzimmer, in einer nicht bewohnten Stube und im Freien, in meinem am Hause gelegenen Garten aufgehängt. Schon nach zwölf Stunden war eine Reaction an dem im Garten aufgehängten Papier bemerklich, dagegen konnte ich selbst nach vier Tagen an dem in den Zimmern aufgehängten sicher keine Reaction bemerken. Nur an dem Papier, welches in dem nicht bewohnten Zimmer aufgehängt war, schien sich nach angegebener Zeit etwas bemerkbar zu machen, was vielleicht für eine Reaction angenommen werden konnte, jedoch nicht unzweifelhaft. Nachdem diess fest stand, stellte ich nur Beobachtungen im Freien an. Es wurden nun regelmässig den Abend Papiere aufgehängt und am Morgen. Nachdem eine Zeitlang beobachtet worden war, stellte sich das Ergebniss heraus, dass an den Papieren, welche am Abend aufgehängt worden waren, durchgängig am andern Morgen eine Reaction wahrgenommen wurde. Hingegen war diess nicht immer mit denen der Fall, welche den Tag über der Einwirkung der Luft ausgesetzt worden waren. Im Allgemeinen zeigte sich ein bedeckter Himmel günstiger für diese Reaction als ein unbedeckter. Es glückte mir eine Thatsache aufzufinden, durch welche diese Beobachtungen eine bestimmtere Gestalt erhielten. Ich hatte am Abend des ersten Pfingstfeiertages vorigen Jahres Reactionspapiere aufgehängt. Als ich sie am andern Morgen früh halb sieben Uhr betrachtete, fand ich eine schöne Reaction an ihnen. Es war ein starker Nebel in der Luft, ein Umstand, der in mir den Gedanken hervorrief, es könne der Nebel günstig auf diese Reaction eingewirkt haben. Ich hing daher sogleich ein neues Reactionspapier auf und bemerkte auch wirklich eine Reaction, als um halb

10 Uhr der Nebel sich verzog. Es führte mich diess weiter zu versuchen, ob nicht auch in der Nacht zur Zeit der niedrigsten Temperatur, wo die Feuchtigkeit sich niederschlägt, das Maximum der Ozon-Reaction statt fände. Um diess zu ermitteln, wurde den Abend ein Reactionspapier aufgehängt und eine Stunde vor Sonnenaufgang ein zweites daneben. Als ich um halb sieben Uhr beide betrachtete fand ich das später aufgehängte fast ebenso geschwärzt, als das, was den Abend vorher aufgehängt worden war. Dieser Versuch wurde mit gleichem Erfolge wiederholt. Es kann demnach die Thatsache als begründet angenommen werden, dass die Hauptreaction der Luft auf Jodkaliumstärke in der Zeit der Niederschlagung der Feuchtigkeit oder der niedrigsten Temperatur zur Nachtzeit stattfindet. Aber womit lässt sich diese Beobachtung in Zusammenhang bringen? In dieser Beziehung ist mir neuerdings in den Notizen von Froriep eine Beobachtung vom Engländer Philipps in die Hände gekommen, welche eine Erklärung abzugeben scheint. Derselbe, der sich neuerdings viel mit Bestimmungen über Luftpolarität abgegeben hat, beobachtete, dass das Maximum der Luftpolarität in derselben Zeit eintritt, in welcher ich das der Ozon-Reaction beobachtete. Da nun Sauerstoffgas und Electricität als Factoren der Erzeugung des Ozon-Sauerstoffes zu betrachten sind, so scheint hierin der Grund für das Maximum der Ozon-Reaction um angegebene Zeit gefunden zu sein.

Ich gehe nun noch zu einigen chemischen Versuchen über den Ozon-Sauerstoff über. Als Schönbein vor mehreren Jahren mich hier besuchte, theilte er mir sein Verfahren mit, durch Phosphor Ozon in der atmosphärischen Luft zu erzeugen. Ich machte damals den Vorschlag zu versuchen, ob nicht eine weingeistige Guajaklösung durch Ozon gebläut werde. Wir stellten den Versuch gemeinschaftlich an und er entsprach unserer Erwartung. Seit dieser Zeit ist sowohl von Schönbein als von mir diese Flüssigkeit als Reagens auf Ozon gebraucht worden. Schönbein hat nun die bemerkenswerthe Thatsache aufgefunden, dass Hyperoxyde diese Flüssigkeit bläuen, wenn sie damit geschüttelt werden. Er zog hieraus den Schluss, dass das zweite Atom Sauerstoff in ihnen in einem ozonisirten Zustande sich befinden möchte. Dieser Ausdruck bezeichnet dasselbe, was ich mit der Benennung Ozon-Sauerstoff bezeichnen will. — Die Ver-

suche von Schönbein sind von mir mit rein dargestellten Hyperoxyden wiederholt worden. Ich gelangte hierbei zu denselben Ergebnissen. Sie wurden jedoch von mir erweitert. Ist wirklich das zweite Atom Sauerstoff in den Hyperoxyden Ozon-Sauerstoff, so muss, wenn aus der Menge Sauerstoff, welche das Oxyd zum Hyperoxyd macht, das Atomgewicht berechnet wird, diess nicht das gewöhnliche des Sauerstoffs, 8, sondern, wie sich aus meinen früheren Versuchen ergibt, 6 oder eine dieser nahe kommende Zahl sein. Diess konnte nun durch eine Analyse des Bleihyperoxyds ermittelt werden. Ich habe diese Analyse, wie die Bd. 50. 209 d. Journ. beschrieben, mit Berücksichtigung der quantitativen Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit angestellt. Da das dort angegebene Verfahren neu und von allgemeinem Interesse für die analytische Chemie ist, so will ich hier eine Abbildung und Beschreibung der Apparate hierzu einschalten.

In der beigegebenen Abbildung ist links eine Glasflasche, welche zur Hälfte mit Stücken geschmolzener Pottasche angefüllt ist. Durch den Stöpsel derselben gehen zwei Glasröhren. Die eine mündet unter der Pottasche und ist ausser der Flasche rechtwinklich gebogen. Ihr anderes Ende geht in die mit einem Hahne versehene messingene Röhre einer kleinen Handluftpumpe. Die andere Röhre mündet unterhalb des Korks in die Flasche und hat an ihrem ausserhalb befindlichen Ende einen Hahn, um Luft zulassen zu können.

An der anderen Seite der Luftpumpe ist an einer messingenen Seitenröhre, welche ebenfalls mit einem Hahne versehen ist, eine Blase angeschraubt. Die Blase, deren Oeffnung mit einem Hahne versehen ist, wird, nachdem sie ausgedrückt worden, angeschraubt und durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Hähne wird die Luft aus der Flasche, welche darin durch die Pottasche ausgetrocknet worden ist, in die Blase getrieben. Nachdem die Blase mit ausgetrockneter Luft angefüllt worden ist, wird sie an die Chlorcalciumröhre des zweiten Apparats, welcher zu dieser Operation nöthig ist, angeschraubt.

Die Figur stellt den Apparat dar; ich muss jedoch bemerken, dass die Zeichnung denselben etwas zu gedrängt wieder giebt, man muss sich daher die in horizontaler Richtung befindlichen Theile etwas verlängert denken. Links ist die

Chlorcalciumröhre, welche 2' lang und 1'' im Durchmesser ist.

Am andern Ende befindet sich eine messingene Fassung, an welcher obige Blase angeschraubt werden kann. Die horizontale Glasröhre über der Lampe enthält die Substanz, deren hygroskopische Feuchtigkeit bestimmt werden soll. Die Vorrichtung am rechten Ende, der Feuchtigkeitsmesser, enthält syropsdicke Phosphorsäure, die beiden Mündungen der in dem Gläschen befindlichen Glasröhren sind für gewöhnlich mit Kautschukstöpseln verschlossen. Ich muss noch bemerken, dass auf der Figur diese Vorrichtung im Verhältniss zu den übrigen Theilen des Apparates etwas zu gross angegeben ist. Der Feuchtigkeitsmesser wird mittelst eines feinen Platindrahts an eine Waage aufgehängt und gewogen. Ist diess geschehen, so wird die eine Glasröhre in die Oeffnung des Stöpsels, der sich in der horizontalen Glasröhre befindet, eingeschoben und mit Blase befestiget. Hierauf nimmt man bei Verschluss der Hähne die Glasröhre in die Hand und sieht zu, ob sich durch die Ausdehnung der Luft in Folge der Erwärmung durch die Hand, Luftblasen unter der Phosphorsäure entwickeln. Ist diess der Fall, so ist der Apparat luftdicht und die Operation kann beginnen. Man bringt jetzt eine Lampe unter die Glasröhre und bewirkt durch Austreibung der Feuchtigkeit einen Wasserbeschlag an den entfernt liegenden Theilen der Glasröhre. Sieht man, dass dieser sich nicht mehr vermehrt, so wird die Lampe hinweggenommen, der Hahn links geöffnet und durch Drücken der Blase die in ihr enthaltene schon entwässerte Luft durch Hindurchleiten durch die Chlorcalciumröhre einer nochmaligen Austrocknung unterworfen. So wie die trockne Luft durch die Glasröhre hindurchgetrieben wird, sieht man den Feuchtigkeitsbeschlag verschwinden und indem sie nachher durch die syropsdicke Phosphorsäure hindurchgeht, setzt sie ihre aufgenommene Feuchtigkeit an diese ab. Ist die Feuchtigkeit in der Glasröhre verschwunden, so nimmt man den Feuch-

tigkeitsmesser ab, verschliesst die Oeffnungen mit Kautschuk und wägt ihn. Um wie viel er jetzt mehr wiegt, diess ist die hygroskopische Feuchtigkeit der untersuchten Substanz.

Um mich jedoch hinsichtlich dieses Verfahrens ganz sicher zu stellen, habe ich es noch folgender Prüfung unterworfen. Es wurde Sand mit Salpetersalzsäure behandelt, gewaschen, ausgelaut und nachher geglüht. Hierauf wurde er eine Zeitlang der Luft ausgesetzt, damit er die ihm nach seiner Capacität zukommende hygroskopische Feuchtigkeit aufnehmen könne. Hiervon wurden 2,1087 Gr. abgewogen in eine unten zugeblassene Glasröhre gebracht und über einer Weingeistlampe erhitzt. Nachdem ich glaubte annehmen zu können, dass durch Wärme alle Feuchtigkeit ausgetrieben worden sei, wurde die Glasröhre noch warm gewogen. Der Sand hatte jetzt ein Gewicht von 2,1069 Gr., es waren also 0,0018 Gr. Wasser ausgetrieben worden. Hierauf wurden 2,8824 Gr. von demselben Sand abgewogen und die hygroskopische Feuchtigkeit desselben mittelst meines Apparates bestimmt. Ich fand 0,0020 Gr. Feuchtigkeit oder auf obige Menge von 2,1087 Gr. berechnet 0,0015 Gr. Vergleicht man diese Zahl mit der obigen 0,0018, so findet sich eine Differenz, welche erst in den Zehntausendtheilen eintritt, demnach an einer Stelle, an welcher die nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler Platz greifen. Uebrigens spricht diess Ergebniss noch auf andere Weise zu Gunsten meines Verfahrens. Erhitzt man eine Substanz in einer Glasröhre, so wird zugleich auch die geringe Menge Feuchtigkeit, welche auf der Oberfläche derselben sitzt, mit entfernt und wenn dann die Glasröhre noch warm gewogen wird, so ist diese noch nicht auf diese zurückgekehrt. Es musste daher die erste Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit etwas höher ausfallen als die letzteren.

Das Bleihyperoxyd wurde durch Behandlung der Mennige mit Essigsäure dargestellt. Ich hatte mich nämlich bei einer früheren Untersuchung überzeugt, dass das mit Salpetersäure dargestellte stets noch eine geringe Menge Salpetersäure zurückbehält. Um mich jedoch zu überzeugen, dass das Bleihyperoxyd keine Essigsäure oder irgend eine Spur eines electronegativen Körpers enthalte, wurde eine gewisse Menge davon unter Anwendung von Wärme mit Wasserstoffgas reducirt. Das hierbei ge-

bildete Wasser reagirte nicht sauer, was zum hinlänglichen Beweis dient, dass keiner dieser Stoffe vorhanden war. Die Analyse wurde nun auf folgende Weise vorgenommen. Es wurde eine gewisse Menge Bleihyperoxyd abgewogen, hierauf die hygroskopische Feuchtigkeit bestimmt und dann so weit erhitzt, bis das eine Atom Sauerstoff vertrieben und nur gelbes Oxyd zurückgeblieben war. Diess wurde gewogen, da es aber während des Wägens wieder Feuchtigkeit anzieht, so wurde am Ende der Wägung auch diese bestimmt. Durch Abziehung des Gewichts des Oxyds vom Hyperoxyd konnte die Sauerstoffmenge des zweiten Atoms Sauerstoff bestimmt werden. Auf diese Weise ist die nachfolgende Zusammenstellung der Zahlenergebnisse zu verstehen:

1)	Bleihyperoxyd.	hygroskopische F.	trocknes Hyperoxyd.
	PbO_2	OH	$\text{PbO}_2 - \text{OH}$
	1,2390 Gr.	0,0099	1,2291
	Bleioxyd.	hygroc. F.	trocknes Bleioxyd.
	PbO	OH	$\text{PbO} - \text{OH}$
	1,1708	0,0052	1,1656

Zieht man jetzt das trockne Bleioxyd von dem trocknen Hyperoxyd ab, so erhält man für die Menge des zweiten Atoms Sauerstoff die Zahl: 0,0635. Und betrachtet man diess als Ozon-Sauerstoff und berechnet man das Atomgewicht desselben, so erhält man:

$$\frac{0,0635. 111,74^*)}{2,1656} = 6,08$$

2)	PbO_2	OH	$\text{PbO}_2 - \text{OH}$
	1,1100 Gr.	0,0096	1,1004
	PbO	OH	$\text{PbO} - \text{OH}$
	1,0495	0,0028	1,0467
Hieraus	0,0537.	111,74	$\frac{0,0537. 111,74}{1,0467} = 5,63$

3)	PbO_2	OH	$\text{PbO}_2 - \text{OH}$
	0,8160	0,0054	0,8106
	PbO	OH	$\text{PbO} - \text{OH}$
	0,7696	0,0020	0,7676
Daraus	0,0430.	111,74	$\frac{0,0430. 111,74}{0,7696} = 6,26$

*) Atomgewicht des Bleioxyds.

4)	PIO_2	OH	$\text{PIO}_2\text{—OH}$
	0,7535	0,0119	0,7416
	PIO	OH	PIO—OH
	0,7033	0,0022	0,7011
	$\frac{0,0405. 111,74}{0,7033} = 6,43$		

Diess giebt im Mittel für das Atomgewicht des Ozon-Sauerstoffs die Zahl 6,10. Nach meinen früheren Bestimmungen (m. sehe meinen Aufsatz über Ozon im 50. Bd. d. J.) hatte ich dasselbe zu 6,07 aus der Bleiverbindung und zu 6,04 aus der Silberverbindung erhalten.

Eine weitere Bestätigung der Richtigkeit dieser Zahl ergibt sich aus folgendem Umstand. Berechnet man das Atomgewicht des Sauerstoffes aus der Menge des Sauerstoffs im ersten Oxyd, so erhält man nicht 6, sondern eine Zahl, welche 8, dem Atomgewicht des Sauerstoffs so nahe liegt, dass sie dafür genommen werden kann. Legen wir hierbei die beiden Analysen des Bleioxydes zu Grunde, welche a. a. O. mitgetheilt wurde, so erhalten wir

1)	Bleioxyd	hygrosc. F.	trock. Bleioxyd	red. Blei
	1,0601 Gr.	0,0060	1,0541	0,9796

Ziehen wir jetzt das Blei von dem trocknen Bleioxyd ab, so erhalten wir 0,0745 Gr. für die Menge Sauerstoff in 1,0541 Gr. Bleioxyd und suchen wir hiervon das Atomgewicht, so erhalten wir

$$\frac{0,0745. 111,74}{1,0541} = 7,89$$

2)	Bleioxyd	hygrosc. F.	trock. Bleioxyd	red. Blei
	0,9916	0,0050	0,9866	0,9166

Indem wir nun das Blei von dem trocknen Bleioxyd abziehen, erhalten wir 0,0700 und hieraus das Atomgewicht berechnet, giebt:

$$\frac{0,0700. 111,74}{0,9866} = 7,92$$

Diese beiden Zahlen 7,89 und 7,92 kommen der Zahl 8 so nahe, dass sie empirisch dafür genommen werden können.

Ich habe zur Vervollständigung dieser Untersuchung nicht unterlassen wollen, das spec. Gewicht des Sauerstoffgases zu

bestimmen, welches aus dem zweiten Atom des Bleihyperoxyds durch Erwärmung erhalten wird. Eine abgewogene Menge Bleihyperoxyd wurde in eine auf einer Seite zugeblasene Glasröhre gebracht. Die Oeffnung derselben wurde mit einem Stöpsel, in welchem eine umgebogene Glasröhre sich befand, verschlossen und das andere Ende der Röhre mittelst eines Stöpsels in eine unten und oben offene graduirte Glasröhre befestiget. Das untere Ende der graduirten Glasröhre befand sich in Quecksilber. Es konnte alles so gestellt werden, dass vor der luftdichten Verschliessung der in einander gefügten Theile mit Blase der Quecksilberspiegel in und ausser der Röhre sich gleich stand. Hierauf wurde das Bleihyperoxyd durch Erhitzung auf Bleioxyd gebracht. Da hierbei durch Entwicklung des Sauerstoffgases das Quecksilber heruntergedrückt wurde, so konnte durch Herunterlassen des Gefässes, in welchem das Quecksilber als Sperrflüssigkeit sich befand, der Spiegel in und ausser der graduirten Röhre immer gleich erhalten werden. Nachdem kein Gas sich mehr entwickelte, wurde gewartet, bis der Apparat die gewöhnliche Temperatur angenommen hatte. Es war nun das Volumen der Luft in der Röhre vor der Zersetzung des Bleihyperoxyds gemessen worden. Dieses abgezogen von dem Volumen des Gases nach der Zersetzung des Bleihyperoxyds gab die Menge des entwickelten Sauerstoffgases. Das Gewicht desselben ergab sich durch den Gewichtsverlust des Bleihyperoxyds. Auf diese Weise ermittelte ich, dass 1 Cubikcentimeter dieses so erhaltenen Sauerstoffgases bei 0° R. und 0,76 M. Druck 0,0013 Gr. wiegt, während die gewöhnlichen Angaben über das spec. Gewicht des Sauerstoffgases dasselbe zu 0,0014 geben. Obwohl ich nur einen Versuch angestellt habe, so glaube ich doch, dass dieser hinreichend ist, um zu zeigen, dass keine wirkliche Verschiedenheit in den Eigengewichten statt findet, denn die geringe Verschiedenheit von $\frac{1}{10000}$ ist als ein Beobachtungsfehler anzusehen. Hätte das so erhaltene Sauerstoffgas ein dem Atomgewicht des Ozon-Sauerstoffes entsprechendes Eigengewicht, so hätte I. C. C. 0,00105 Gr. wiegen müssen.

Was lässt sich nun aus diesen Versuchen schliessen? Ich glaube Folgendes. Es gibt zwei Modificationen des Sauerstoffs: eine thermische und eine electriche. Die erstere ist der gewöhnliche Sauerstoff, der letztere der Ozon-Sauerstoff. Gründe

dafür sind, dass durch blosses Electrisiren des Sauerstoffgases nach den Versuchen von de la Rive, Berzelius und Marchand dasselbe in Ozon-Sauerstoffgas verwandelt werden kann und dass nach Versuchen von Schönbein und dem zuletzt angeführten von mir Ozon-Sauerstoff wieder in gewöhnliches durch Erwärmen zurückgeführt werden kann. — Die einzige Schwierigkeit hierbei, welche mich abgehalten hat, diese Ansicht auszusprechen, war die Verschiedenheit in dem Atomgewicht beider Zustände, da ein Fall dieser Art noch nicht vorliegt. Indess gehört die Sache, chemisch wie mechanisch aufgefasst, nicht zu den Unmöglichkeiten. Es lässt sich wohl denken, dass Sauerstoffgas, wenn sein imponderables Substrat Electricität ist, eine andere Verbindungsfähigkeit hat, als wenn diess Wärme ist. Hiervon hängt aber die Grösse der Zahlen ab, welche wir mit dem Ausdruck Atomgewicht belegen. Mechanisch genommen könnte man sagen, das Ozon-Sauerstoffgas nimmt ein grösseres Volumen ein, als das gewöhnliche Sauerstoffgas oder die thermische Modification. Hängt nun die Menge, welche ein Körper von einem anderen aufnimmt, von dessen räumlicher Capacität ab, so wird er von dem Ozon-Sauerstoff weniger ponderable Theile aufnehmen, als von dem gewöhnlichen, woraus sich dann die Verschiedenheit in den Atomgewichten erklärt. — Ich bitte übrigens, diese Ansichten nur als hingeworfene Gedanken zu betrachten, da ich sehr wohl weiss, dass wir diesen schwierigen Gegenstand noch nicht in die Entfernung des deutlichen Sehens gebracht haben.