

machten Angaben zufolge, das Mangansuperoxyd zu Mangannitrit sich vereinigt.

VIII. *Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Uebermangansäure; von C. F. Schoenbein.*

Uebermangansäure nicht für eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Mangans, sondern für eine lockere chemische Verbindung der Superoxyde des Mangans und Wasserstoffs ($=2\text{MnO}_2 + 3\text{HO}_2$), und Ozon für ein Wasserstoffsuperoxyd haltend, habe ich mich bemüht jene Säure mit Hülfe des Ozons und Mangansuperoxyds zu erzeugen. In wie weit mir diess gelungen sey, wird aus folgenden Angaben erhellen.

1) Bedeckt man den Boden einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Flasche mit einer etwas verdünnten Lösung schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Manganoxyduls, und legt man in diese Flüssigkeit ein Stück Phosphor von reiner Oberfläche in der Weise, daß dasselbe zur Hälfte in die Luft ragt, so beginnt bei 15° bis 20° die Ozonbildung, und nimmt die Salzlösung im Laufe weniger Stunden eine prachtvolle colombiurothe Färbung an.

2) Löst man in etwas verdünnter Phosphorsäure oder sogenannter phosphatischer Säure eins oder das andere der vorhin erwähnten Mangansalze auf, und schüttelt man eine solche Lösung mit atmosphärischer Luft, die durch Phosphor stark ozonisirt worden, so verschwindet das Ozon, und färbt sich die Flüssigkeit um so tiefer roth, je mehr sie Ozon aufnimmt.

3) Die auf besagte zwei Weisen erhaltene rothe Flüssigkeit wird durch alle die Mittel entfärbt, welche die reine wäßrige Uebermangansäure zerstören, und hievon macht selbst die Kohle keine Ausnahme. In der Dunkelheit verliert die Flüssigkeit ihre Farbe langsam, rascher in der ge-

wöhnlichen Tageshelle und noch schneller in dem Sonnenlicht. Auch durch Erhitzung wird die gleiche Veränderung bewerkstelligt. Ist die Flüssigkeit so oder anders farblos gemacht worden, so giebt man ihr durch Schütteln mit ozonisirter Luft die rothe Färbung wieder. Beifügen will ich noch, dafs man durch Vermischen wäfsriger Uebermangansäure mit Phosphorsäure oder phosphatischer Säure eine Flüssigkeit erhält, in allen ihren Eigenschaften derjenigen ähnlich, deren unter §§. 1. 2. Erwähnung geschehen.

Aus diesen Thatsachen darf daher wohl geschlossen werden, dafs die rothe Färbung besagter Flüssigkeit von Uebermangansäure herrührt, mit anderen Worten, dafs bei Anwesenheit von Phosphorsäure das Ozon mit einem Manganoxydulsalz Uebermangansäure bildet. Diese sonderbare Reaction wird zum Theil aus der oben angeführten Thatsache erklärlich, dafs Ozon aus einer Mangansalzlösung Mangansuperoxyd abscheidet. Die Uebermangansäure dürfte nun dadurch gebildet werden, dafs im Augenblick der Abtrennung besagten Superoxyds mit diesem letzteren noch weiteres Ozon sich verbindet. Warum aber im vorliegenden Falle die Anwesenheit der Phosphorsäure eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Uebermangansäure ist, vermag ich nicht zu sagen. Vielleicht hat diefs seinen Grund darin, dafs beide Säuren zu einander eine gewisse chemische Verwandtschaft haben, und eine Verbindung bilden, in welcher das Wasserstoffsuperoxyd inniger an dasjenige des Mangans gebunden ist, als in der wäfsrigen isolirten Uebermangansäure ¹⁾.

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, jedenfalls ist es eine eben so auffallende als merkwürdige Thatsache, dafs in einer Manganoxydulsalzlösung, mit Luft und Phos-

1) Diejenigen, welche die Existenz von Manganoxydsalzen annehmen, werden vielleicht die rothe Färbung der fraglichen Flüssigkeit der Anwesenheit eines solchen Salzes zuschreiben. Ich halte dafür, dafs es keine solche Salze giebt, und bin mit Turner und anderen Chemikern der Meinung, dafs die rothen Lösungen der sogenannten Manganoxydsalze als Gemische von Oxydulsalzen und Uebermangansäure anzusehen seyen.

phor in Berührung stehend, Uebermangansäure sich erzeugt, also die Bildung einer eminent oxydirenden Verbindung bestimmt wird durch die Anwesenheit eines der oxydirbarsten Stoffe, welche wir kennen. Eine solche Reaction müßte völlig unbegreiflich erscheinen, wüßten wir nicht, daß der Phosphor unter gegebenen Umständen die Bildung des Ozons verursacht, einer Materie, deren Oxydationsvermögen dasjenige aller übrigen oxydirenden Agentien übertrifft. Freilich ist eben diese erste Fundamentalthatsache noch durchaus geheimnißvoll, trotz aller Erklärungen, die man über dieselbe zu geben versucht hat.

4) Da das Ozon in so vielen Beziehungen das Chlor nachahmt, so steht zu vermuthen, daß umgekehrt auch letzteres unter gegebenen Umständen Uebermangansäure zu erzeugen im Stande sey. Bringt man in der Kälte Salzsäure mit Mangansuperoxydhydrat zusammen, so erhält man bekanntlich eine braune Flüssigkeit (sogenanntes salzsaures Manganoxyd), die als eine lockere Verbindung des Manganchlorids mit Chlor angesehen werden kann. Gießt man nun in diese Lösung selbst sehr verdünnte Phosphorsäure oder phosphatische Säure, so entsteht eine rothe Flüssigkeit gleich derjenigen, die man erhält, wenn salzsaures gelöstes und phosphorsäurehaltiges Manganoxydul mit Ozon geschüttelt wird.

Ein Gemisch von Chlorwasser und der Lösung eines Manganoxydulsalzes in verdünnter phosphatischer Säure bleibt in der Dunkelheit farblos; wird aber dasselbe der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so erscheint es in kurzer Zeit lichtroth gefärbt. Eine tiefrothe Flüssigkeit läßt sich aber auf diese Weise nicht erhalten, was sich leicht aus dem Umstande begreift, daß das Sonnenlicht ziemlich stark entfärbend auf ein Gemisch von Phosphorsäure und Uebermangansäure einwirkt. Es wird daher die unter dem Einflusse des Lichts von Chlor erzeugte Uebermangansäure durch Besonnung beinahe wieder eben so schnell zerstört als gebildet.

Ein Gemisch von Bromwasser, Phosphorsäure und einer

Manganoxydulsalzlösung liefert im Sonnenlicht ziemlich rasch eine rothgefärbte Flüssigkeit.

5) Fügt man zur Lösung eines Manganoxydulsalzes in verdünnter Phosphorsäure oder phosphatischer Säure geschlemmtes Bleisuperoxyd, so entsteht sofort beim Schütteln eine colombinrothe Flüssigkeit, in ihren Eigenschaften übereinstimmend mit derjenigen, welche unter denselben Umständen mit Hülfe des Ozons erhalten wird.

Dafs auch die in den voranstehenden Paragraphen gemachten Angaben zwischen Ozon, Chlor, Brom und Bleisuperoxyd eine schlagende Analogie begründen, sieht man ohne Mühe.

IX. *Neuere Versuche über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft;* *von C. F. Schoenbein.*

Da erfahrungsgemäß immer Ozon sich erzeugt, wenn Sauerstoff oder atmosphärische Luft elektrisirt wird, und es eben so gewiß ist, dafs in unserer Atmosphäre unaufhörlich elektrische Entladungen stattfinden, so müssen in derselben auch fortwährend Spuren von Ozon vorhanden seyn. Und dafs dem wirklich so sey, suchte ich schon vor Jahren durch die Thatsache zu beweisen, dafs Stärkekleister, vermischt mit Jodkalium, welches völlig frei von jodsaurem Kali oder Kaliumsuperoxyd ist, in freier Luft sich bläut, während der gleiche Kleister in eingeschlossener feuchter Luft, sollte sie auch stark kohlensäurehaltig seyn, vollkommen farblos bleibt. Der Kohlensäure und dem Sauerstoff darf deshalb die Zersetzung nicht zugeschrieben werden, welche das Jodkalium in freier Luft erleidet.

Da die in der atmosphärischen Luft stattfindenden elektrischen Ausgleichungen bald stärker, bald schwächer sind, so muß auch der Ozongehalt der Atmosphäre zu verschie-