ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIX. Bandes drittes Heft.

Ueber verschiedene Zustände des Sauerstoffes ; von C. F. Schönbein.

E r s t e r A b s c h n i t t .

Unter obenstehender Aufschrift habe ich vor sieben Jahren für Poggendorff's Annalen (siehe Band LXXI, Seite 517, 1847) eine Abhandlung geschrieben, in welcher ich darzuthun suchte, daß der Sauerstoff in zwei verschiedenen Zuständen existiren könne : in einem chemisch erregten und in dem gewöhnlichen Zustande.

Da wir seither manche neue, diesen Gegenstand betreffende Thatsache kennen gelernt haben und das, was damals nur Wahrscheinlichkeit war, nun zur völligen Gewißheit geworden zu seyn scheint, auch manche früheren Ansichten seither ihre Berichtigung gefunden haben, so dürfte eine Zusammenstellung aller wesentlichen, auf die Verschiedenheit der chemischen Zustände des Sauerstoffes bezüglichen Thatsachen manchem Chemiker erwünscht seyn.

Gerne zwar hätte ich eine solche Arbeit einem Andern überlassen, aber von Herrn Professor von Liebig wiederholt zu ihrer Ausführung aufgefordert, will ich mich derselben unterziehen in der Hoffnung, daß sie Einiges bei-

frage zur Erweiterung unserer Kenntnisse der wichtigsten aller elementaren Substanzen *).

Einige geschichtliche Bemerkungen.

Zu Ende der dreißiger Jahre beschäftigten mich vorzugsweise electro-chemische Gegenstände, bei welchen Arbeiten ich nicht selten Wasser electrolysirte und die Elemente dieser Verbindung in die Luft gehen liefs. Unter den er-

*) Herr Professor Schönbein hat auf meinen Wunsch seine Untersuchungen über diesen Gegenstand für die Leser der Annalen zusammengestellt. Ich betrachte die Erscheinungen und Beobachtungen, welche dieser ausgezeichnete Forscher beschreibt, für eben so wichtig wie bedeutungsvoll für die Wissenschaft, denn es ist von jeher die Entdeckung einer neuen Eigenschaft der Materie die Quelle neuer Naturgesetze und die Quelle der Einsicht in bis dahin unerklärliche Erscheinungen gewesen. Manche der von Herrn Schönbein beobachteten Thatfachen lassen sich der Klasse von bekannten Erscheinungen anreihen, welche, wie die Wirkung des Platinschwammes auf Gase, auf verändertem Cohäsionszustande beruhen oder von Manchen so angesehen werden. Man hat ferner schon als ein Gesetz ausgesprochen, dafs ein im Zustand der Verbindung oder Zersetzung begriffener Körper auf einen zweiten, der damit in Berührung ist, eine besondere Wirkung ausübt, welche darin besteht, dafs dieser zweite Körper sich verhält wie wenn er einen Theil oder Bestandtheil des ersteren ausmache, in der Art, dafs dieser zweite Körper jetzt Verbindungen eingeht oder Zersetzungen erfährt, die er für sich allein unter denselben Umständen nicht erlitten haben würde. Dafs aber Sauerstofftheilchen, die sich mit Phosphor verbinden, im Moment ihres Eigenschaftswechsels anderen Sauerstofftheilchen, die daneben liegen, aber mit dem Phosphor nicht in Berührung sind, ganz veränderte chemische Eigenschaften ertheilen, so dafs sie in ihrer Wirkung auf andere Körper zu etwas anderem werden, als sie vorher waren, dafs der neugewonnene Zustand, in welchen sie übergehen, wenn nicht andere Ursachen dazu kommen, die ihn aufheben, *dauernd* ist, diese Erscheinung wirft ein ganz neues Licht auf das Wesen der geheimnissvollen chemischen Kräfte, von denen wir so wenig wissen, und schliesfen dem Chemiker ein reiches Feld für seine Forschungen auf.

währten Umständen konnte ich nicht umhin, in der Nähe der Zersetzungszone einen Geruch wahrzunehmen, vollkommen gleich demjenigen, welcher beim Strömen der Electricität aus Spitzen in die atmosphärische Luft und beim Entladen kräftiger Batterien in so auffallender Weise zum Vorschein kommt.

Die wiederholt gemachte Wahrnehmung dieser sonderbaren Erscheinung, zusammen genommen mit der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns damals noch über die Ursache des sogenannten electrischen Geruches befanden, veranlafste mich, dem beobachteten Geruchsphänomen meine ganze Aufmerksamkeit zu schenken und es zu versuchen, die nächste Ursache desselben aufzufinden.

In diesem Bestreben wurde ich wesentlich gefördert durch die persönliche Bekanntschaft, welche ich 1839 mit Herrn Grove in Birmingham machte, wo derselbe den dort versammelten brittischen Naturforschern eine winzige Säule vorwies, aus einigen thönernen Pfeifenköpfen, ein Paar kleinen Platin- und Zinkstreifen u. s. w. bestehend, aber im Verhältniß zu ihrer Gröfse von erstaunlicher Wirksamkeit.

Aus dieser unscheinbaren Vorrichtung ging rasch die erste gröfsere derjenigen Säulenart hervor, welche jetzt mit vollem Rechte den Namen ihres Urhebers trägt und nach unserer Ankunft in London von dem dortigen Mechaniker Watkins ausgeführt wurde.

Durch dieses an sich zwar kleine, aber gewaltige Werkzeug, welches ich mit nach Basel nahm, wurde es mir möglich gemacht, die Electrolyse des Wassers nach einem bis dahin noch nicht gekannten Mafsstabe zu bewerkstelligen und dadurch auch meinen schon früher begonnenen Untersuchungen über den electrischen Geruch die längst gewünschte Ausdehnung zu geben.

Die ersten Ergebnisse der mit Hülfe besagter Säule angestellten Versuche legte ich in einer Abhandlung nieder,

welche in den Denkschriften der Münchener Academie vom Jahre 1840 abgedruckt ist und in welcher ich zu zeigen suchte, daß der electriche Geruch von einer gasförmigen Materie herrühre, die sowohl bei der Electrolyse des Wassers neben gewöhnlichem Sauerstoff an der positiven Electrode, als auch beim Electrisiren der atmosphärischen Luft zum Vorschein kommt.

Einige Jahre später gelang es mir, unabhängig von Funken- und volta'scher Electricität, auf chemischem Wege, d. h. unter Mitwirkung des Phosphors, aus atmosphärischer Luft die gleiche riechende Substanz zu erzeugen, in einer Menge, die es mir gestattete, noch ausgedehntere Versuche als die bisherigen über die chemischen, physikalischen und physiologischen Wirkungen dieser räthselhaften Materie anzustellen, und seit jener Zeit hat die Erforschung des schwierigen Gegenstandes einen großen Theil meiner Muße in Anspruch genommen.

Ich darf daher wohl sagen, daß ich nun schon volle vierzehn Jahre beinahe unablässig an der Lösung der mir gestellten Aufgabe arbeite, und beifügen, daß nur die Ueberzeugung: es handele sich dabei um die Ermittlung einer fundamentalen Thatsache, mir die für eine so lange und so wenig Anerkennung bringende Untersuchung nöthige Beharrlichkeit und Geduld gegeben hat.

Jeweilen veröffentlichte ich die gewonnenen Ergebnisse meiner Bemühungen, hie und da auch Vermuthungen über den Grund der sonderbaren Phänomene aussprechend; niemals aber habe ich gewagt, über die Natur des von mir behandelten Stoffes ein bestimmtes Urtheil zu fällen, da Niemand mehr als ich selbst es fühlte, daß die Sache bei weitem noch nicht spruchreif sey. Daß ich anfänglich irrige Ansichten hegte, stehe ich nicht an unverholen zu bekennen, und schäme mich dessen auch gar nicht, denn Wer hätte noch nie geirrt?

Zum Schlusse dieser historischen Bemerkung sey noch gesagt, dafs mich die Annahme: die von mir aufgefundene Materie sey ein dem Chlor analoger Körper, zur Entdeckung einer nicht ganz kleinen Zahl neuer Thatsachen führte und kaum wird es nöthig, beizufügen, dafs ich die eigenthümliche Substanz, um welche es sich hier handelt, ihres Geruches halber in meinen darüber geschriebenen Abhandlungen unter dem Namen „Ozon“ besprochen habe.

Ueber die Wege, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren.

Zunächst sey bemerkt, dafs der ozonisirte Sauerstoff durch seinen eigenthümlichen Geruch vom gewöhnlichen sich unterscheidet, aber auch aufser andern weiter unten erwähnten Oxydationswirkungen noch dadurch characterisirt ist, dafs er schon in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abscheidet und deshalb den mit diesem Salze versetzten Stärkekleister augenblicklich bläut, was der gewöhnliche Sauerstoff durchaus nicht thut. Aus diesem Grunde gebrauche ich daher schon lange mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister getränktes Filtrirpapier als Reagens, um selbst verschwindend kleine Mengen ozonisirten Sauerstoffes nachzuweisen.

Der Kürze wegen will ich die Umwandlung des geruchlosen und chemisch unthätigen Sauerstoffes in riechenden und chemisch erregten „Ozonisation“, und den letztern selbst ozonisirten Sauerstoff nennen, eine Bezeichnungsweise, die sich an den Namen Ozon anschliesst und durch den Geruch, der jenem zukommt, gerechtfertigt seyn dürfte.

Die Ozonisation kann nach meinen bisherigen Erfahrungen auf electricchem, volta'schem und chemischem Wege bewerkstelliget werden.

Electrischer Weg. — Läßt man durch ein kleines Volumen reinsten und vollkommen trockenen Sauerstoffgases wiederholt electriche Funken schlagen, so nimmt dasselbe einen

eigenthümlichen Geruch an, den sogenannten electrischen, und erlangt das Vermögen, befeuchtetes Jodkaliumstärkepapier sofort zu bläuen.

Am Bequemsten dient hierzu eine kleine mehrere Zoll hohe, etwa einen Zoll weite Flasche, mit eingeriebenem Stöpsel und zwei Platindrähten versehen, die durch entgegengesetzte Punkte des Gefäßes gehend so weit in das Innere desselben reichen, daß die einander zugekehrten Drahtenden noch etwa 4 bis 5''' von einander abstehen. Das außerhalb der Flasche befindliche Ende des einen Drahtes wird mit dem ersten Leiter einer kräftigen Electrisirmaschine, das entsprechende Ende des andern Drahtes mit der Erde in leitende Verbindung gebracht. Dreht man nun die Maschine einige Minuten um, so wird das in der Flasche befindliche reine Sauerstoffgas den erwähnten Geruch zeigen und einen eingeführten Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers merklich bläuen, d. h. ein kleiner Theil des Gases ozonisirt seyn. Die Herren de la Rive und Marignac bedienten sich einer 6'' langen und $\frac{1}{2}$ '' weiten Glasröhre, einerseits mit dem Apparate verbunden, aus dem Sauerstoff entwickelt wurde, andererseits mit einer kleinen Flasche, in welcher man die Eigenschaften, die das Gas unter dem Einflusse electrischer Funken erlangt hatte, prüfen konnte.

Der Sauerstoff wurde aus völlig wasserfreiem Kalichlorat entbunden und überdies noch durch einige Röhren geleitet mit Bimssteinstücken gefüllt, welche mit Schwefelsäure getränkt waren. Zwei Platindrähte wurden an beiden Enden der ersterwähnten Röhre so in das Innere derselben geführt, daß sie sich bis auf 5''' näherten, das äußere Ende des einen Drahtes mit dem Conductor der Electrisirmaschine, das äußere Ende des zweiten Drahtes mit der Erde in leitende Verbindung setzend. Sobald die Maschine gedreht wurde, traten in der kleinen Flasche die oben erwähnten Reactionen ein.

Berzelius, Marchand und Erdmann stellten in ähnlicher Weise Versuche mit trockenem, chemisch reinem Sauerstoffgas an und gelangten zu den gleichen Ergebnissen.

Becquerel und Fremy benutzten bequemlichkeitshalber zur Ozonisation des Sauerstoffes die Funken eines kräftigen Rhumkorf'schen Inductionsapparates, und eben so Dr. Baumert, welcher letztere zu seinen Versuchen Sauerstoffgas anwendete, welches durch Wasserelectrolyse erhalten und mit möglichster Sorgfalt vorher von Wasserdampf und dem gleichzeitig entstandenen ozonisirten Sauerstoff befreit worden war.

Alle die von den genannten Naturforschern und mir selbst erhaltenen Ergebnissen lassen, wie ich glaube, keinen Zweifel mehr darüber übrig, daß Sauerstoffgas, so rein als es sich nur immer darstellen läßt und gleichgültig auf welchem Wege dieß geschehen mag, durch Electrisiren ozonisirt wird.

Bemerkenswerth ist jedoch, daß, wie lange man auch eine noch so kleine Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases der Einwirkung electricischer Funken unterwerfen mag, dieselbe nie vollständig, d. h. so ozonisirt wird, daß darin kein gewöhnliches Sauerstoffgas mehr vorhanden wäre.

Becquerel und Fremy geben an, daß in den ersten Stunden die Menge des ozonisirten Sauerstoffes mit der Zeit des Electrisirens proportional wachse, dann aber bei fort-dauernder electricischer Einwirkung wieder abnehme, woraus zu erhellen scheint, daß der electricische Funke gleichzeitig zwei entgegengesetzte Wirkungen hervorbringt: Ozonisation und Desozonisation.

Wird jedoch der Versuch so angestellt, daß man den ozonisirten Sauerstoff nach Maßgabe seiner Bildung vermit-telt eines oxydirbaren Körpers, z. B. befeuchteten Silbers (welches unter diesen Umständen zu Superoxyd sich oxydirt), von dem noch unveränderten Sauerstoff wegnehmen läßt, so

kann natürlich durch hinreichend lang fortgesetztes Electrisiren eines gegebenen Volumens von Sauerstoffgas letzteres bis auf das letzte Atom ozonisirt werden. Becquerel und Fremy haben zu diesem Behufe in kleine, mit Sauerstoffgas gefüllte Röhren Jodkaliumlösung oder feuchtes Silber eingeführt und durch vielständiges Electrisiren es dahin gebracht, daß das Gas bis auf die letzte Spur von den genannten Materien verschluckt wurde.

Erwähnung verdient hier eine andere, von den erwähnten französischen Physikern ermittelte Thatsache, die ich selbst früher schon, nur in anderer Weise, gefunden hatte.

Befindet sich in einer mit gewöhnlichem Sauerstoffgas gefüllten und an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre ein Streif feuchten Jodkaliumstärkepapiers und läßt man die Außenseite derselben durch electriche Funken belecken, so fängt das Papier bald an sich zu bläuen. Da unter sonst gleichen Umständen diese Reaction in Röhren nicht eintritt, welche sauerstofffreies Wasserstoffgas enthalten, so erhellt, daß besagte Bläuung der durch electriche Funken bewerkstelligten Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffgases und nicht etwa der Electrolyse des Jodkaliums zuzuschreiben ist, welche Ozonisation in dem vorliegenden Falle offenbar durch electriche Induction bewerkstelligt wird, und weiter unten werden wir sehen, daß die Ozonisation des Sauerstoffes durch Induction in der Natur bisweilen in einem großartigen Mafstabe stattfindet. Wie der reine, so läßt sich auch der mit Stickgas vermengte und somit der atmosphärische Sauerstoff auf electricchem Wege ozonisiren, und am einfachsten wird dieß bewerkstelligt dadurch, daß man mittelst einer Metallspitze aus einem Conductor Electricität in die umgebende atmosphärische Luft strömen läßt.

Schon lange ist bekannt, daß unter diesen Umständen ein eigenthümlicher, der sogenannte electriche Geruch, zum

Vorschein kommt, und meine Versuche haben gezeigt, daß die atmosphärische Luft, in welcher der electriche Büschel spielt, alle die Wirkungen hervorbringt, welche der chemisch reine, durch electriche Funken ozonisirte Sauerstoff veranlaßt. Hält man z. B. ein Stück feuchten Jodkaliumstärkepapiers vor eine etwas stumpfe mit dem ersten Conductor verbundene Metallspitze, während eine kräftige Electrisirmaschine gedreht wird, so bläut sich dasselbe sofort, welche Reaction keineswegs, wie man früher fälschlich annahm, von der unter diesen Umständen gleichzeitig sich bildenden Salpetersäure herrührt, sondern von ozonisirtem Sauerstoff, wie schon daraus erhellt, daß nach meinen Erfahrungen im electriche Büschel Bleioxydhydrat in Bleisuperoxyd, gelbes Blutlaugensalz in rothes übergeführt, aus Mangansulfat Mangansuperoxyd abgeschieden wird u. s. w., Wirkungen, die nur der ozonisirte Sauerstoff und nicht die Salpetersäure hervorzubringen vermag.

Was im electriche Büschel geschieht, erfolgt bei jeder electriche Ausgleichung, welche innerhalb der atmosphärischen Luft stattfindet: beim Entladen einer Leidener Flasche, beim Umtreiben der Scheibe einer Electrisirmaschine, beim Reiben einer Glasröhre, beim Ueberfahren des electriche Papiers mit trockener Hand u. s. w., was schon durch den hierbei auftretenden eigenthümlichen Geruch angezeigt wird, welcher, wie wir jetzt wissen, dem ozonisirten Sauerstoff angehört.

Oft genug schon ist der Geruch wahrgenommen worden, der bei Blitzschlägen zum Vorschein kommt, und ich habe mehrere solcher Fälle selbst beobachtet. Nach dem, was uns jetzt über die Bedingungen der Ozonisation des Sauerstoffes bekannt ist, dürfen wir mit Gewißheit annehmen, daß der Blitzgeruch von nichts Anderem herrühre, als von dem unter diesen Umständen ozonisirten atmosphärischen Sauerstoff;

den wenn der winzigste electriche Funken, der die Luft durchschlägt, einen Theil des getroffenen Sauerstoffes ozonisirt, so muß dieß auch der Blitz thun, der doch nichts Anderes ist, als ein riesenhafter electriche Funken.

Auf welche Weise also auch eine electriche Entladung im gewöhnlichen Sauerstoffgas oder in der atmosphärischen Luft Platz greift, immer wird dadurch eine gewisse Menge Sauerstoffes ozonisirt, und da in unserer Atmosphäre fortwährend electriche Entladungen, auch ohne Gewitter, stattfinden, so geht darin ohne Unterlaß ein Ozonisationsact vor sich und enthält deshalb die Luft als selten oder nie fehlenden Bestandtheil mehr oder weniger, glücklicher Weise aber im Verhältniß zur Masse des gewöhnlichen atmosphärischen Sauerstoffes immer nur homöopathische Mengen ozonisirten Sauerstoffes.

Die Anwesenheit des letzteren in der Atmosphäre läßt sich leicht durch das mehrfach erwähnte Reagenspapier darthun, welches der freien Luft kürzere oder längere Zeit ausgesetzt blau wird, während eingeschlossene Luft diese Wirkung nicht hervorbringt, wie man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann.

Ueber das Vorkommen des ozonisirten Sauerstoffes in der atmosphärischen Luft mögen noch folgende Bemerkungen hier am Orte seyn. Schon seit Jahren beobachte ich mit einer eigens hierzu verfertigten Vorrichtung, die ich Ozonomet^{*)} genannt habe, die Veränderungen des Gehaltes der Atmosphäre an ozonisirtem Sauerstoff und finde, daß derselbe durchschnittlich am stärksten im Winter, namentlich während eines Schneefalles, am schwächsten im Sommer, ein mittlerer, übrigens sehr veränderlicher, in den beiden übrigen Jahres-

^{*)} Buchbinder Bürgy in Basel verfertigt solche Ozonomet^{er}, das Stück für 1 fl. 12 kr.

zeiten ist. In der Nähe der Gewitterwolken, wie ich dies auf den Höhen des Jura zu wiederholten Malen zu beobachten Gelegenheit hatte, ist der Gehalt der atmosphärischen Luft an ozonisirtem Sauerstoff verhältnißmäßig sehr bedeutend; denn ich habe gesehen, daß unter solchen Umständen das ausgesetzte feuchte Reagenspapier schon in wenigen Minuten sich bläut. Eben so habe ich mich durch vielfache Beobachtungen überzeugt, daß die Menge des ozonisirten Sauerstoffes mit der Höhe zunimmt.

Vergleiche ich die Beobachtungen des Hrn. Quetelet mit den Angaben meines Ozonometers, so kann ich nicht umhin, eine Uebereinstimmung zwischen denselben zu finden, und zwar in der Weise, daß das mittlere Maximum und Minimum der Luftpotelectricität mit dem mittleren Maximum und Minimum des Gehaltes der Atmosphäre an ozonisirtem Sauerstoff in dieselben Jahreszeiten fallen, beide Maxima in den Winter, beide Minima in den Sommer. Eine ähnliche Uebereinstimmung findet auch mit Bezug auf die beiden andern Jahreszeiten statt, und eben so bekannt ist es, daß die Electricität der Atmosphäre mit ihrer Höhe wächst.

Bei der Abhängigkeit, in welcher die Ozonisation des Sauerstoffes von der Electricität steht, darf man sich nicht über die Uebereinstimmung der Angaben des Luftpotelectrometers und des Ozonometers verwundern, denn letzteres ist offenbar ein mittelbares Electrometer.

Die Thatsache, daß trotz der Unaufhörlichkeit der Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffes die Menge des ozonisirten Sauerstoffes in der Luft sich nicht anhäuft und die niederen Schichten der letztern damit weniger als die höheren beladen sind, rührt wohl hauptsächlich davon her, daß derselbe (der ozonisirte Sauerstoff) theils von der mit organischer (oxydirbarer) Materie bedeckten Erdoberfläche, theils von manchen bei der Verwesung pflanzlicher und

thierischer Substanzen entstehenden oxydirbaren Gasarten wieder aufgenommen wird.

Thatsache ist, daß das Jodkaliumstärkepapier, an Oertlichkeiten aufgehangen, wo derartige luftförmige Verbindungen in merklicher Menge entstehen, niemals sich bläut, wie z. B. in Abtritten, über verwesenden organischen Körpern, auf dem Niveau enger belebter Strafsen während der Tageszeit u. s. w.

Beifügen will ich noch, daß die stinkenden Miasmen, welche sich beim Faulen des Fleisches u. s. w. erzeugen, durch ozonisirte Luft gerade so gut wie durch Chlor zerstört werden, weshalb ich auch geneigt bin zu glauben, daß der ozonisirte atmosphärische Sauerstoff wesentlich dazu diene, die unablässig in die Atmosphäre sich erhebenden und in Folge der Verwesung organischer Materien entstehenden oxydirbaren Miasmen zu zerstören.

Es wird wohl hier am Platze seyn, der merkwürdigen Thatsache zu gedenken, daß ozonisirter Sauerstoff nicht nur an der Stelle auftritt, welche der Blitz getroffen, sondern auch noch über einen kleineren oder größeren Umkreis hinaus.

In Basel habe ich zu wiederholten Malen Gelegenheit gehabt zu beobachten, daß der Geruch des ozonisirten Sauerstoffes in verschlossenen Zimmern von Häusern auftrat, welche einige hundert Schritte vom Orte des Blitzschlages entfernt lagen, und in meiner eigenen Wohnung ereignete sich einmal ein solcher Fall. Derselbe ist in der That der gleiche, nur in einem größeren Mafsstabe, welchen Becquerel und Fremy beobachtet, daß nämlich auch der in Röhren eingeschlossene Sauerstoff ozonisirt wird, wenn die Oberfläche derselben von electrischen Funken umspielt wird.

Vor der Entladung einer Gewitterwolke auf einen terrestrischen Gegenstand befindet sich (durch Induction) die

zwischen der Wolke und Erde gelegene Luftschicht im electricisch gespannten Zustand, und der Umfang dieser electricisch erregten Luftschicht, wie auch die Stärke der eintretenden Spannung derselben, ist natürlich abhängig von der Größe der Wolke, ihrer Höhe und der Stärke ihrer Ladung. Im Augenblicke der Entladung der Wolke verschwindet auch die electricische Spannung besagter Luftschicht, d. h. gleichen sich die durch Induction in den Theilchen des atmosphärischen Sauerstoffes hervorgerufenen electricischen Gegensätze wieder aus, und überall, wo dieser Ausgleichungsact stattfindet, muß auch Sauerstoff ozonisirt werden, da am meisten, wo die Entladung am stärksten. Daher das Auftreten des electricischen Geruches in verschiedener Stärke an Stellen mehr oder weniger weit entfernt vom Orte des Blitzschlages im Augenblick, wo dieser erfolgt, und selbst in verschlossenen Zimmern, wohin sich natürlich die inducirende Wirkung der geladenen Wolke eben so gut erstreckt, wie die Induction der künstlich erregten Electricität durch Glas hindurch in den von ihm umschlossenen Sauerstoff geht.

Des Stickstoffes und Wassers halber, welche außer dem Sauerstoff in der atmosphärischen Luft enthalten sind, wird beim Electrisiren der letztern immer auch ein Theil des hierbei ozonisirten Sauerstoffes zur Bildung von Salpetersäure verwendet, woher der saure Geschmack, den ein durch die Luft schlagender electricischer Funken auf der Zunge erregt, daher die Erzeugung der Salpetersäure in dem Cavendish'schen Versuch, daher endlich das spurenweise Vorkommen von Salpetersäure in der Atmosphäre, im Gewitterregen u. s. w.

Schließlich muß noch bemerkt werden, daß die Ozonisation des Sauerstoffes vermittelt electricischer Entladungen nicht bei hohen Temperaturen stattfindet, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man durch eine enge, mittelst einer Weingeistlampe erhitzte Glasröhre, in welcher durch einen

Inductionsapparat electriche Funken erzeugt werden, Sauerstoffgas strömen läßt. Ein feuchter Streifen unseres Reagenspapiers, vor die Ausströmungsmündung besagter Röhre gehalten, bläut sich durchaus nicht, noch wird der geringste Geruch wahrgenommen, so lange die Röhre gehörig erhitzt ist. Bleibt alles wie sonst, entfernt man aber die Weingeistlampe von der Röhre, so wird sich bald das Reagenspapier bläuen und ein starker Geruch auftreten, welche Reactionen immer wieder aufhören statt zu finden, sobald die von Sauerstoff durchströmte Röhre gehörig erhitzt ist.

Mit dieser Abhängigkeit der Ozonisation des Sauerstoffes von der Temperatur hängt auch die von mir schon vor vielen Jahren ermittelte Thatsache zusammen, daß die Electricität, welche aus stark erhitzten Metallspitzen, z. B. aus Platin, in die atmosphärische Luft strömt, nicht den geringsten Geruch veranlaßt, wie auch unter diesen Umständen das vor eine solche Metallspitze gehaltene Reagenspapier durchaus sich nicht bläut, diese Erscheinungen aber nach erfolgter Abkühlung der Spitzen wieder sofort eintreten.

Volta'scher Weg. — Läßt man bei möglichst niedriger Temperatur durch ein Gemisch, aus etwa einem Theil chemisch reiner Schwefelsäure und zwölf Theilen destillirten Wassers bestehend, den Strom einer kräftigen Volta'schen Säule gehen, so entbindet sich an der positiven Electrode Sauerstoffgas, welches einen merklich starken electricchen Geruch zeigt und das befeuchtete Jodkaliumstärkepapier augenblicklich tief bläut, überhaupt alle Wirkungen des durch electriche Funken ozonisirten Sauerstoffes hervorbringt. Enthält aber das gesäuerte Wasser nur Spuren einer oxydirbaren Materie, z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure, Eisenoxydul, eine organische Substanz u. s. w., so erhält man einen geruchlosen Sauerstoff, dem auch die Fähigkeit abgeht, das Reagenspapier zu bläuen, oder irgend eine der Oxydationswirkungen

hervorzubringen, welche der ozonisirte Sauerstoff zu Stande bringt.

Dr. Baumert's Angaben zufolge erhält man aus schwefelsäurehaltigen Chromsäurelösungen ungleich mehr ozonisirten Sauerstoff, als aus dem vorhin erwähnten Gemisch, so daß vulkanisirte Caoutchoukröhren, durch welche man so beschaffenes Gas leitet, in wenigen Minuten durchfressen werden. Immer sind aber die Mengen der riechenden oxydirbaren Materie sehr klein im Vergleich zu der Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases, welches gleichzeitig bei der Electrolyse des Wassers an der positiven Electrode sich entbindet.

Der letzt erwähnte Chemiker hat aus seinen Versuchen die Folgerung gezogen, daß besagte riechende und das Reagenspapier bläuende Materie nicht rein ozonisirter Sauerstoff, wie er beim Electrisiren des trockenen Sauerstoffes entstehe, sondern eine Verbindung von zwei Aequivalenten desselben mit einem Aequivalent Wasser, d. h. HO^2 oder ein Hydrat des ozonisirten Sauerstoffes sey.

Zur Einsicht und Würdigung der näheren Gründe, welche Hr. Baumert für diese Zusammensetzung angiebt, müssen wir auf dessen Abhandlung verweisen [Pogg. Ann. LXXXIX, 38*]). Indem ich mir vorbehalte, an einem andern Orte auf die Arbeit dieses Chemikers über das Ozon zurückzukommen, will ich hier nur noch bemerken, daß derselbe die Wasserstoffhaltigkeit besagter riechender, bei der Wasserelectrolyse am positiven Pole sich entwickelnder Materie in folgender Art nachweist. Er beschlägt die inneren Wandungen einer engen und langen Glasröhre mit einem hauchartigen Anflug wasserfreier Phosphorsäure und läßt durch die Röhre sorgfältigst getrocknetes, stark riechendes, durch Wasserelectrolyse erhaltenes Sauerstoffgas strömen, unter welchen Umständen der Säureanflug sichtbar bleibt, wie lange auch der Gasstrom

*) Im Auszug diese Annalen LXXXVIII, 221.

andauern mag. Wird aber die Mitte besagter Röhre mittelst einer Weingeistlampe erhitzt, so verschwindet die Phosphorsäure jenseits der Flamme nach der Richtung des Gasstromes hin, während diesseits der Flamme der Säureanflug unverändert bleibt.

Dieses verschiedenartige Verhalten des Säureanfluges in beiden Theilen der Röhre schreibt Herr Baumert dem Wasser zu, welches an der erhitzten Stelle aus HO^s gebildet oder ausgeschieden wurde.

Der gleiche Chemiker hält es für wahrscheinlich, daß der reine ozonisirte Sauerstoff, sobald er bei niederer Temperatur mit Wasser zusammentreffe, zu HO^s sich verbinde, und es immer dieses eigenthümliche gasförmige Wasserstoffsuperoxyd seyn dürfte, welchem der electriche Geruch zukomme.

Da der trockene, durch electriche Funken ozonisirte Sauerstoff durchdringend riecht, so müßte dieser nach Baumert's Ansicht schon auf dem kurzen Wege in die Nase mit Wasser chemisch sich verbinden, so daß wir also nicht wissen könnten, ob oder wie der reine ozonisirte Sauerstoff rieche.

Es mag sich so verhalten, wie Herr Baumert vermuthet, es könnte aber die Sache auch anders seyn und das angenommene Hydrat des ozonisirten Sauerstoffes nur deshalb riechen, weil dieser für sich selbst einen eigenthümlichen Geruch hat, wie diess auch beim Chlor und seinem Hydrat der Fall ist.

Möglich wäre freilich auch, obwohl nach meinem Dafürhalten nicht sehr wahrscheinlich, daß vollkommen wasserfreies Chlor ebenfalls keinen Geruch besäße und es erst einen solchen erhielte bei seinem Zusammentreffen mit der Feuchtigkeit der Luft oder der Nase.

Chemischer Weg. — Gewöhnlicher Phosphor gleichzeitig mit Wasser und stagnirendem Sauerstoff von gewöhnlicher

Dichtigkeit in Berührung gesetzt, vermag dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht einmal spurenweise zu ozonisiren; bei 24° jedoch beginnt die Ozonisation einzutreten und findet bei 36° sehr lebhaft statt. *)

In vier- bis fünffach verdünntem Gas erfolgt die Ozonisation schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Anwesenheit des Wassers wirkt deshalb begünstigend, weil dasselbe fortwährend die phosphorige Säure, welche von einem Theil des ozonisirten Sauerstoffes auf der Oberfläche des Phosphors gebildet wird, von letzterem entfernt und dadurch eine ununterbrochene Berührung zwischen dieser Materie und dem Sauerstoffgas erhält, was eine unerläßliche Bedingung für die Ozonisation desselben ist.

Nach Marchand's Versuchen kann jedoch der Phosphor auch vollkommen wasserfreies Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur ozonisiren, falls dasselbe über jenen Körper strömt. In Folge der hierbei um den Phosphor sich bildenden Säurehülle hört aber die Ozonisation des Sauerstoffes bald auf, um jedoch immer wieder einzutreten, nachdem (durch Schmelzung) dem Phosphor wieder eine reine Oberfläche gegeben worden.

Wird Phosphor von reiner Oberfläche in ein Gemenge von einem Volumen Sauerstoffgases und einigen Volumen reinen Wasserstoffgases gebracht und läßt man nur etwa den dritten Theil des Phosphors von Wasser bedeckt seyn, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur die Ozonisation des Sauerstoffes mit einer solchen Lebhaftigkeit statt, daß es gefährlich ist den Versuch anzustellen, weil nämlich der unter diesen Umständen reichlich auftretende ozonisirte Sauerstoff sofort kräftigst oxydirend auf den Phosphor einwirkt, in Folge

*) Der amorphe Phosphor vermag der Sauerstoff unter keinerlei Umständen zu ozonisiren.

dessen dieser erst schmilzt, dann sich bald entzündet und das Knallgas entflammt wird.

Aehnlich dem Wasserstoffgas, jedoch etwas schwächer, wirkt das reine Stickgas, und eben deshalb ist die atmosphärische Luft dasjenige Gasgemenge, welches sich am besten zur Ozonisation des Sauerstoffgases eignet.

Zu diesem Behufe bringt man in einen etwa 30 Liter fassenden und mit atmosphärischer Luft gefüllten Ballon ein zwei Zoll langes und etwas dickes Stück Phosphor von reinster Oberfläche und so viel Wasser, daß derselbe schwach zur Hälfte mit Flüssigkeit bedeckt ist. Die Mündung des Gefäßes wird nur ganz locker mit einem Stöpsel verschlossen, oder vielmehr nur überdeckt, und das Ganze einer Temperatur von 16 bis 20° ausgesetzt.

Bald steigt unter diesen Umständen eine dünne Rauchsäule springbrunnenartig vom Phosphor auf, welche Erscheinung, freilich nur auf eine mittelbare Weise, den Beginn der Ozonisation bezeichnet. Schon nach wenigen Minuten enthält der Ballon so viel ozonisirten Sauerstoff, daß derselbe durch den Geruch erkannt wird und eine deutliche Bläuung des feuchten Jodkaliumpapiers verursacht. Nach Verlauf einiger Stunden ist die Luft des Ballons so stark mit ozonisirtem Sauerstoff beladen, daß ein in sie eingeführter Streifen feuchten Reagenspapiers augenblicklich schwarzblau sich färbt.

Hat die Luft diesen Grad der Ozonisation erlangt, so entfernt man den noch vorhandenen Phosphor und die saure Flüssigkeit aus dem Gefäß, letzteres mit etwas Wasser ausspülend, und nun ist der Luftgehalt geeignet zur Bewerkstelligung aller der Oxydationen und sonstiger Reactionen, welche weiter unten näher beschrieben sind.

Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, daß unter sonst gleichen Umständen die Ozonisation des Sauerstoffgases um

so rascher stattfindet, je rascher der Phosphor verdampft, und bei einer gewissen Langsamkeit dieser Verdampfung die Ozonisation gar nicht erfolgt, woher es kommt, daß alle physikalischen Umstände, welche die Verdampfung des Phosphors beschleunigen oder hemmen, auch die Ozonisation begünstigen oder verhindern.

Im erwärmten oder verdünnten Sauerstoff erfolgt die Phosphorverdampfung rascher, als in dem kälteren oder dichteren Gas; ebenso findet diese Verdampfung im strömenden Sauerstoff schneller als im stagnirenden, im Wasserstoff- oder Stickgas unter sonst gleichen Umständen lebhafter als in Sauerstoffgas statt.

Hieraus erklärt sich, warum durch Temperaturerhöhung, Verdünnung, Strömung oder Vermischung des gewöhnlichen Sauerstoffgases mit einer hinreichenden Menge von Wasserstoff- oder Stickgas die Ozonisation eingeleitet oder befördert wird, und wird auch wahrscheinlich, daß eher der dampfförmige als feste Phosphor es ist, unter dessen Einfluss die Ozonisation des Sauerstoffes stattfindet. Hiermit hängt auch ohne Zweifel die wohlbekannte Thatsache zusammen, daß der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur entzündet werden kann in atmosphärischer Luft, welche man schnell mit Hülfe einer Luftpumpe verdünnt, wie auch die umgekehrte Thatsache, daß in stark verdichteter stagnirender atmosphärischer Luft die Ozonisation bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht stattfindet, und daher der Phosphor darin weder leuchtet, noch sich oxydirt. Ich kann nicht umhin, hier zu bemerken, daß wenn es irgend ein Beispiel in der Chemie giebt, das den Einfluss physikalischer Umstände auf chemische Ergebnisse in augenfälliger Weise zeigt, die vorhin angeführten Thatsachen ein solches sind.

Die Anwesenheit auch nur kleiner Mengen gewisser zusammengesetzter oxydirbaren Gase und Dämpfe in der atmo-

sphärischen Luft oder im reinen Sauerstoffgas verhindert die Ozonisation mittelst des Phosphors ganz und gar, wie auch das damit in engster Verbindung stehende Leuchten und Oxydiren dieses Körpers. Das ölbildende Gas ist in dieser Beziehung besonders wirksam, indem $\frac{1}{400}$ desselben der atmosphärischen Luft beigemischt schon hinreicht, die Ozonisation durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu verhindern. Die Dämpfe des Aethers, Weingeistes, vieler ätherischen Oele, der schwefligen Säure, Untersalpetersäure u. s. w. wirken in ähnlicher Weise. Im Allgemeinen läßt sich sagen, daß alle Gase und Dämpfe, welche den ozonisirten Sauerstoff begierig aufnehmen, auch die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes entweder verhindern oder erschweren. Weil nun das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft so innig zusammenhängt mit der Ozonisation, insofern nur der ozonisirte Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Phosphor sich zu verbinden befähigt ist, so begreift sich auch, warum alle die Gase und Dämpfe, welche das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft verhindern, gerade diejenigen sind, welche die Ozonisation des Sauerstoffgases hemmen.

In welcher Weise aber besagte Gase und Dämpfe die Ozonisation hemmen oder verhindern, wage ich noch nicht näher zu bestimmen, obgleich einige Gründe nahe genug zu liegen scheinen.

Da stagnirendes Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur nach meinen wiederholten Beobachtungen selbst den von Wasser befeuchteten Phosphor nicht einmal spurenweise oxydirt, dagegen der ozonisirte Sauerstoff schon in der Kälte gierigst mit jenem Körper zu phosphoriger Säure sich verbindet, und nie die sogenannte langsame Verbrennung des Phosphors, weder in Sauerstoffgas noch atmosphärischer Luft, stattfindet, ohne das gleichzeitige Auftreten des ozoni-

sirten Sauerstoffes, überhaupt alle Umstände, welche die Ozonisation hemmen, auch die Oxydation des Phosphors verhindern, und diejenigen, welche die Ozonisation fördern, auch die Oxydation dieses Körpers beschleunigen; so habe ich aus diesen Thatsachen schon längst den Schluss ziehen zu dürfen geglaubt, daß die langsame Verbrennung, welche der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in gehörig verdünntem Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft erleidet, nicht durch gewöhnlichen sondern ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt wird. Sollte dieser Schluss zulässig seyn, so dürfen wir auch annehmen, daß die erste Wirkung, welche der Phosphor auf das gewöhnliche Sauerstoffgas hervorbringt, die Ozonisation des letztern sey, und diese Allotropie immer der langsamen Verbrennung vorausgehe, eine Thatsache, die mir von nicht geringer theoretischer Bedeutung zu seyn scheint.

Wäre die Ansicht des Herrn Baumert gegründet, gemäß welcher der ozonisirte Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in HO^3 übergeht, so dürften wir die oxydirende gasförmige Materie, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchten Sauerstoff oder atmosphärische Luft entsteht, nicht als reinen ozonisirten Sauerstoff, sondern als das erwähnte Superoxyd betrachten.

Ich liefs 300 Liter möglichst stark (vermittelst Phosphor) ozonisirter und durch vitriolöhlaltige Bimssteinstücke sorgfältigst entwässerter atmosphärischer Luft durch eine erhitzte Glasröhre und von dieser durch eine abgewogene, ebenfalls mit vitriolöhlhaltigen Bimssteinstückchen angefüllte kleine Röhre gehen und fand, daß hierdurch das Gewicht der letzteren um Nichts vermehrt wurde, obgleich die so behandelte Luft nicht den geringsten Geruch mehr zeigte oder das Reagenspapier bläute, aus welcher Thatsache ich geneigt war zu folgern, daß der unter dem Einfluß des Phosphors keinen Wasserstoff enthalte.

Desozonisation, oder Ueberführung des ozonisirten Sauerstoffes in gewöhnlichen.

Läfst man Sauerstoffgas, welches durch electriche Funken theilweise ozonisirt worden, durch eine stark erhitzte enge Glasröhre strömen, so wird dasselbe wieder geruchlos und verliert zu gleicher Zeit auch das Vermögen, Jodkaliumstärkepapiere zu bläuen, wie überhaupt alle Eigenschaften, welche dem ozonisirten Sauerstoff zukommen; es tritt mit andern Worten unter diesen Umständen der Sauerstoff aus seinem außerordentlichen Zustand wieder in seinen gewöhnlichen zurück.

Am besten zeigt man die Ueberführung des einen Zustandes des Sauerstoffes in den andern so, daß man einen Strom trockenen Sauerstoffgases durch eine längere und etwas engere Glasröhre gehen läßt und mit Hülfe eines Inductionsapparates in einem Theile dieser Röhre ein lebhaftes Funkenpiel veranlaßt.

Obigen Angaben zufolge wird das aus der Röhre strömende Sauerstoffgas den eigenthümlichen electriche Geruch in auffallendster Weise zeigen, das feuchte Reagenspapier augenblicklich bläuen u. s. w., d. h. mehr oder weniger ozonisirten Sauerstoff enthalten. Erhitzt man aber die Röhre diesseits des Funkenfeldes gegen die Ausströmungsmündung zu gehörig stark mittelst einer Weingeistlampe, so tritt der Sauerstoff geruchlos aus dem Apparat, wie auch ohne das Vermögen, das Probepapier zu bläuen. Hieraus erhellt, daß der durch electriche Funken in einem Theile der Röhre ozonisirte Sauerstoff in einem andern Theile derselben unter dem Einflusse der Wärme wieder desozonisirt oder in seinen gewöhnlichen Zustand zurückgeführt wird.

Einen Versuch, der diesen Einfluß der Wärme auf den ozonisirten Sauerstoff zeigt, kann man auch mit möglichst stark durch Phosphor ozonisirter atmosphärischer Luft anstellen,

und zwar in folgender Weise. Die etwas weite Mündung einer mit solcher Luft gefüllten Flasche verschließt man mit einem Kork, durch den man eine etwas weite, an beiden Enden offene Glasröhre steckt, einerseits bis auf den Boden der Flasche hinabreichend, andererseits einige Zoll über den Kork hinausragend. In diesen wird eine zweite enge und unter einem rechten Winkel gebogene Glasröhre eingefügt, deren horizontaler Theil wenigstens einen Fuß lang ist und deren verticaler Theil eben in die Flasche reicht. Durch Eingießen von Wasser in die weitere Röhre bewerkstelligt man das Ausströmen der ozonisirten Luft durch die engere Röhre. So lange diese nicht erhitzt ist, zeigt die ausströmende Luft den dem ozonisirten Sauerstoff eigenthümlichen Geruch, die Reaction auf das Reagenspapier u. s. w.; stellt man aber eine brennende Weingeistflamme unter die Ausströmungsröhre, so verschwindet der Geruch u. s. w., um natürlich nach stattgefundener Abkühlung der Röhre sofort wieder einzutreten.

Wäre in unserer Luft nicht reiner ozonisirter Sauerstoff, sondern das Hydrat desselben HO^3 enthalten, so müßte man annehmen, daß die Wärme zweierlei Wirkungen hervorbringe, eine Zerlegung dieses Hydrates oder Superoxydes in Wasser und ozonisirten Sauerstoff und eine Ueberführung des letzteren in gewöhnlichen Sauerstoff.

Den Temperaturgrad, bei welchem die Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffes in gewöhnlichen bewerkstelligt wird, haben weder ich noch Andere genau ermittelt; meinen Beobachtungen gemäß liegt diese Temperatur jedenfalls unter derjenigen der dunkeln Rothgluth.

Nach dem Gesagten dürfte es kaum nöthig seyn, hier noch ausdrücklich zu bemerken, daß die Eigenschaft des ozonisirten Sauerstoffes, durch Erhitzung in seinen gewöhnlichen Zustand sich zurückführen zu lassen, auch der nächste

Grund ist, weshalb bei höherer Temperatur der gewöhnliche Sauerstoff nicht ozonisiert werden kann.

Physikalische Eigenschaften des ozonisierten Sauerstoffes.

Cohärenzverhalten. — Da es noch nicht gelungen ist, den ozonisierten Sauerstoff rein darzustellen, und wir nur Gemenge desselben mit gewöhnlichem Sauerstoff-, Wasserstoff- oder Stickgas kennen, von denen er nur einen äusserst kleinen Bruchtheil ausmacht, so lässt sich auch über dessen Cohäsionsverhältnisse: specifisches Gewicht u. s. w. nichts sagen; aus dem Umstande indessen, dass die besagten Gemenge selbst bei grosser Kälte immer noch riechen und die unten erwähnten chemischen und volta'schen Reactionen zeigen, lässt sich auf die Luftförmigkeit des ozonisierten Sauerstoffes schliessen und vermuthen, dass er wie der gewöhnliche Sauerstoff eine beständige Gasart sey.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Ueberführung der verschiedenen Zustände des Sauerstoffes in einander auch eine Veränderung des specifischen Gewichtes dieses Gases zur Seite geht, weil bei allen bis jetzt bekannten allotropischen Modificationen eine solche wahrgenommen worden. Es wäre deshalb in theoretischer Hinsicht äusserst wünschenswerth, auf irgend eine Weise das spec. Gewicht des ozonisierten Sauerstoffes mit Sicherheit festzustellen.

So lange wir aber nicht im Stande sind, denselben vollkommen rein darzustellen, welche Aufgabe zu lösen ich mich schon seit vielen Jahren vergeblich bemüht habe, wird es schwer, wo nicht unmöglich seyn, zu dieser so wünschenswerthen Kenntniss zu gelangen.

Volta'sches Verhalten. — Der ozonisierte Sauerstoff hat in electromotischer Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit dem Chlor, Brom, Jod, den Superoxyden des Mangans, Bleis, Silbers u. s. w.; denn wird ein reiner Platinstreifen nur

einige Secunden in gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärische Luft gehalten, die mit ozonisirtem Sauerstoff geschwängert sind, so erscheint das Metall negativ polarisirt, wie man sich hiervon mit Hülfe eines empfindlichen Galvanometers leicht überzeugen kann.

Magnetisches Verhalten. — Das gewöhnliche Sauerstoffgas ist bekanntlich paramagnetisch, d. h. magnetisch nach Art des Eisens. Wenn es nun schon an und für sich wahrscheinlich seyn dürfte, daß mit der Ozonisation des Sauerstoffes auch dessen magnetische Beschaffenheit sich verändere, so liegen einige Thatsachen vor, von welchen im zweiten Abschnitt dieser Abhandlung die Rede seyn wird, und welche der Vermuthung Raum geben, daß der ozonisirte Sauerstoff, ähnlich dem Chlor, Brom und Jod, diamagnetisch sey.

Daß die magnetischen Verhältnisse des ozonisirten Sauerstoffes noch nicht durch Versuche ermittelt sind, hat den gleichen Grund, weshalb wir dessen specifisches Gewicht noch nicht kennen. Vermögen wir einmal den ozonisirten Sauerstoff rein darzustellen, oder wenigstens Gemenße, die ihn viel reichlicher enthalten, als die bisher gewonnenen, so werden die Physiker nicht säumen, uns den Gegenstand durch directe Versuche aufzuklären.

Optisches Verhalten. — Auch über die Beziehungen des ozonisirten Sauerstoffes zum Lichte wissen wir durchaus nichts, ist uns also völlig unbekannt, ob derselbe ein gefärbtes oder farbeloses Gas sey. Gründe, in welche ich hier nicht eintreten kann, lassen mich vermuthen, daß der reine ozonisirte Sauerstoff, wie das Chlor oder Brom, eine Färbung habe.

Physiologische Eigenschaften des ozonisirten Sauerstoffes.

Derselbe riecht eigenthümlich und widrig, daher sein Name. Stark mit gewöhnlichem Sauerstoff-, Wasserstoff- oder

Stickgas verdünnt, besitzt er ganz und gar den sogenannten electrischen Geruch, möglichst concentrirt riecht er chlorähnlich, ein wenig an Untersalpetersäure erinnernd. Möglichst stark (durch Phosphor) ozonisirte Luft eingeathmet, beheligt bald das Athmen, veranlafst vorübergehende Engbrüstigkeit und reizt und entzündet die Schleimhäute. Kleine Thiere, wie Mäuse, sterben bald in einer solchen Luft. Ein erwachsenes großes Kaninchen, das ich im Verein mit Herrn Professor Müscher eine Stunde lang ozonisirte Luft unter stetem Wechsel derselben einathmen liefs, starb an den Folgen dieses Versuches unter Symptomen, von denen ich nur so viel hier sagen will, dafs sie denen der Chlorvergiftung sehr gleichen.

Nach einer von mir angestellten Berechnung konnte das Kaninchen während des einstündigen Einathmens höchstens zwei Milligramme ozonisirten Sauerstoffes verbraucht haben, woraus mit Gewifsheit erhellt, dafs der ozonisirte Sauerstoff eine höchst giftige Gasart ist und in ihr (wenn rein) das thierische Leben beinahe augenblicklich vernichtet seyn würde.

Chemische Eigenschaften des ozonisirten Sauerstoffes.

Den chemischen Character desselben kann man im Allgemeinen nicht besser bezeichnen, als dafs man ihn für das kräftigste aller bekannten oxydirenden Agentien erklärt, wie aus der Thatsache erhellt, dafs derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur die Mehrzahl der Materien oxydirt, welche der Aufnahme des Sauerstoffes fähig sind, seyen diese Materien einfach oder zusammengesetzt. Im Nachstehenden sind die hauptsächlichsten Oxydationswirkungen zusammengestellt.

1) Der freie Wasserstoff scheint mit dem ozonisirten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verbinden

zu können, was daraus zu schliessen ist, daß jenes Gas vermengt mit ozonisirter Luft, oder mit Sauerstoffgas, das durch electriche Funken ozonisirt worden, den Geruch nicht zerstört, der dem ozonisirten Sauerstoff eigenthümlich ist, wie lange man auch solche Gasmenge in verschlossenen, mit eingeriebenen Stöpseln versehenen Glasflaschen aufbewahren mag. Anders ist es freilich mit Wasserstoff, der in gewissen Verbindungen, wie z. B. in Schwefelwasserstoff u. s. w., sich befindet, wie weiter unten des Näheren gezeigt werden soll.

2) Kohlenstoff. Läßt man noch so stark ozonisirten Sauerstoff oder gleich beschaffene atmosphärische Luft durch eine mit reiner pulverförmiger Pflanzenkohle gefüllte Röhre gehen, so tritt das Gas geruchlos aus und hat dasselbe sein ungewöhnliches oxydirendes Vermögen verloren, ohne daß hierbei eine erkennbare Menge von Kohlensäure entstünde. Natürlich verschwindet auch der ozonisirte Sauerstoff augenblicklich, wenn man ein Gas, das ihn enthält, mit Kohlenpulver schüttelt.

Was aus jenem Sauerstoff wird, habe ich noch nicht zu ermitteln vermocht; die Kohle, die ihn zum Verschwinden gebracht, konnte in Nichts von frischer unterschieden werden. Es sieht daher schier aus, als ob die Kohle das Vermögen besäße, durch bloße Berührung den ozonisirten Sauerstoff in seinen gewöhnlichen Zustand zurückzuführen. Diefs scheint in der That zu geschehen bei dem Thenard'schen Wasserstoffsuperoxyd, welches nach meinem Dafürhalten ein Hydrat des ozonisirten Sauerstoffes ist und bekanntlich durch Kohle in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegt wird, ohne gleichzeitige Bildung von Kohlensäure.

3) Schwefel und Selen. Auf diese Körper scheint der ozonisirte Sauerstoff eben so wenig zu wirken, als auf den freien Wasserstoff; wenigstens finde ich nicht, daß beim Schütteln fein zertheilten Schwefels oder Selens mit ozonisirter Luft,

der dieser zukommende Geruch verschwindet, oder deren außerordentliche oxydirende Wirkungen aufgehoben werden, eben so wenig, als daß eine Bildung von Schwefelsäure u. s. w. stattfände. Wenn aber doch eine derartige Wirkung Platz greifen sollte, so müßte sie jedenfalls mit großer Langsamkeit erfolgen.

4) Phosphor. Beide Modificationen dieses Körpers vermögen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem ozonisirten Sauerstoff erst zu phosphoriger Säure, dann zu Phosphorsäure sich zu verbinden, mit dem gewöhnlichen Phosphor jedoch viel rascher, als mit dem amorphen. Bei der Oxydation des ersteren wird nicht nur eine Wärmeentbindung, sondern, wie schon bekannt, im Dunkeln auch eine Lichtentwicklung bemerkt, welche Erscheinungen um so lebhafter ausfallen, je reichhaltiger das Gas, in welchem der Phosphor sich befindet, an ozonisirtem Sauerstoff ist. Im reinen ozonisirten Sauerstoffgas würde ohne Zweifel der gewöhnliche Phosphor wie im Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur sich entzünden, was in der That schon in atmosphärischer Luft geschieht, die möglichst stark ozonisirt ist. Hiermit hängt die oben erwähnte Thatsache zusammen, daß ein Stück Phosphor in eine mit Knallgas gefüllte Röhre gesteckt, die über Wasser steht, bei einer Temperatur von 18 bis 20° bald schmilzt und sich später entzündet. Unter diesen Umständen bildet sich rasch viel ozonisirter Sauerstoff, welcher auf den Phosphor oxydirend einwirkt, und in Folge hiervon bald die zur Schmelzung dieses Körpers erforderliche Wärme entbindet. Eine gleiche Bewandniß hat es mit der Entflammung des Phosphors in atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur, bewerkstelligt durch rasche Verdünnung des Gasgemenges.

Amorphen Phosphor, auch wenn fein zertheilt, habe ich im Dunkeln nie leuchten sehen, selbst nicht in noch so stark

ozonisirter Luft; dafs er sich aber darin doch, wenn auch langsam, oxydirt, beweist die Thatsache, dafs sie beim Schütteln mit amorphem Phosphorpulver und etwas Wasser geruchlos, und letzteres säuerlich wird.

5) Jod, Brom und Chlor. Der ozonisirte Sauerstoff scheint mit den genannten Körpern Verbindungen eingehen zu können, ähnlich denen, welche die sogenannten Salzbildner selbst unter einander hervorbringen, d. h. Verbindungen, welche nicht sauer, d. h. Jod-, Brom- und Jodsäure sind, aber ein großes Bleichvermögen besitzen.

Die Verbindung mit Jod ist in der Kälte fest und erscheint als eine gelblich-weiße krystallisirte Substanz, welche sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch verflüchtigt, Dämpfe bildend, die sehr ähnlich dem Chlorjod riechen und die Augen zum Thränenergufs reizen. Mit Wasser behandelt, zerfällt die Verbindung in Jodsäure und freies Jod, woraus auch die Thatsache sich erklärt, dafs eine wässrige Jodlösung beim Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff unter Bildung von Jodsäure sich entfärbt. Alle Substanzen, welche den ozonisirten Sauerstoff bereitwillig aufnehmen, d. h. leicht oxydirbar sind, scheiden aus dieser Verbindung augenblicklich das Jod aus, gerade so, wie dieselben oxydirbaren Materien das Jod aus dem Chlorjod oder Bromjod frei machen.

Von diesem Verhalten kann man sich am bequemsten in folgender Weise überzeugen. Man tränke Streifen weissen Filtrirpapiers mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Jod, lasse dieselben in der Luft nahezu trocken werden und führe sie dann in eine gröfsere Flasche ein, die möglichst stark durch Phosphor ozonisirte Luft enthält. Die braunen Streifen bleichen sich darin rasch aus, und ist dies geschehen, so werden sie, wenn sofort mit Phosphor, Zink, Blei, Kupfer u. s. w. bestrichen oder in eine mit

schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff schwach beladene Luft eingeführt, augenblicklich wieder gebräunt, was davon herrührt, daß das Zink u. s. w. mit dem ozonisirten Sauerstoff besagter Verbindung unter Entbindung von Jod sich chemisch vereinigt. Hat man die so gebleichten Streifen nur kurze Zeit in der freien Luft liegen lassen, so riechen sie nicht mehr, eben so wenig, als daß sie sich durch Zink u. s. w. noch bräunen lassen, denn das am Papier haftende ozonisirte Jod ist nun verflüchtigt. Dieses Verhalten reicht hin, zu beweisen, daß die Entfärbung der Jodstreifen, welche in ozonisirter Luft erfolgt, nicht von einer Oxydation des Jods zu Jodsäure herrührt; denn diese Verbindung ist bekanntlich nicht flüchtig und geruchlos.

Bringt man die oben gebleichten und noch stark riechenden Streifen in eine Flasche, so nimmt diese das rasch verdampfende ozonisirte Jod auf, und schüttelt man nach Entfernung des Papiers die Flasche mit einigem Wasser, so bräunt sich dasselbe und wird jodsäurehaltig.

Wegen der großen Flüchtigkeit des ozonisirten Jods gelingen die vorhin erwähnten Versuche besser bei kaltem als warmem Wetter. Stellt man sie z. B. bei einigen Graden unter Null an, so sieht man mit bloßem Auge schon das in ozonisirter Luft gebleichte Jodpapier mit einer Unzahl kleiner Krystalle bedeckt, die eben das ozonisirte Jod sind, aber, wie schon bemerkt, selbst bei dieser niedrigen Temperatur noch ziemlich rasch verdampfen. Leider habe ich mir hiervon noch keine solche Menge bereiten können, daß damit eine Analyse auszuführen gewesen wäre.

Stellt man die Versuche gerade so an, wie angegeben worden, werden aber die Jodpapierstreifen anstatt in stark ozonisirte, in chlor- oder bromhaltige Luft eingeführt, so treten Erscheinungen ähnlich den eben beschriebenen ein: die Streifen bleichen sich, zeigen den widrigen Geruch von

Chlor- oder Bromjod, bräunen sich beim Berühren mit Zink u. s. w., und verlieren diese Eigenschaften, nachdem sie nur kurze Zeit in der Luft gelegen. Es besteht somit eine große Aehnlichkeit zwischen Chlor- und Bromjod und der krystallinischen Verbindung, welche bei der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes auf Jod zum Vorschein kommt.

Sehr beachtenswerth und in theoretischer Hinsicht von ganz besonderem Interesse scheint mir die Thatsache zu seyn, daß der ozonisirte Sauerstoff für sich allein nicht die Jodsäure, sondern eine nicht saure flüchtige Verbindung erzeugt, woraus zu schließeln seyn möchte, daß der Zustand des Sauerstoffes, enthalten in beiden Verbindungen, nicht der gleiche sey. Es wäre daher sehr wünschenswerth, das ozonisirte Jod rein und in solcher Menge darzustellen, daß damit weitere und genauere Untersuchungen vorgenommen werden könnten. Vielleicht würde dasselbe in merklicher Menge erhalten werden, wenn man große Quantitäten möglichst stark ozonisirter Luft bei gewöhnlicher Temperatur über jodhaltigen, in einer Röhre eingeschlossenen Asbest strömen und die austretende Luft in ein stark abgekühltes Gefäß treten ließe, worin sich die unter diesen Umständen gebildeten Dämpfe des ozonisirten Jodes zu der beschriebenen krystallinischen Substanz verdichteten.

6) Stickstoff. Selbst im freien Zustand läßt sich dieses Element durch ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydiren. Wird mit Stickgas vermengter ozonisirter Sauerstoff, also z. B. durch Phosphor stark ozonisirte atmosphärische Luft mit Kalkwasser oder Sodalösung längere Zeit geschüttelt, so verschwindet der ozonisirte Sauerstoff und finden sich in der Flüssigkeit schon nachweisbare Mengen von Kalk- oder Natronnitrat vor, und ich habe es mir die Mühe kosten lassen, auf diese Weise einige Gramme Kalisalpeter zu bilden. Hieraus erhellt, daß unter dem Einfluß einer kräftigen Basis

der ozonisirte Sauerstoff das Stickgas zu oxydiren vermag, während der gewöhnliche Sauerstoff dieß zu thun nicht im Stande ist.

Die Salpetersäure, welche nach meinen Beobachtungen bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft in kleiner Menge, wie auch nach Cavendish's und Davy's Erfahrungen beim Electrisiren der atmosphärischen Luft und Electrolysiren stickstoffhaltigen Wassers an der positiven Electrode zum Vorschein kommt, rührt nach meinem Dafürhalten ebenfalls von der Oxydation des Stickstoffes her, die nicht durch gewöhnlichen, sondern durch den unter diesen Umständen ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt wird.

Ich zweifle nicht, daß die spärlich in der Atmosphäre, z. B. im Regenwasser, angetroffene Salpetersäure einen gleichen Ursprung habe, und bin geneigt zu glauben, daß der Stickstoff überhaupt nur allein durch ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt werden könne, und letzterer somit eine wichtige Rolle bei der sogenannten spontanen Nitrification spiele.

7) Metalle. Mit Ausnahme des Goldes und Platins werden die bekannteren Metalle vom ozonisirten Sauerstoff selbst in der Kälte oxydirt, was schon aus der Thatsache hervorgeht, daß dieselben im zertheilten Zustande mit ozonisirter Luft geschüttelt letztere beinahe augenblicklich geruchlos machen und ihrer sonstigen Eigenschaften berauben, wobei noch zu bemerken ist, daß sie sich hierbei bis zum Maximum oxydiren, z. B. das Blei und Silber zum Superoxyd, das Arsen zu Arsensäure.

Selbst im unzertheilten Zustande oxydiren sich einige Metalle im ozonisirten Sauerstoff sehr rasch, unter welchen das Silber sich ganz besonders auszeichnet. Hängt man polirtes Blech von chemisch reinem Silber an Platindraht in

stark ozonisirter Luft auf, so überzieht sich dasselbe nach und nach mit einer schwarzen, leicht ablösbaren Kruste, unter Verschwinden des ozonisirten Sauerstoffes, welche Kruste nichts anderes als Silbersuperoxyd $= \text{AgO}^2$ ist. Befeuchtung des Bleches mit Wasser beschleunigt die Oxydation des Metalles.

Bleiblech in gleicher Weise behandelt, überzieht sich mit einer braunen Hülle von Superoxyd.

Da spiegelndes Arsen viel rascher als gleich beschaffenes Antimon in ozonisirtem Sauerstoff sich oxydirt und jenes hierbei in zerfließliche farblose Arsensäure, dieses aber in Antimonsäurehydrat übergeht, so lassen sich auch Arsenflecken von Antimonflecken mit Hülfe ozonisirter Luft unterscheiden.

Stark spiegelnde Antimonringe mit Hülfe der Marsh'schen Methode um eine Glasröhre gelegt, verlieren selbst in kräftigst ozonisirter Luft erst nach Tagen ihren Metallglanz und lassen weiße Flecken von weißer Antimonsäure zurück, während ähnliche Arsenringe in derselben Luft rasch, d. h. schon nach 15 bis 20 Minuten, verschwinden, unter Zurücklassen von Arsensäure, welche leicht durch den Geschmack oder durch Lackmuspapier erkannt wird.

8) Schwefelige, phosphorige, salpetrige Säuren werden durch ozonisirten Sauerstoff rasch in Schwefelsäure u. s. w. verwandelt, die Wasserstoffsäuren des Jodes, Schwefels u. s. w. unter Ausscheidung von Jod u. s. w. zerstört und das Ammoniak zu Ammoniaknitrat oxydirt.

9) Die beiden Bestandtheile einer großen Anzahl von Schwefelmetallen werden in ozonisirtem Sauerstoff rasch oxydirt, d. h. in Sulfate übergeführt.

Hängt man Streifen weißen Filtrirpapiers, das man vorher auf geeignete Weise mit Schwefelblei, Schwefelkupfer

u. s. w. behaftet hat, in feuchter und stark ozonisirter Luft auf, so werden sie vollkommen und rasch gebleicht.

10) Aus den meisten Jodmetallen scheidet der ozonisirte Sauerstoff augenblicklich Jod aus, gerade so, wie dies das Chlor thut, z. B. aus dem Jodkalium, Jodzink u. s. w., welche Salze bei längerer Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes gänzlich zersetzt werden, unter Bildung von Jodaten. Bei dieser Reaction ist es eine bemerkenswerthe Thatsache, daß ein Aequivalent Jodkalium nicht sofort mit 6 Aeq. ozonisirten Sauerstoffes zu einem Aeq. Kalijodat sich verbindet, wie z. B. ein Aeq. Schwefelblei mit 4 Aeq. ozonisirten Sauerstoffes sofort zu einem Aeq. Bleisulfat sich vereinigt, sondern erst Jod ausgeschieden wird. Schüttelt man z. B. fünfzig Gramme einer Jodkaliumlösung, die etwa 4 pC. Salz enthält, mit 30 Liter möglichst stark durch Phosphor ozonisirter Luft, so verschwindet der in ihr enthaltene ozonisirte Sauerstoff augenblicklich und erhält man eine schon ziemlich stark braun gefärbte Flüssigkeit, welche Färbung von freiem, in der Jodkaliumsolution gelösten Jod herrührt und nicht wieder verschwindet. Es fragt sich nun, was denn aus dem Kalium geworden, das an das freigewordene Jod gebunden war, denn zu Kali kann es wohl nicht oxydirt worden seyn, da dieses mit freiem Jod nicht zusammen hätte bestehen können und sich gleiche Aequivalente beider Substanzen in Jodate und Jodmetall umgesetzt haben würden. Ich weiß auf diese Frage noch keine genügende Antwort zu geben, habe aber früher schon die Meinung ausgesprochen und Gründe dafür angegeben, daß es ein Kaliumsuperoxyd, das in Wasser löslich, von KO^2 verschieden sey und wahrscheinlich mit Jod zusammen bestehen könne.

Einer dieser Gründe ist die Thatsache, daß Kalihydrat längere Zeit an der Luft geglüht die Eigenschaft erlangt, nachdem es erst in Wasser gelöst und dann mit Jodkalium

nebst etwas Stärkekleister versetzt worden, bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich tief zu bläuen. und dafs Jodkalium, ebenfalls stark und längere Zeit an der Luft geglüht (wobei bekanntlich etwas Jod frei wird) und in Wasser gelöst, bei Zusatz von Kleister und verdünnter Schwefelsäure augenblicklich blau wird, welche Reaction ungeglühtes und jodatreies Jodkalium nicht veranlaßt. Die unter diesen Umständen erfolgende Jodausscheidung vermag ich mir nur aus einem vorhandenen Kaliumsuperoxyd zu erklären. Würde diese Ansicht richtig seyn, so bildete der ozonisirte Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Jodkalium besagtes Kaliumsuperoxyd unter Ausscheidung von Jod, welche beide Materien sich in der Flüssigkeit lösten; bei fortgesetzter Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff oxydirte sich das freie Jod zu Jodsäure, welche auf das vorhandene Superoxyd wirkend, einen Theil Sauerstoff von diesem ausschiede und auf noch unzersetztes Jodkalium übertrüge, in Folge dessen ebenfalls freies Jod zum Vorschein käme. Dafs ein Aequivalent Jodkalium durch sechs Aequivalente ozonisirten Sauerstoffes endlich in ein Aequivalent Kalijodat verwandelt werden müßte, falls kein Jod verloren ging, ist leicht einzusehen. Nach Baumert würde der ozonisirte Sauerstoff sogar Chlormetalle unter Ausscheidung von Chlor zu zersetzen vermögen, was ich bis jetzt selbst noch nicht beobachtet habe, obgleich von mir über das Verhalten des ozonisirten Sauerstoffes zu den Chloriden schon vor vielen Jahren Versuche angestellt wurden.

Es ist kaum nöthig, hier zu wiederholen, dafs auf der Fähigkeit des ozonisirten Sauerstoffes, selbst aus ungelöstem Jodkalium Jod abzuscheiden, das Reagenspapier beruht, dessen in diesem Aufsatz schon so oft Erwähnung geschehen; ich finde jedoch nicht für überflüssig, einige Worte über seine Bereitung zu sagen.

Ein Theil reinen Jodkaliums (d. h. eines solchen, dessen stark verdünnte, mit etwas Stärkekleister versetzte Lösung bei Zusatz einiger Tropfen reiner und ebenfalls stark verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure anfangs wenigstens farblos bleibt), 10 Theile Stärke und 200 Theile Wasser werden zum dünnen Stärkekleister aufgekocht. Nachdem derselbe durch Leinwand geseiht worden, taucht man in ihn Viertelbogen weissen Filtrirpapiers ein, hängt diese an ausgespannten Bindfaden in einem verschlossenen Zimmer zum Trocknen auf, schneidet sie nachher in Streifen von 4" Länge und $\frac{1}{8}$ " Breite und bewahrt letztere in verschlossenen Flaschen oder Kapseln auf.

Will man solche Streifen als Reagens auf ozonisirten Sauerstoff benützen, so werden sie erst mit destillirtem Wasser befeuchtet und dann in das Gefäß eingeführt, worin man die Anwesenheit ozonisirten Sauerstoffes vermuthet. Aus dem Weisbleiben oder Blauwerden wird auf die An- oder Abwesenheit des ozonisirten Sauerstoffes geschlossen, falls man sich für überzeugt halten kann, daß in dem Gefäß keine andere, das Reagenspapier ebenfalls bläuende Luft- oder Dampfart, z. B. Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. vorhanden ist. Das mehr oder weniger des vorhandenen ozonisirten Sauerstoffes wird natürlich durch die raschere oder langsamere Bläuung des Reagenspapiers angezeigt, wobei ich noch bemerken will, daß mit Hülfe besagten Papiers selbst noch so kleine Mengen ozonisirten Sauerstoffes, z. B. in atmosphärischer Luft, nachgewiesen werden können, daß dieselben selbst dem so feinen Reagens der Nase entgehen. Und eben hierauf gründet sich meine Vorrichtung, die ich Luftozonometern genannt habe.

11) Die Hydrate der Oxyde des Bleis, Kobalts, Nickels und des Manganoxyduls werden in ozonisirtem Sauerstoff in Superoxyd verwandelt, was man am leichtesten bewerkstelligt,

wenn man mit diesen Hydraten behaftete Streifen von Filtrirpapier in stark ozonisirter Luft aufhängt. Die Umwandlung derselben in Superoxyd wird an der Farbenveränderung bemerkt.

12) Die Lösungen der Oxydulsalze des Eisens, Zinns und Mangans nehmen rasch den ozonisirten Sauerstoff auf, in Folge dessen das Oxydul in Oxyd oder Superoxyd übergeführt wird. Letzteres ist bei den Manganoxydulsalzen der Fall, und es kann aus einer Lösung z. B. von gewöhnlichem Mangansulfat alles Oxydul in Form von Superoxydhydrat ausgeschieden werden, indem man dieselbe mit einer hinreichenden Menge ozonisirter Luft behandelt. Und weil der ozonisirte Sauerstoff selbst noch auf das feste Salz wirkt, so läßt sich auch von demselben durchdrungenes Papier als noch ziemlich empfindliches Reagens gebrauchen. Zu diesem Behufe tauche ich Streifen von möglichst weißem Filtrirpapier in eine Mangansulfatlösung ein, die 2 pC. des krystallisirten Salzes enthält und trockne sie. Solche Streifen in stark ozonisirte Luft eingeführt, zeigen schon nach einer halben Minute eine deutliche Färbung und werden in kurzer Zeit dunkel gelbbraun. Eine Schrift oder Zeichnung mit Mangansulfatlösung ausgeführt, wird daher sichtbar, wenn man sie in ozonisirte Luft bringt. Der Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure ausgesetzt, verschwindet die braune Schrift oder Zeichnung augenblicklich, weil unter diesen Umständen das Mangansuperoxydhydrat wieder in farbloses Mangansulfat übergeführt wird. Natürlich kommt sie bei wiederholter Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes aufs Neue zum Vorschein. Da chlor-, brom oder untersalpetersäurehaltige Luft das Mangansulfatpapier nicht merklich bräunen, so kann man dasselbe als specifisches Reagens auf ozonisirten Sauerstoff betrachten und würde deshalb dem Jodkaliumstärke-

papier vorzuziehen seyn, wenn jenes eben so empfindlich wie dieses wäre.

13) Das basisch-essigsäure Bleioxyd wird durch ozonisirten Sauerstoff in neutrales übergeführt, unter Umwandlung eines Theiles des Oxydes in braunes Superoxyd. Mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft aufgehangen werden erst gelb und dann tiefbraun, welche Färbung von Bleisuperoxyd herrührt.

14) Kaliumeisencyanür im festen wie im gelösten Zustande wird durch ozonisirten Sauerstoff in das rothe Cyanid verwandelt, unter Bildung von Kali, woher es kommt, daß noch so stark ozonisirte Luft mit der Lösung des Cyanürs geschüttelt augenblicklich ihren Geruch verliert und letztere tief gelb sich färbt und stark alkalisch reagirt. Selbst ein Krystall des gelben Salzes in stark ozonisirter Luft aufgehangen, wird morgenroth und nafs in Folge der Bildung des Cyanids und Ausscheidung des Krystallwassers, in welchem das entstandene Kali sich löst.

15) Auf die meisten organischen Materien wirkt der ozonisirte Sauerstoff oxydirend ein, in denselben eine Reihe von Veränderungen veranlassend, die bis jetzt noch nicht näher ermittelt worden sind, es aber zu seyn verdienen.

Noch so stark ozonisirte Luft mit gelöstem Leim, Eiweiß, Blut, Sägespännen u. s. w. geschüttelt, verliert augenblicklich ihren eigenthümlichen Geruch, wie auch die Fähigkeit Jodkaliumstärkepapier zu bläuen u. s. w. Fein zertheilte Stärke in einen mit stark ozonisirter Luft gefüllten Ballon gebracht, entwickelt nach und nach einen sehr angenehmen Apfelgeruch. Die gefärbten organischen Substanzen werden durch ozonisirten Sauerstoff wie durch Chlor gebleicht. Hängt man z. B. durch Indigolösung gefärbte Leinwandstreifen in stark ozonisirter Luft auf, so werden sie bald völlig weiß,

wie auch das mit der gleichen Lösung gebläute Wasser beim Schütteln mit solcher Luft augenblicklich entfärbt wird.

Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, daß eine frische Lösung von Guajak in Weingeist, die nur $\frac{1}{1000}$ des Harzes enthält, beim Zusammenbringen mit ozonisirtem Sauerstoff sich tief bläut, welche Färbung jedoch bald wieder verschwindet.

Meine Untersuchungen über das Guajak haben mich zu dem Ergebniss geführt, daß dieses Harz zum ozonisirten Sauerstoff sich ähnlich verhält, wie die Stärke zum Jod. Es giebt ozonisirtes Guajak, wie jodirte Stärke, und diese Verbindungen gleichen sich in mehr als einer Beziehung. Beide sind blau gefärbt, und wie die Jodstärke bereitwilligst ihr Jod an eine große Anzahl oxydirbarer Materien abgiebt und dadurch entbläut wird, so läßt sich auch der mit Guajak vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff auf die gleichen Materien übertragen, was ebenfalls Entbläuerung zur Folge hat. Feine Zinkfeile z. B. entbläut die wässrige Jodstärke beim Schütteln unter Bildung von Jodzink; dasselbe Metallpulver entbläut auch die durch ozonisirten Sauerstoff gefärbte Guajaktinctur unter Bildung von Zinkoxyd. Wässrige, durch Jod gebläute Stärke entfärbt sich allmähig von selbst, indem das Jod auf dieselbe verändernd einwirkt und sich in Jodwasserstoffsäure verwandelt; eben so entbläut sich von selbst das in Weingeist gelöste ozonisirte Guajak, in Folge der oxydirenden Wirkung, welche der ozonisirte Sauerstoff auf die Bestandtheile des Harzes hervorbringt, wodurch ebenfalls der chemische Bestand desselben verändert wird. Und auch in der großen Empfindlichkeit gegen Jod und ozonisirten Sauerstoff gleichen sich Stärke und Guajak, denn Weingeist, der nur ein Halb Milliontel besagten Harzes enthält, wird durch ozonisirten Sauerstoff noch merklich gebläut.

Schließlich sey noch bemerkt, daß der ozonisirte Sauerstoff vom Wasser gar nicht oder doch nur in äußerst geringen Mengen aufgenommen wird.

Gewichtsbestimmung des in Gasgemengen enthaltenen ozonisirten Sauerstoffes.

Um die in einem gegebenen Luftvolumen vorhandene Menge ozonisirten Sauerstoffes dem Gewichte nach zu bestimmen, bediene ich mich schon seit Jahren der Indigolösung, und vielfache Versuche haben mich überzeugt, daß dieses Mittel rasch zum Ziele führt; denn mit Hülfe desselben läßt sich der Gehalt einiger Liter Luft an ozonisirtem Sauerstoff in wenigen Minuten bis zu einen kleinen Bruchtheil eines Milligrammes bestimmen, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Dieses Verfahren beruht auf dem Vermögen des ozonisirten Sauerstoffes, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau mit chlorähnlicher Energie zu zerstören (welches Vermögen dem gewöhnlichen Sauerstoff nicht zukommt), wie auch auf der Eigenschaft der Indigotinctur in kleinen Mengen schon verhältnißmäßig große Volumina Wassers zu bläuen.

Zu unserem Zwecke ist vor Allem eine genau titrirte Indigolösung erforderlich, und ich finde es bequem, eine solche anzuwenden, von welcher zehn Gramme durch einen Milligramm ozonisirten Sauerstoffes zerstört werden.

Um mir dieselbe zu bereiten verfähre ich in folgender Weise. 100 Gramme Indigolösung (nach der Berzelius'schen Vorschrift bereitet) werden mit der gleichen Menge Salzsäure vermischt und nahezu bis zum Sieden erhitzt. In das erwärmte Gemisch gieße ich unter Schütteln in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung chloresäuren Kalis von bekanntem Salzgehalt (ein Tausendtel), bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind z. B. 100 Milligramme des Chlorates zur

Zerstörung der Indigolösung verbraucht worden, so darf man annehmen, daß diese Wirkung (mittelbar wenigstens) von den in der verbrauchten Salzmenge enthaltenen 39 Milligrammen Sauerstoff hervorgebracht worden sey und somit ein Milligramm desselben $\frac{100}{39}$ Gramme der geprüften Indigotinctur zu zerstören vermöge.

Um nun diese Tinctur so zu titriren, daß genau zehn Gramme derselben durch ein Milligramm Sauerstoff entbläut werde, vermische ich 100 Theile besagter Indigolösung mit 290 Theilen Wasser und bewahre die Probeflüssigkeit in gefüllten und verschlossenen Flaschen zum Gebrauche auf.

Soll die Menge des ozonisirten Sauerstoffes bestimmt werden, welcher in der Luft eines z. B. 30 Liter fassenden Ballons enthalten und darin mit Hülfe des Phosphors möglichst reichlich erzeugt worden ist, so wiege ich 300 Gramme Probeflüssigkeit ab, hiervon etwa die Hälfte in das die ozonisirte Luft enthaltende Gefäß gießend. Der Ballon wird etwa eine Minute lang tüchtig geschüttelt, dann eine Probe von der Flüssigkeit herausgenommen, um zu sehen, ob diese entfärbt. Ist dies der Fall, so führe ich einen feuchten Streifen meines Reagenspapiers in das Gefäß ein, und färbt sich derselbe noch blau, so gießt man weitere Indigolösung in den Ballon und verfährt wie vorhin angegeben. Nach wenigen Operationen dieser Art wird aller ozonisirte Sauerstoff verschwunden seyn, was man an dem Weisbleiben des Jodkaliumstärkepapiers erkennt, und in der Menge der hierbei zerstörten Indigotinctur werden wir auch das Maß für den im Ballon vorhanden gewesenen ozonisirten Sauerstoff haben, dessen Aequivalentzahl wir derjenigen des gewöhnlichen Sauerstoffes gleich setzen dürfen. Sind genau z. B. 250 Gramme der Probeflüssigkeit entbläut worden, so wird das Gewicht des ozonisirten Sauerstoffes, welcher diese Wirkung hervor-

gebracht, $\frac{250}{10}$ Milligramme betragen, wobei aber, wie man sieht, der ozonisirten Luft, welche durch das Volumen der verbrauchten 250 Gramme Probeflüssigkeit verdrängt werden, keine Rechnung getragen ist.

Will man diesen Fehler vermeiden, so hat man nur gleich anfänglich in die Flasche mehr Probeflüssigkeit zu gießen, als hiervon muthmaßlich von dem vorhandenen ozonisirten Sauerstoff zerstört wird und das Volumen der angewendeten Tinctur von demjenigen der Flasche abzuziehen.

Hat man sich durch das Reagenspapier überzeugt, dafs aller ozonisirte Sauerstoff von der Indigolösung aufgenommen worden ist, so gieße man diese in ein kleines Gefäß, versetze sie mit Salzsäure, erhitze das Gemisch und füge so viel einer titrirten Lösung chlorsauren Kalis hinzu, bis die Probeflüssigkeit braungelb geworden.

Aus der Menge des hierbei verbrauchten Chlorates findet man leicht die Menge der Indigolösung, welche der ozonisirte Sauerstoff unzerstört gelassen hat, und somit auch die Menge der vom ozonisirten Sauerstoff entbläuten Indigotinctur.

Hätte man z. B. 500 Gramme Probeflüssigkeit bei einem Versuche angewendet und würden zur völligen Entbläuung derselben noch 50 Milligramme chlorsauren Kalis erforderlich gewesen seyn, so hätten die in dieser Salzmenge enthaltenen 19,5 Milligramme Sauerstoff $10 \times 19,5 = 195$ Gramme Indigolösung, und folglich der ozonisirte Sauerstoff $500 - 195 = 305$ Gramme der Probetinctur zerstört, und folglich betrüge die Menge dieses ozonisirten Sauerstoffes selbst $\frac{305}{10} = 30,5$ Milligramm.

Betrüge das auf die Temperatur von 0° und den Barometerstand von 76 Centimeter zurückgeführte Volumen der geprüften Luft 30 Liter und das Gewicht des darin gefundenen ozonisirten Sauerstoffes 30 Milligramm, so enthielte

diese Luft dem Gewicht nach $\frac{1}{1278}$ ozonisirten Sauerstoffes, da unter den angegebenen Umständen ein Liter atmosphärischer Luft 1298 Milligramme wiegt und auf diese Luftmenge ein Milligramm ozonisirten Sauerstoffes kommt. Da meine titrirte Normalindigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläut ist, so läßt sie sich noch stark verdünnen, um immer noch auffallend gefärbt zu erscheinen. Ich gebrauche daher noch zwei andere verdünntere Flüssigkeiten, die so titirt sind, daß 10 Gramme der einen durch $\frac{1}{10}$ Milligramm Sauerstoff und 10 Gramme der andern Flüssigkeit durch $\frac{1}{100}$ Milligramm Sauerstoff entbläut werden.

Man sieht leicht ein, daß mit Hülfe dieser verdünnteren Probeflüssigkeiten noch kleine Bruchtheile eines Milligrammes ozonisirten Sauerstoffes, der zehnte, hundertste, ja selbst noch der vierhundertste Theil eines Milligrammes sich bestimmen lassen.

Diese stark verdünnten Flüssigkeiten wende ich an, wenn es sich darum handelt, kleinere und sehr schwach ozonisirte Luftvolumina auf ihren Gehalt an ozonisirtem Sauerstoff zu prüfen. Schüttele ich z. B. ein Liter schwach ozonisirter Luft mit der verdünntesten Probeflüssigkeit und finde ich, daß hiervon fünf Gramme oder $2\frac{1}{2}$ Gramme entbläut werden, so schliesse ich hieraus, daß das Gewicht des vorhandenen ozonisirten Sauerstoffes $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{100}$ eines Milligrammes betrage.

Vermittelt des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaues lassen sich eine Reihe den ozonisirten Sauerstoff betreffender Thatsachen ermitteln, zu deren Kenntniß wir wohl ohne diesen Farbstoff nicht gelangen könnten. So z. B. habe ich gefunden, daß atmosphärische Luft, die ein Halbmilliontel ozonisirten Sauerstoff enthält, nach diesem noch deutlich riecht, ungefähr eben so stark, wie die Luft in der Nähe einer Metallspitze, aus welcher lebhaft Electricität in die

Luft strömt. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß der bezeichnete Verdünnungsgrad noch ziemlich weit von der Grenze der Riechbarkeit entfernt ist, weshalb man wohl nicht zu weit gehen wird, wenn man annimmt, daß noch ein Milliontel ozonisirten Sauerstoffes in der atmosphärischen Luft enthalten, durch die Nase erkannt werden kann.

Mit Hülfe der Indigolösung habe ich ebenfalls die Menge Sauerstoff ermittelt, welche ein gegebenes Gewicht gewöhnlichen Phosphors bei seiner Berührung mit atmosphärischer Luft zu ozonisiren vermag, und gefunden, daß diese Menge 0,430 von derjenigen des Phosphors sey, in welcher Zahl aber der Theil des ozonisirten Sauerstoffes nicht begriffen ist, der diesen Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt. Diese Bestimmung wurde einfach so bewerkstelligt, daß ein Decigramm Phosphor mit meiner stärkern titrirten Indigolösung in einer geräumigen lufthaltigen Kochflasche auf etwa 50° erwärmt und unter jeweiliger Lüfterneuerung so lange geschüttelt wurde, bis aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt war. Unter diesen Umständen wurden 430 Gramme besagter Indigotinctur zerstört, was 43 Milligramm ozonisirten Sauerstoffes voraussetzt.

Mittelst der gleichen Bestimmungsmethode habe ich gefunden, daß die atmosphärische Luft durch Phosphor so stark mit ozonisirtem Sauerstoff beladen werden kann, daß sie ein $\frac{1}{1800}$ dieses oxydirenden Agens enthält.

Basel im Anfang December 1853.