

## XXVII.

Aus einer am 10. Decbr. 1851 und 7. Jan. 1852 der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilung.

Von

**C. F. Schoenbein.**

### I.

*Ueber den im Eisenoxyd und in der Untersalpetersäure enthaltenen erregten Sauerstoff.*

Sauerstoff, sei er frei oder gebunden, welcher das Vermögen hat, schon in der Kälte und Dunkelheit frische Guajak-tinctur zu bläuen, Indigolösung zu zerstören, Wasserstoff dem Hydrothion zu entziehen, Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden u. s. w., nenne ich erregt oder ozonisirt und bezeichne ihn mit  $\overset{\circ}{\text{O}}$ , um ihn von freiem oder gebundenem Sauerstoff zu unterscheiden, der die genannten Oxydationswirkungen nicht hervorbringt und dem ich das gewöhnliche Zeichen O gebe.

Im Nachstehenden soll gezeigt werden, dass das Eisenoxyd  $= 2\text{FeO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  und die Untersalpetersäure oder das Stickstoffsuperoxyd, wie ich diese Verbindung lieber nennen möchte  $= \text{NO}_2 + 2\overset{\circ}{\text{O}}$ , also das Erstere ozonisirtes Eisenoxydul, letzteres ozonisirtes Stickstoffoxyd sei.

1. *Eisenoxyd.* Weder im wasserfreien Zustande, noch als Hydrat bringt das Eisenoxyd die erwähnten Oxydationswirkungen hervor, und es unterscheidet sich dasselbe hierdurch von  $\text{MnO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ ,  $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  u. s. w., welche bekanntlich die Guajak-tinctur bläuen u. s. w.

Anders ist das Verhalten des in einer Säure (z. B. Salzsäure) gelösten Eisenoxydes: in diesem Zustande wirkt es wie freies  $\overset{\circ}{\text{O}}$  oder wie  $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  u. s. w., bläuet die Guajak-tinc-

tur, zerstört Indigolösung, scheidet Jod aus dem Jodkalium ab, entzieht dem Hydrothion Wasserstoff u. s. w., wobei das Oxyd in Oxydul verwandelt wird.

Bekannt ist ferner, dass manche einfache Körper, z. B. Phosphor, Zink, Eisen, ja selbst Silber, in Berührung mit Eisenoxysalzen oxydirt, und die letztern in Oxydulsalze übergeführt werden.

Das oxydirende Vermögen von  $\text{HO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$  u. s. w., sucht man gewöhnlich durch die Annahme zu erklären, dass ein Theil des in diesen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffes nur locker an das Radikal gebunden sei, und wird diese Annahme hauptsächlich auf die Thatsache gestützt, dass aus  $\text{PbO}_2$  u. s. w. ein Theil des Sauerstoffes mit Hülfe der Wärme mehr oder minder leicht entbunden werden könne.

Das Eisenoxyd zeigt aber, dass der erregte Zustand des Sauerstoffes recht gut verträglich ist mit einer grossen Innigkeit seiner chemischen Vergesellschaftung, oder dass der Grad der chemischen Erregtheit dieses Elementes in keinem Verhältnisse steht zu dem Grade der Leichtigkeit, mit dem es aus einer Verbindung durch die Wärme abgetrennt werden kann.

Das Eisenoxyd vermag die höchsten Hitzgrade auszuhalten, ohne sein drittes Sauerstoffäquivalent zu verlieren.

Die Unabhängigkeit der chemischen Wirksamkeit des Sauerstoffes von seinem sogenannten mehr oder weniger Gebunden-sein, geht übrigens schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass derselbe gänzlich frei sein kann, ohne deshalb eine chemische Verbindung mit Materien einzugehen, mit welchen gebundener Sauerstoff so leicht sich vereinigt. Welcher Sauerstoff kann aber weniger gebunden sein, als der isolirte? Wären die gewöhnlichen Vorstellungen richtig, so müsste auch noch so locker und in irgend einer Weise chemisch vergesellschafteter Sauerstoff weniger leicht oxydiren, als dies der freie thut.

2. *Stickstoffsuperoxyd.* Zu den merkwürdigsten Körpern der Chemie gehört sicherlich das Stickstoffoxyd ( $\text{NO}_2$ ), insofern dasselbe die oxydirbarste aller bis jetzt bekannt gewordenen Materien ist und schon in der Kälte mit gewöhnlichem Sauerstoffgas augenblicklich zu Stickstoffsuperoxyd sich vereinigt.

Der Sauerstoff aber, welcher mit dem Stickstoffoxyd zu  $\text{NO}_2$  zusammengetreten, befindet sich in einem chemischen Zu-

stande, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem das gewöhnliche Sauerstoffgas oder der im Stickoxyd selbst enthaltene Sauerstoff existirt.

Schon beim Zusammenbringen mit Wasser giebt ein Aequivalent Stickstoffsuperoxyd zwei Aequivalente seines Sauerstoffes an zwei Aequivalente  $\text{NO}_2$  ab, um Salpetersäure zu bilden.

Ferner wird bei Anwesenheit von Wasser durch das Stickstoffsuperoxyd die schweflichte Säure augenblicklich in Schwefelsäure übergeführt, dem Hydrothion Wasserstoff entzogen, aus dem Jodkalium Jod abgeschieden, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe verwandelt u. s. w., während in allen diesen Fällen  $\text{NO}_2$  gasförmig entbunden wird.

Auch ist wohl bekannt, dass das Stickstoffsuperoxyd die Guajakinctur bläuet, die Indigolösung zerstört und überhaupt als ein äusserst kräftiges oxydirendes Agens sich verhält.\*)

Hieraus erhellt, dass das Stickstoffsuperoxyd Oxydationswirkungen hervorbringt gleich denen, welche sowohl das freie Ozon, als auch der an  $\text{HO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{PbO}$  u. s. w. gebundene Sauerstoff veranlasst, und eben aus der Gleichheit dieser Wirkungen schliesse ich, dass auch die Hälfte des in dem Stickstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes in demselben Zustande chemischer Erregtheit sich befinde, in welchem ein Theil dieses Elementes in  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ ,  $\text{MnO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ ,  $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  u. s. w. oder im Ozon selbst existirt.

In der That sind die Wirkungen von  $\text{NO}_2 + 2\overset{\circ}{\text{O}}$  denen des

\*) Was die sogenannte salpetriche Säure ( $\text{NO}_3$ ) betrifft, so habe ich schon längst zu zeigen gesucht, dass sie keine primitive Oxydationsstufe des Stickstoffes, sondern nur eine lockere Verbindung oder gar nur ein Gemenge von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  sei und man die normalen Nitrite ( $\text{RO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) als  $\text{RO}_2 + \text{NO}_2$  zu betrachten habe, also z. B.  $\text{PbO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{NO}_2$  als  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ . Erstere Ansicht stütze ich hauptsächlich auf die Thatsache, dass nur bei niedriger Temperatur das Stickstoffoxyd vom Superoxyd aufgenommen wird und  $\text{NO}_2$  schon bei  $0^\circ$  von  $\text{NO}_2$  sich losreisst, so dass sich die vorgebliche salpetriche Säure wie die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit verhält. Man darf sich daher nicht wundern, dass alle Reactionen von  $\text{NO}_3$  gerade so sind, wie sie ein blosses Gemenge von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  zeigen würde.

Dass  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  u. s. w. mit  $\text{NO}_2$  und Wasser geschüttelt, Lösungen von Nitriten liefern, habe ich früher schon gezeigt.

Ozons so sehr ähnlich, dass anfänglich einige Chemiker das Letztere für Untersalpetersäure zu halten geneigt waren.

Trotz der Leichtigkeit aber, mit der Stickstoffsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxydirbarer Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur abzugeben vermag, zeigt dasselbe ein Verhalten, ähnlich demjenigen des Eisenoxydes; denn wie dieses kann auch jenes einen hohen Hitzgrad aushalten, ohne Sauerstoff zu verlieren. Eben so ist wohl bekannt, dass die Untersalpetersäure auf voltaischem Wege sich durchaus nicht zerlegen lässt.

Diese Thatsachen liefern somit einen weitem Beweis für die Richtigkeit der Annahme, gemäss welcher die Erregtheit des in einer Verbindung enthaltenen Sauerstoffes unabhängig ist von der Leichtigkeit oder Schwierigkeit, mit welcher derselbe durch die Wärme oder den voltaischen Strom in Freiheit gesetzt wird.

Wenn sich nun ein Theil Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur abscheidet, das Bleisuperoxyd eine höhere Temperatur, das Mangansuperoxyd einen noch stärkern Hitzgrad zu seiner Zersetzung nöthig hat, das Stickstoffsuperoxyd erst bei der Weissgluth in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt, und von Eisenoxyd durch die Wärme gar kein Sauerstoff sich abtrennen lässt, dennoch aber ein Theil des in allen diesen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffes schon bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Anzahl oxydirbarer Materien mit Leichtigkeit übergetragen werden kann, so hat sicherlich die Vermuthung nichts Gewagtes, dass es Verbindungen gebe, in denen ebenfalls erregter Sauerstoff ( $\overset{\circ}{O}$ ) vorhanden ist, welche aber diesen Sauerstoff noch viel inniger gebunden halten, als das Sticksuperoxyd oder selbst das Eisenoxyd den ihrigen, so innig, dass weder die Wärme noch die Electricität diesen Sauerstoff frei zu machen vermag.

Für derartige Sauerstoffverbindungen halte ich schon längst das Chlor, Brom und Jod, welche Stoffe den zersetzenden Einflüssen der Wärme und der Electricität auf das Hartnäckigste widerstehen, sich aber genau so verhalten wie Materien, in welchen ein Theil ihres Sauerstoffes im erregten Zustande sich befindet.

Vergleichen wir die Oxydationswirkungen, welche (namentlich bei Anwesenheit von Wasser) durch das Stickstoffsuperoxyd hervorgebracht werden, mit denen, die unter den gleichen Umständen das Chlor, Brom und Jod veranlassen, so können wir nicht umhin, zwischen denselben eine grosse Aehnlichkeit wahrzunehmen.

Diese vier Substanzen bläuen die Guajaktinctur, zerstören die Indigolösung, verwandeln schweflichte Säure augenblicklich in Schwefelsäure, entziehen dem Hydrothion Wasserstoff, trennen (natürlich mit Ausnahme des Jods) aus dem Jodkalium Jod ab, führen das gelbe Blutlaugensalz in das rothe über, und können in manchen Fällen den Wasserstoff organischer Verbindungen vertreten.

Leicht liessen sich noch andere chemische Analogien anführen, wie z. B. die Bildung von Nitriten und Nitraten, welche beim Zusammenbringen von  $\text{NO}_4$  mit den Lösungen kräftiger Salzbasen stattfindet, eine Reaction, vollkommen ähnlich derjenigen, welche Platz greift beim Durchleiten von Chlorgas etc. durch Kalilösung u. s. w., wobei ebenfalls zwei Salze entstehen: salzsaures und oxydirtsalzsaures Kali u. s. w., es genügen aber die angeführten Thatsachen, um zu zeigen, dass die chemische Wirkungsweise des Stickstoffsuperoxydes derjenigen des Chlors, Broms und Jods in vielen Fällen entweder ganz gleich oder doch sehr ähnlich ist.

Aber auch in physikalischer Hinsicht zeigen diese vier Körper sehr bemerkenswerthe Aehnlichkeiten. Sie alle erweisen sich als leicht vergasbare Materien; es sind deren Dämpfe gefärbt, die des Stickstoffsuperoxydes denen des Broms bis zum Verwechseln ähnlich; sie alle wirken in ähnlicher Weise auf das sie durchdringende Licht ein, in dessen Spectrum sie bekanntlich eine Menge ungewöhnlicher dunkler Streifen verursachen (siehe die nachstehende Abhandlung); sie alle besitzen ein electromotorisches Vermögen, ähnlich demjenigen des Ozons oder der metallischen Superoxyde; im flüssigen und wasserfreien Zustande sind sie alle Nichtleiter der Electricität, sie alle verhalten sich als nicht magnetische oder diamagnetische Materien (siehe die gleiche Abhandlung.)

Zu den erwähnten chemischen und physikalischen Aehnlichkeiten gesellen sich noch einige physiologische Analogien: die

Dämpfe aller vier Körper zeichnen sich durch einen starken widrigen Geruch aus und wirken, selbst wenn nur spärlich eingeathmet, ähnlich nachtheilig auf den Organismus und namentlich auf die Schleimhäute ein, welche gereizt und entzündet werden.

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, dass zwischen dem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten der verglichenen Substanzen eine überraschende Aehnlichkeit sich zeigt, von der wir wohl annehmen dürfen, dass sie nicht zufällig sei, sondern mit der chemischen Natur dieser Körper auf das Innigste zusammenhänge.

Alle die oben erwähnten vom Stickstoffsuperoxyd hervorbrachten Oxydationswirkungen schreibt man mit gutem Grunde einem Theile seines Sauerstoffgehaltes zu und es wird zum Behufe ihrer Erklärung der Sauerstoff des anwesenden Wassers, Kalis u. s. w. gänzlich aus dem Spiele gelassen.

Huldigt man der ältern Ansicht, d. h. hält man das Chlor, Brom und Jod für sauerstoffhaltige Materien und nimmt man an, dass ein Theil des in ihnen vorhandenen Sauerstoffes im gleichen chemisch erregten Zustande sich befinde, in welchem die Hälfte des Sauerstoffes des Stickstoffsuperoxydes existirt, so wird man natürlich die vorhin angeführten, durch Chlor, Brom und Jod hervorbrachten Oxydationswirkungen nicht anders erklären wollen, als diejenigen des Stickstoffsuperoxydes und wird man desshalb auch den Sauerstoff des vorhandenen Wassers, Kalis u. s. w. in völliger Ruhe lassen können.

Abgesehen von der unausweichlichen Nothwendigkeit, in welche die Davy'sche Hypothese jeden Augenblick sich versetzt sieht, die innigsten Sauerstoffverbindungen: Wasser, Kali u. s. w. zersetzt werden zu lassen, um die durch Chlor, Brom und Jod verursachten Oxydationen erklären zu können, hat sie sich auch gezwungen gesehen, die Existenz einer grossen Anzahl zusammengesetzter Körper zu ersinnen, damit sie im Stande sei, die zwischen den Sauerstoffsalzen und sogenannten Haloidsalzen so augenscheinlich bestehende Aehnlichkeit begreiflich zu machen. Sie muss ein Heer von Salzbildern aufstellen, von denen fataler Weise bis jetzt auch noch nicht ein Einziger dargestellt worden ist.

Die Berthollet'sche Theorie bedarf dieser massenhaften

Schöpfung eingebildeter Körper nicht, denn sie findet es ganz natürlich, dass z. B. salzsaures und schwefelsaures Eisenoxydul sich ähnlich seien.

Allerdings kann auch die alte Lehre von der oxydirten Salzsäure nicht umhin, das Bestehen einiger bis jetzt noch nicht dargestellten Materien anzunehmen, z. B. das des Muriums und der wasserfreien Muriumsäure oder Salzsäure, und dieser Umstand ist es eben, welcher jene Lehre noch zur Hypothese macht.

Aber ihrer siegreich gewordenen Nebenbuhlerin und den aus ihr nach und nach entsprungenen Theorien kann es kaum gut anstehen, Berthollet's Annahme den Vorwurf zu machen, dass sie kein Murium, keine trockne Salzsäure aufweisen könne.

Stelle man doch einmal  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_6$ ,  $\text{NO}_6$  u. s. w., das Acetyl, die wasserfreie Acetylsäure und hundert andere Substanzen mehr dar, deren Namen und Formeln wir wohl kennen gelernt haben, aber welche in Natura zu sehen, uns bis jetzt noch nicht vergönnt worden ist. Wenn wir einmal durch den Augenschein von der Wirklichkeit dieser Dinge uns überzeugen können, dann wollen wir bereitwilligst anerkennen, dass Davy's Ansichten gegen Berthollet's im Vortheil stehen. Einstweilen halten wir, trotz des Cyans und der Unmöglichkeit, dem Chlor durch Feuer und Electricität etwas anzuhaben, uns an die alte Lehre, und glauben, dass sie aus Gründen der Analogie bei Weitem den Vorzug vor derjenigen des englischen Chemikers verdiene, dessen theoretische Ansichten überhaupt nach meinem Dafürhalten mehr sinnreich als glücklich gewesen sind und in gar keinem Verhältniss stehen zu der Bedeutung, welche die von diesem originellen Naturforscher gemachten Entdeckungen haben.

## II.

### *Ueber einige Beziehungen des Sauerstoffes zur Electricität, zum Magnetismus und zum Lichte.*

Die Erfahrung lehrt, dass die chemische Veränderung eines Körpers in der Regel auch eine Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften zur Folge hat und dies nicht nur etwa dann geschieht, wenn dem Körper etwas Gewichtiges entzogen oder gegeben wird, sondern auch noch in dem Falle, wo er diejenige

Veränderung erleidet, welche man, je nach seiner Einfachheit oder Zusammengesetztheit, eine allotropische oder isomere zu nennen pflegt.

Und wir verwundern uns hierüber nicht, weil wir glauben annehmen zu dürfen: es bestehe zwischen den verschiedensten Eigenschaften einer Materie ein so inniger Zusammenhang, dass sie einander gegenseitig bedingen, wenn wir auch in den wenigsten Fällen eine Einsicht in den Zusammenhang dieser Eigenschaften besitzen.

Der gewöhnliche Phosphor z. B. unterscheidet sich nicht nur durch sein chemisches Verhalten zum Sauerstoff und andern Materien merklich vom aussergewöhnlichen, sondern es weichen auch die physikalischen Eigenschaften des erstern sehr wesentlich ab von denen, welche der Schrötter'sche Phosphor besitzt. Jener ist leicht entzündlich, leuchtet schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atm. Luft unter Erzeugung von Ozon und phosphorichter Säure, ist farblos, durchsichtig, leicht schmelzbar und höchst giftig, während der Schrötter'sche Phosphor sich schwer entzündet, in der atm. Luft nicht leuchtet, kein Ozon und keine Säure erzeugt, beinahe undurchsichtig, rothbraun, verhältnissmässig strengflüssig und höchst wahrscheinlich ungiftig ist.

Niemand wird wohl daran zweifeln, dass die nämliche Ursache, welche die Oxydirbarkeit des Phosphors vermindert, es auch wieder sei, von welcher dessen Färbung, Strengflüssigkeit u. s. w. abhängt, wenn wir bis jetzt auch nicht wissen, wie diese chemischen und phvsikalischen Eigenschaften zusammenhängen.

Dass sowohl der freie, als auch der mit andern Materien chemisch vergesellschaftete Sauerstoff, hinsichtlich seiner chemischen Wirkungsweise, in zwei verschiedenen Zuständen existiren könne, lässt sich wohl nicht mehr in Abrede stellen, da zu viele Thatsachen vorliegen, welche zu einer solchen Annahme führen.

Es müsste daher auffallend, d. h. regelwidrig sein, wenn das Verhalten des erregten Sauerstoffes zur Electricität, zum Magnetismus, zum Lichte und zur Wärme das gleiche wäre, welches der gewöhnliche Sauerstoff zu den genannten Agentien



zeigt. Dass mit Bezug auf die drei Ersteren dies nicht der Fall sei, will ich im Nachstehenden zu zeigen suchen.

**1. Volta'sches Verhalten.** Schon vor zwölf Jahren fand ich, dass das Ozon ein ausgezeichnetes electromotorisches Vermögen besitze, und in dieser Hinsicht dem Chlor gleiche, was aus der Thatsache erhellt, dass ein Streifen Platin- oder Goldblech von reinster Oberfläche nur kurze Zeit in ozonisirtes Sauerstoffgas oder atm. Luft, oder vor eine Spitze gehalten, aus welcher Electricität in gewöhnliches Sauerstoffgas oder atm. Luft strömt, gerade so, wie durch Chlor voltaisch polarisirt wird.

Ich habe ferner ermittelt, dass der erregte Sauerstoff, selbst noch in seinem chemisch gebundenen Zustande, dieses electromotorische Vermögen in einem ausgezeichneten Grade besitzt, wie dies z. B. die Superoxyde des Mangans, Bleis, Silbers, die Chromsäure in augenscheinlichster Weise zeigen.

Und, da ich das Chlor, Brom und Jod für oxydirte Materien halte, in welchen ein Theil ihres Sauerstoffes erregt ist, so leite ich das electromotorische Vermögen dieser Körper ebenfalls vom erregten Sauerstoff ab.

Der gewöhnliche Sauerstoff, sei er frei oder gebunden, besitzt ein solches Vermögen nicht, wenigstens nicht in merklicher Grösse.

Diese Thatsachen scheinen mir daher zu der Annahme zu berechtigen, dass die verschiedene volta'sche Wirksamkeit des Sauerstoffes wesentlich bedingt sei durch die verschiedenen chemischen Zustände, in welchen dieses Element zu existiren vermag, oder um noch bestimmter zu reden, dass die Grösse seines electromotorischen Vermögens in einem geraden Verhältnisse stehe zu dem Grade seiner chemischen Erregtheit, welches auch die Ursache sein möge, wodurch der erregte Zustand hervorgerufen werde: ob Licht, Wärme, Electricität oder ein gewichtiger Körper, z. B. Phosphor.

**2. Magnetisches Verhalten.** Unmittelbar, nachdem Faraday den Magnetismus des gewöhnlichen Sauerstoffes entdeckt hatte, vermuthete ich, dass eine Veränderung des chemischen Zustandes dieses Elementes auch diejenige seines magnetischen Verhaltens zur Folge haben werde, d. h. der erregte Sauerstoff, sowohl im freien als gebundenen Zustand, entweder weniger

magnetisch als das gewöhnliche Gas oder diamagnetisch sein möchte.

Durch anderweitige Arbeiten verhindert, diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zu schenken, ersuchte ich schon vor geraumer Zeit einen mir befreundeten Physiker, eine Reihe von Versuchen in der Absicht anzustellen, die etwa zwischen den chemischen und magnetischen Zuständen des Sauerstoffes obwaltenden Beziehungen zu ermitteln. In der Erwartung, dass die Ergebnisse der angerathenen Versuche bald bekannt werden, erlaube ich mir einstweilen folgende Bemerkungen über diesen Gegenstand zu machen.

Aus der Richtigkeit der vorhin geäußerten Vermuthung würde folgen:

a) Dass das Ozon diamagnetisch oder doch weniger magnetisch sei, als das gewöhnliche Sauerstoffgas.

b) Dass erhitztes und beleuchtetes Sauerstoffgas weniger magnetisch sei, als das kalte und dunkle Gas, weil Wärme und Licht chemisch erregend auf dieses Element einwirken.

c) Dass die Verbindung eines magnetischen Elementes A mit Sauerstoff, in welcher der letztere im unthätigen Zustande sich befindet, noch magnetisch sei.

d) Dass die Verbindung des gleichen magnetischen Elementes A mit Sauerstoff, in welcher ein Theil des letztern Körpers im unerregten Zustande, ein anderer Theil im erregten Zustande existirt, weniger magnetisch sei, als die unter c) angeführte Verbindung.

e) Dass die Verbindung eines magnetisch indifferenten Elementes B mit Sauerstoff, in welcher dieser Stoff im unerregten Zustande sich befindet, noch magnetisch sei.

f) Dass die Verbindung des gleichen Elementes B mit Sauerstoff, in welcher ein Theil dieses Körpers im unerregten, ein anderer Theil im erregten Zustande sich befindet, entweder weniger magnetisch als die unter e) erwähnte Verbindung sei, oder aber diamagnetisch.

Sehen wir nun in wie weit diese Folgerungen mit den vorliegenden Erfahrungen übereinstimmen.

Ueber die magnetische Beschaffenheit des freien erregten Sauerstoffes, wie wir ihn im Ozon kennen, sind allerdings noch keine Versuche angestellt worden; denn leider ist es uns bis

jetzt noch nicht gelungen, diesen merkwürdigen Körper im Zustande der Reinheit darzustellen. Wir kennen nur Gemenge von Ozon und gewöhnlichem Sauerstoffgas, von Ozon und atm. Luft, oder von Ozon, gewöhnlichem Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, und selbst diese Gemenge sind noch arm genug an Ozon, ein Umstand, welcher Versuche über die magnetische Beschaffenheit des freien ozonisirten Sauerstoffes äusserst schwierig, wo nicht unmöglich macht,

Die am reichlichsten mit Ozon beladene atm. Luft, welche ich bis jetzt noch dargestellt habe, enthielt dem Gewichte nach höchstens  $\frac{1}{5000}$  jener Materie. Wären auch die magnetischen Verhältnisse des Ozons und Chlors sich eben so ähnlich, wie es die volta'schen und so viele chemischen Eigenschaften beider Körper sind, würden wir aber das Chlor nicht anders als eben so verdünnt und gemengt wie das Ozon kennen, so liesse sich mit unsern jetzigen Prüfungsmitteln wohl kaum die magnetische Beschaffenheit des Chlors erkennen; denn für dieselben würde letzteres, wenn 5000fach mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atm. Luft verdünnt, höchst wahrscheinlich gerade so, wie reines Sauerstoffgas oder reine atm. Luft sich verhalten.

So lange wir also nicht im Stande sind, das Ozon rein darzustellen, oder wenigstens Gemenge desselben zu erhalten, viel reicher an dieser Materie, als es unsere jetzigen sind, ist auch wenig Hoffnung vorhanden, das magnetische Verhalten des freien ozonisirten Sauerstoffes auf directem Wege zu ermitteln, wenn anders nicht viel feinere Untersuchungsmittel, als die heutigen gefunden werden.

Wenn es nach dem Gesagten wenig wahrscheinlich ist, dass die sonst so trefflich scheinende Methode, welche Herr Plücker zur Bestimmung des Magnetismus der Gase anwendet, zu Aufschlüssen über die magnetische Natur des Ozons führe, so kann sie doch immerhin versucht werden.

Als Prüfungsmaterial dürfte sich am besten eignen entweder möglichst ozonreicher Sauerstoff auf electrolytischem Wege gewonnen, oder atm. Luft möglichst stark mit Hülfe des Phosphors ozonisirt. Da das Ozon schon bei etwa 250° in gewöhnliches Sauerstoffgas übergeführt wird, so bestände vielleicht die einfachste Versuchsweise darin, dass man unter sonst gleichen Umständen erst den specifischen Magnetismus des ozonisirten

Gases und dann denjenigen des gleichen Gases bestimmte, nachdem dessen Ozongehalt durch vorangegangene Erhitzung zerstört worden.

Hinsichtlich des Einflusses, den die Wärme auf den Magnetismus des gewöhnlichen Sauerstoffgases ausübt, haben die Faraday'schen Versuche ausser Zweifel gestellt, dass mit der Zunahme der Temperatur auch die Stärke des Magnetismus dieses Gases sich vermindert, so dass es wahrscheinlich ist, dass dasselbe schon bei der Rothgluth magnetisch indifferent oder diamagnetisch sich verhalte, bei der Temperatur nämlich, bei welcher das Sauerstoffgas so stark chemisch erregt ist, dass es sich mit einer grossen Anzahl von Stoffen verbindet, auf welche das kalte Gas keine Wirkung hervorbringt.

Nach meinen neueren Versuchen erregt das Sonnenlicht den gewöhnlichen Sauerstoff so, dass er schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe von Substanzen zu oxydiren vermag, wie z. B. Schwefelblei, Schwefelarsen, Bleioxydhydrat u. s. w., gegen welche Materien der gewöhnliche Sauerstoff in der Dunkelheit unter übrigens gleichen Umständen unthätig sich verhält.

Würde nun jede chemische Erregung des gewöhnlichen Sauerstoffes, wodurch dieselbe auch verursacht sein möge, eine Verminderung seines Magnetismus zur Folge haben, so müsste auch unter sonst gleichen Umständen beleuchteter Sauerstoff weniger magnetisch sein, als dunkler, müsste das Licht wie die Wärme den Magnetismus des Sauerstoffes schwächen.

Meines Wissens sind noch keine Versuche in der Absicht angestellt worden, zu ermitteln, ob das Licht als solches einen derartigen Einfluss ausübe.

In dem Eisenoxydul haben wir eine Verbindung zweier magnetischer Elemente, deren ganzer Sauerstoffgehalt im unregten Zustande sich befindet, und die Versuche lehren, dass dieses Oxydul selbst in seinen Salzen noch merklich magnetisch sei.

Hieraus erhellt, dass das Eisen und der Sauerstoff ihren Magnetismus nicht nothwendig verlieren müssen, weil sie sich chemisch mit einander vergesellschaftet haben.

Wie an einem andern Orte gezeigt worden, ist ein Theil des Sauerstoffes, enthalten im Eisenoxyd, chemisch erregt und

kann die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel  $2\text{FeO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  ausgedrückt werden.

Die Versuche Faraday's haben gezeigt, dass das genannte Oxyd und dessen Salze magnetisch indifferent sind, und die Plücker'schen Angaben messen ihm einen Magnetismus bei, dessen Stärke nur 0,0009 desjenigen des Eisens beträgt.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich, dass ein Aequivalent erregten Sauerstoffes es vermag, den Magnetismus zweier Aeq. Eisenoxyduls gänzlich oder beinahe aufzuheben, was auf den Diamagnetismus des erregten Sauerstoffes schliessen lässt.

Mit der sogenannten Eisensäure ( $\text{FeO}_3$ ), d. h. mit deren Salzen sind, so viel ich weiss, noch keine Versuche angestellt worden. Da die genannte Verbindung noch mehr erregten Sauerstoff, als das Eisenoxyd enthält, so werden auch eisensaure Salze noch weniger magnetisch sein, als die Eisenoxydsalze, d. h. diamagnetisch sich verhalten.

Ueber die magnetischen Verhältnisse der basischen Oxyde der magnetischen Metalle, des Nickels und Kobalts und ihrer Superoxyde, ist mir ebenfalls noch nichts bekannt geworden; wahrscheinlich gleichen sie denen des Eisenoxyduls und Eisenoxyds.

Der Stickstoff wird für ein magnetisch indifferentes Element gehalten, und da derselbe mehrere Oxydationsstufen hat, in welchen der Sauerstoff verschiedene chemische Zustände zeigt, so besitzen diese Verbindungen, mit Bezug auf die vorliegende Frage, ein ganz eigenthümliches Interesse.

Der gesammte Sauerstoffgehalt des Stickstoffoxyds ( $\text{NO}_2$ ) existirt in einem chemisch unthätigen Zustande, ähnlich demjenigen, in welchem das gewöhnliche Sauerstoffgas sich befindet. Wir haben daher in dieser Verbindung den unter e) erwähnten Fall.

Die neuesten Versuche Plücker's zeigen, dass der spezifische Magnetismus dieses Gases nahezu proportional seinem Sauerstoffgehalte, d. h. beinahe gleich ist dem Magnetismus eines aus gleichen Raumtheilen bestehenden Gemenges von Sauerstoff- und Stickgas, unter sonst gleichen Umständen verglichen mit dem Magnetismus eines gleichen Volumens von Stickstoffoxydgas.

Auch diese Thatsache zeigt, dass der Magnetismus des Sauerstoffes durch die chemische Vergesellschaftung dieses Elementes nicht nothwendig aufgehoben werden muss.

In der voranstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dass das Stickstoffoxyd der ausgezeichnetste Sauerstofferreger sei, insofern ein Aequivalent desselben das Vermögen besitzt, schon in der Kälte zwei Aequivalente gewöhnlichen Sauerstoffes augenblicklich in den erregten Zustand zu versetzen und mit demselben chemisch sich zu vergesellschaften: weshalb ich auch der hieraus entspringenden Verbindung die Formel  $\text{NO}_2 + 2\overset{\circ}{\text{O}}$  gebe und sie Stickstoffsuperoxyd oder ozonisirtes Stickstoffoxyd nenne.

Gemäss der oben ausgesprochenen Vermuthung sollte beim Zusammentreffen zweier Aequiv. gewöhnlichen Sauerstoffs mit einem Aequiv. Stickstoffoxyd eine wesentliche Veränderung des magnetischen Zustandes des ersteren Gases stattfinden, ähnlich derjenigen, welche bei der Verbindung eines Aequiv. erregten Sauerstoffs mit zwei Aequiv. Eisenoxydul eintritt.

Die Plücker'schen Versuche lehren, dass diese Veränderung in der That auch stattfindet; denn ihnen zufolge verhält sich flüssiges  $\text{NO}_2 + 2\overset{\circ}{\text{O}}$  diamagnetisch und das dampfförmige magnetisch indifferent oder schwach diamagnetisch.

Vom Stickstoffoxydul (NO) wissen wir, dass dessen Sauerstoff in einem Zustande sich befindet etwas verschieden von demjenigen, in welchem der Sauerstoff in  $\text{NO}_2$  existirt; denn während z. B. ein glimmender Spahn in letzterem völlig erlöscht, flammt er in NO mit grosser Lebhaftigkeit auf. Wenn nun der Zustand des im Oxydul vorhandenen Sauerstoffs auch nicht ganz derjenige ist, in welchem die Hälfte des Sauerstoffs des Stickstoffsuperoxyds sich befindet, wie aus dem verschiedenen Verhalten beider Oxyde zur Guajakinctur u. s. w. hervorgeht, so darf man doch annehmen, dass der im Stickstoffoxydul enthaltene Sauerstoff chemisch erregter sei, als derjenige des Stickoxyds, und eben damit dürfte auch die Thatsache zusammen hängen, dass NO ein weniger magnetisches Gas als  $\text{NO}_2$  ist.

Ueber die sogenannte salpetriche Säure ( $\text{NO}_3$ ) habe ich aus rein chemischen Gründen schon längst die Ansicht ausgesprochen, (siehe oben) dass sie keine ursprüngliche Oxydationsstufe des Stickstoffs, sondern nur eine Art von Auflösung des

gasförmigen  $\text{NO}_2$  in flüssigem  $\text{NO}_4$  sei, bewerkstelliget unter dem Einfluss einer niedrigen Temperatur.

Der Bonner Physiker hat gezeigt, dass auch in magnetischer Beziehung  $\text{NO}_3$  wie ein Gemeng von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_4$  sich verhalte

Mit der wasserfreien Salpetersäure sind noch keine magnetischen Versuche angestellt worden; da sie  $\text{NO}_2 + 3\text{O}$  ist, so dürfte sie noch diamagnetischer sein als das flüssige  $\text{NO}_2 + 2\text{O}$ . Das Monohydrat der Salpetersäure, welches ich für eine Verbindung des Stickstoffsuperoxyds mit Wasserstoffsuperoxyd ( $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ ) ansehe, ist entschieden diamagnetisch.

Gewöhnliches Sauerstoffgas wird bekanntlich von schwammförmigem Platin ziemlich reichlich verschluckt und in den chemisch erregten Zustand versetzt. Vergleichende Versuche mit sauerstofffreiem und sauerstoffbehaftetem Metall werden zeigen, ob der durch Platin erregte Sauerstoff noch eben so magnetisch ist, als das gewöhnliche Gas. Meine neueren Versuche haben dargethan, dass Terpentinöl u. s. w. merklich viel Sauerstoffgas aufnehmen und in den erregten Zustand überführen kann. Das am stärksten oxygenirte Terpentinöl, welches ich bis jetzt dargestellt habe, enthielt dem Gewichte nach  $\frac{1}{20}$  erregten Sauerstoff (bestimmt durch die Menge einer normalen Indigolösung, welche durch ein Gramm oxygenirten Oeles zerstört wurde). Da ein solches Terpentinöl wenigstens das 35fache seines Volumens an Sauerstoffgas enthält, so müsste es auch 35 Mal stärker magnetisch als ein ihm (dem Oele) gleiches Volumen gewöhnlichen Sauerstoffgases sein, vorausgesetzt: der erregte Zustand dieses Körpers übe keinen Einfluss auf seinen Magnetismus aus und verhalte sich das sauerstofffreie Terpentinöl magnetisch indifferent. Weil aber das reine Terpentinöl diamagnetisch und diess nach meiner Vermuthung auch der erregte Sauerstoff ist, so sollte das stark oxygenirte Terpentinöl auch ein stark diamagnetischer Körper sein. Ich habe thatsächliche Gründe zu vermuthen, dass dem so sei.

Da, wie ich glaube, ein inniger Zusammenhang zwischen den chemischen und magnetischen Zuständen des Sauerstoffs besteht, so ist sehr zu wünschen, dass diese Verhältnisse Gegenstand der Forschung, d. h. möglichst vieler Versuche mit den verschiedenartigsten Sauerstoffverbindungen werden möchten.

Da es so viele Körper giebt, welche in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff sich vereinigen und zwar so, dass der Sauerstoff in einer Oxydationsstufe im gewöhnlichen Zustande sich befindet, ein Theil dieses Elementes aber in einer anderen erregt ist, so mangelt es an dem Untersuchungsmaterial nicht. Natürlich müssten die zu prüfenden Substanzen vor allem chemisch rein sein, die Versuche immer mit einer genauen Ermittlung der magnetischen Beschaffenheit des Radikales beginnen und dann diejenige seiner verschiedenen Oxydationsstufen folgen. Vielleicht eignen sich folgende Reihen von Oxydationsstufen am besten für den besagten Zweck.

H, HO, HO<sub>2</sub>; K, KO, KO<sub>3</sub>; Mn, MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Pb, PbO, PbO<sub>2</sub>; Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>; Bi, BiO<sub>3</sub>, BiO<sub>5</sub>; Ni, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Co, CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO; Hg, Hg<sub>2</sub>O, HgO; Ag, AgO, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Au, AuO, AuO<sub>3</sub>; Pt, PtO, PtO<sub>2</sub>.

Da ich Chlor, Brom und Jod für Sauerstoffverbindungen halte, in welchen ein Theil ihres Sauerstoffgehaltes ähnlich chemisch erregt ist, wie ein Theil des in der Untersalpetersäure enthaltenen Sauerstoffs, so müssten bei der Richtigkeit dieser Ansicht und der Annahme, dass der erregte Sauerstoff diamagnetisch sei, die genannten Salzbilder ein magnetisches Verhalten zeigen ähnlich demjenigen von NO<sub>2</sub> + 2O.

Die Versuche Plücker's lehren, dass das Chlorgas, von den Chemikern so oft an die Seite des Sauerstoffs gestellt, letzterem Elemente in magnetischer Hinsicht ganz und gar nicht gleicht, wohl aber die grösste Uebereinstimmung mit der Untersalpetersäure zeigt.

Chlorgas und dampfförmige Untersalpetersäure sind nicht magnetische oder schwach diamagnetische Materien und wahrscheinlich verhalten sich Brom- und Joddampf wie Chlorgas.

**3. Optisches Verhalten.** In diesem Abschnitte werde ich darzuthun suchen, dass der Sauerstoff in seinen verschiedenen chemischen Zuständen auch ein sehr verschiedenartiges Verhalten zum Lichte zeigt, dass nämlich auf letzteres der erregte Sauerstoff einen zerstörenden Einfluss ausübt.

Frühere Beobachtungen und auch meine eigenen neueren Versuche haben es ausser Zweifel gestellt, dass das Licht in einer sehr nahen Beziehung zur chemischen Thätigkeit des Sauerstoffs steht, d. h., dass das Licht dem gewöhnlichen Sauerstoff-



gas eine ozonähnliche Wirksamkeit verleiht; denn besonnetes Sauerstoffgas färbt die Guajaktinctur, zerstört die Indigolösung, oxydirt das Schwefelblei u. s. w., Wirkungen, die das Ozon auch in der Dunkelheit hervorbringt.

Schon das allgemeine Gesetz, gemäss welchem es keine Wirkung ohne Gegenwirkung in der Natur giebt, lässt schliessen, dass derjenige Theil des Sonnenlichtes, welcher gewöhnliches Sauerstoffgas erregt hat, nicht mehr Das sein kann, was er vor dieser Einwirkung gewesen; wie z. B. die Wärme, welche nullgradiges Eis in nullgradiges Wasser verwandelt hat, auch nicht mehr in dem Zustande sich befindet, in welchem sie gewesen, bevor sie eine solche Eisschmelzung verursachte.

Die Wärme, welche das Eis schmilzt, verliert die Fähigkeit auf das Gefühl oder das Thermometer zu wirken, wird, wie die Schule es ausdrückt, gebunden.

Worin besteht aber die Veränderung desjenigen Lichtes, welches die chemische Erregung des Sauerstoffs bewerkstelligt? Nach meinem Dafürhalten darin, dass dieses Licht das Vermögen einbüsst, auf der Netzhaut die Empfindung von Helle hervorbringen. Umgekehrt nehme ich natürlich auch an, dass der durch irgend eine Ursache in den Zustand chemischer Erregtheit versetzte Sauerstoff die Fähigkeit besitzt, Licht auszulöschen.

Die Gründe, welche mich zu dieser gedoppelten Annahme führen, sollen sofort angegeben werden und zwar will ich zunächst die Thatsachen hervorheben, welche mir zu beweisen scheinen, dass auch der gebundene erregte Sauerstoff lichtauslöschend wirke.

1. Das Stickstoffoxyd und der gewöhnliche Sauerstoff gehören bekanntlich zu den farblosesten und durchsichtigsten also unsichtbaren Gasarten; bei ihrem Zusammentreffen entsteht aber sofort ein sichtbarer Körper, ein braunrother Dampf, d. h. eine Materie, welche einen grossen Theil des in sie eindringenden Lichtes auslöscht.

Weiter oben haben wir gesehen, dass die chemische Beschaffenheit des Sauerstoffs unter diesen Umständen eine wesentliche Veränderung erleidet: die zwei Aequiv. Sauerstoff, welche sich mit einem Aequiv. Stickstoffoxyd vergesellschaften, gehen aus ihrem ursprünglich unerregten — in den erregten

Zustand über und mit dieser Zustandsveränderung tritt auch das lichtzerstörende Vermögen der neuen Verbindung auf.

Werden umgekehrt auf irgend eine Weise der Untersalpetersäure ihre zwei Aequiv. erregten Sauerstoffs entzogen, so erscheint  $\text{NO}_2$  wieder farblos, wie diess auch der entzogene Sauerstoff selbst thut, wenn man ihn isolirt oder irgendwie in den gewöhnlichen Zustand überführt.

Aus der Thatsache, dass das Stickoxyd - und gewöhnliche Sauerstoffgas jedes für sich farblos und vollkommen durchsichtig sind, dass die vereinigten Gase minder durchsichtig d. h. gefärbt erscheinen, dass beim Zusammentreffen beider Gase der Sauerstoff in den erregten Zustand tritt und dass endlich die Färbung der Gase bei der Trennung des einen vom andern oder bei der Ueberführung des erregten Sauerstoffs von  $\text{NO}_2$  in unerregtes Gas wieder verschwindet, bin ich geneigt den Schluss zu ziehen, dass die nächste Ursache des lichtzerstörenden Vermögens der Untersalpetersäure in dem chemisch erregten Zustande zweier Aequivalente Sauerstoff dieser Verbindung liege.

Die Erfahrung lehrt, dass die Wärme die chemische Thätigkeit des freien und gebundenen Sauerstoffs steigert; einen solchen Einfluss übt die Wärme auch auf den erregten Sauerstoff der Untersalpetersäure aus, was daraus erhellt, dass die erhitzte Säure energischer oxydirt, als diess die kalte thut.

Hieraus würde aber auch folgen, dass das lichtzerstörende Vermögen der Untersalpetersäure mit ihrer Temperatur wüchse.

Von  $\text{NO}_2$  haben meine Versuche folgendes gelehrt: bei  $50^\circ$  unter Null ist dasselbe ein völlig farbloser krystallinischer Körper, zwischen  $30^\circ$ — $40^\circ$  lichtgelb, zwischen  $20^\circ$ — $30^\circ$  hellcitronengelb, beim Schmelzpunct (ungefähr  $20^\circ$ ) hellhoniggelb, bei  $0^\circ$  tiefhoniggelb, von da an bis zum Siedepunkte wächst die Färbung ziemlich rasch und wohl bekannt ist, dass selbst der Dampf von  $\text{NO}_2$  um so dunkler gefärbt erscheint, je höher dessen Temperatur ist, so dass er in der Glühhitze beinahe schwarz aussieht.

Noch eine andere Einwirkung der Untersalpetersäure auf das Licht hängt nach meiner Ansicht auf das Innigste mit dem erregten Zustande eines Theiles des in dieser Verbindung enthaltenen Sauerstoffs zusammen, die Thatsache nämlich, dass das

Spectrum des Lichts, welches durch den Dampf von  $\text{NO}_4$  gegangen, eine grosse Zahl ungewöhnlicher dunkler Streifen zeigt und zwar eine um so grössere, je höher die Temperatur des Dampfes ist.

Es erhellt hieraus, dass Lichtarten von gewisser Brechbarkeit auf ihrem Wege durch Untersalpetersäuredampf die Fähigkeit verlieren auf die Netzhaut zu wirken, d. h. ausgelöscht werden.

Ziemlich auffallend muss die Thatsache erscheinen, dass die wasserhaltige Salpetersäure farblos ist, obgleich dieselbe viel erregten Sauerstoff enthält. Hängt diese Farblosigkeit etwa zusammen mit dem merkwürdigen Vermögen des Wassers in manchen Fällen farbenzerstörend oder lichterweckend, d. h. wie die Kälte zu wirken? Concentrirte und noch ziemlich stark gefärbte Lösungen von Eisenoxysalzen z. B. werden beim Vermischen mit Wasser gerade so entfärbt wie durch Abkühlung.

Die Einwirkung des Wassers und anderer Materien z. B. der Alkalien und Säuren auf die Färbung vieler Substanzen werde ich in einer späteren Abhandlung umständlich besprechen, bei welcher Gelegenheit es sich zeigen wird, dass diese Einflüsse ein nicht geringes Interesse haben und in hohem Grade unsere Aufmerksamkeit verdienen.

2. Eine verdünnte Lösung frischen, d. h. gelblichen Guajakharzes in Weingeist ist sehr durchsichtig und beinahe farblos, und wie wohl bekannt, vermag gewöhnliches dunkles Sauerstoffgas die optischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit nicht zu verändern.

Ist aber das genannte Gas durch Licht, Electricität, Phosphor, Quecksilber u. s. w. erregt, so vergesellschaftet es sich leicht mit der Harzlösung, dieselbe blau färbend, gerade so wie dies  $\text{NO}_2 + 2\text{O}$ ,  $\text{PbO} + \text{O}$  u. s. w. thut.

Entzieht man auf irgend eine Weise, z. B. durch schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff, Zink u. s. w., der Guajaktinctur ihren erregten Sauerstoff, d. h. führt man diesen in den unerregten Zustand zurück, so erhält damit auch die Flüssigkeit ihre ursprüngliche Farblosigkeit wieder.

Lässt man den erregten Sauerstoff mit der Harzlösung vergesellschaftet, so fängt er bald an auf die Bestandtheile des Guajaks oxydirend einzuwirken, in Folge dessen er in den ge-

wöhnlichen Zustand zurücktritt. Daher die spontane Entfärbung der durch Bleisuperoxyd u. s. w. gebläuten Guajakinctur.

Es verdient hier bemerkt zu werden, dass oxygenirtes Terpentinöl, Citronenöl u. s. w., wie auch das Wasserstoffsuperoxyd ähnlich dem Salpetersäurehydrate farblos sind, trotz ihres nicht geringen Gehalts an erregtem Sauerstoff. Diese Materien bilden daher, wie aus den folgenden Angaben noch deutlicher erhellen wird, sehr grosse und deshalb aller Beachtung werthe Ausnahmen von der Regel.

3. Da man das wasserfreie Eisenoxydul noch nicht hat darstellen können, so wissen wir auch nichts von seinem Verhalten zum Licht. Das Eisenoxydulhydrat ist weiss und wirkt wie das Stickstoffoxyd erregend auf gewöhnliches Sauerstoffgas ein, wobei sich  $2\text{FeO}$  mit  $\overset{\text{O}}{\text{O}}$  zu Eisenoxyd vergesellschaftet, welches selbst im Hydratzustande noch ziemlich stark gefärbt ist.

Wie  $\text{NO}_2 + 2\overset{\text{O}}{\text{O}}$  um so dunkler wird, je mehr man es erhitzt, so auch  $2\text{FeO} + \overset{\text{O}}{\text{O}}$ , welches bei einer der Rothgluth nahen Temperatur beinahe schwarz erscheint.

Die meisten Eisenoxydsalze sind auch noch bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger stark gefärbt. Meine Versuche haben mir gezeigt, dass sie alle beim Erwärmen dunkler, beim Abkühlen heller werden. Einige Eisenoxydsalze sind bei gewöhnlicher Temperatur völlig weiss, wie z. B. das sogenannte neutrale schwefelsaure Eisenoxyd und das saure krystallisirte Nitrat. Nach meinen Beobachtungen färben sich auch diese Salze in der Wärme gelb oder gelbbraun.

Einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen selbst noch die in Wasser gelösten Salze, so dass z. B. eine bei  $20^\circ$  noch deutlich gefärbte Auflösung von salzsaurem oder salpetersaurem Eisenoxyd schon bei  $0^\circ$  farblos, bei  $50^\circ$  viel dunkler als bei  $20^\circ$  erscheint.

Man darf daher wohl sagen, dass mit Bezug auf ihr Verhalten zum Lichte die Eisenoxydsalze um so mehr den Oxydulsalzen von gewöhnlicher Temperatur sich nähern, je stärker jene abgekühlt werden.

Da die Eisensäure noch mehr erregten Sauerstoff enthält, als das Eisenoxyd, so ist die Thatsache, dass die eisensauren

Salze tiefer als die Eisenoxydsalze gefärbt sind, ganz in der Regel.

4. Das weisse Bleioxydhydrat färbt sich in Berührung mit Ozon erst gelb, dann rothgelb und endlich braun, d. h. wird in  $\text{PbO} + \text{O}$  verwandelt, welches bekanntlich schon in der Kälte stark Licht auslöschend wirkt. Aus diesem Grunde kann auch der Farbenwechsel, den das Bleisuperoxyd bei Veränderung seiner Temperatur zeigt, nicht mehr sehr augenfällig sein, ich habe mich aber überzeugt, dass dieses Oxyd bis  $40^\circ$  unter Null merklich heller aussieht, als bei  $100^\circ$  über Null.

Die Verbindung des Bleioxyds mit dem Superoxyde, wie wir sie in der Mennige haben, ist ihrer helleren Farbe wegen sehr geeignet, den Einfluss der Erregtheit des Sauerstoffes (d. h. der Temperatur) auf dessen Verhalten zum Licht anschaulich zu machen. Es verhält sich das rothe Bleioxyd wie das Eisenoxyd, d. h. nimmt in der Hitze eine beinahe schwarze Farbe an. Umgekehrt wird die Mennige um so heller, je mehr man sie abkühlt: so dass dieselbe bei  $40^\circ$  unter Null matt röthlich gelb aussieht, während sie bei  $40^\circ$  über Null schon ein lebhaftes Roth zeigt. Bei  $100^\circ$  unter Null dürfte die Mennige weiss sein.

Das wasserfreie Bleioxyd ist schon bei gewöhnlicher Temperatur gelb, wird beim Abkühlen immer heller, beim Erwärmen tiefer gefärbt.

Die Verbindungen des Oxydes mit Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel farblos; die Bleisalze aber, welche merklich stark erhitzt werden können, ohne eine Zersetzung zu erleiden, wie z. B. das schwefelsaure und phosphorsaure Bleioxyd, werden beim Erhitzen gelb.

Die Farbenveränderungen, welche das Superoxyd, die Mennige, das Bleioxyd und die Bleisalze bei ihrem Temperaturwechsel zeigen, schreibe ich natürlich der gleichen Ursache zu, von welcher ich den Farbenwechsel der Untersalpetersäure, des Eisenoxyds u. s. w. ableite. Insofern nämlich die Wärme die chemische Erregtheit des Sauerstoffes dieser Bleiverbindungen steigert, wird auch das Licht auslöschende Vermögen dieses Elementes vergrössert. Dass der Sauerstoff, z. B. im erhitzten Bleioxyd, erregter als im kalten ist, beweist die Thatsache, dass viele oxydirbare Substanzen, welche in der Kälte ohne Wirkung auf das Oxyd sind, dasselbe in der Wärme leicht reduciren.

5. Das weisse Manganoxydulhydrat versetzt wie das Eisenoxydulhydrat das mit ihm in Berührung tretende gewöhnliche Sauerstoffgas in den erregten Zustand, und ein Aequivalent des erregten Sauerstoffs tritt mit drei Aequivalenten Oxydul zusammen, um  $2\text{MnO} + \text{MnO}_2$  oder  $3\text{MnO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  zu bilden, welches rothbraun ist. Da diese Verbindung nicht weiter erregend auf das gewöhnliche Sauerstoffgas einwirkt, so bildet sich auch bei noch so lange dauernder Berührung beider Materialien kein Mangansuperoxyd. Setzt man aber das Manganoxyd der Einwirkung des Ozons aus, so geht jenes in Superoxyd über und ebenso das Oxydul des krystallisirten oder in Wasser gelösten Mangansulphates. Die theilweise oder gänzliche Umwandlung des Manganoxydulhydrats hat eine Verdunklung der Farbe zur Folge, die um so tiefer wird, je reichlicher das Oxydul mit erregtem Sauerstoff sich beladet.

Nach meinen Versuchen wird das Manganoxyd um so heller, je stärker man es abkühlt, und in der Hitze nimmt es die Farbe an, welche das Superoxyd in der Kälte hat.

Auch die Verbindung des Mangansuperoxyds mit Wasserstoffsuperoxyd ( $2\text{MnO}_2 + 3\text{HO}_2$ ) (die wässerige Uebermangansäure) zeichnet sich durch ihr bedeutendes Lichtauslöschungsvermögen aus.

Eine Auflösung dieser Säure oder des übermangansauren Kalis so tief blauröth gefärbt, dass dieselbe beinahe undurchsichtig erscheint, wird, wenn auf  $50^\circ$  unter Null abgekühlt, hellroth wie Rosenquarz, und vielleicht bei  $100^\circ$  unter Null selbst farblos. Dass dieses Hellerwerden der Farbe nicht von dem veränderten Aggregatzustande herrührt, geht aus der That-  
sache hervor, dass die erstarrte Säure von  $50^\circ$  unter Null dunkler wird, sobald ihre Temperatur anfängt zu steigen, ohne dass mit dieser Farbenveränderung schon eine Schmelzung verbunden wäre. Setzt man der tief gefärbten Säure eine hinreichende Menge schweflichter Säure zu, so erhält man sofort eine farblose Lösung von schwefelsäurehaltigem Mangansulphat. Die fünf Aequivalente erregten Sauerstoffes, welche in der Uebermangansäure enthalten sind, werden durch die schweflichte Säure in den gewöhnlichen oder minder stark erregten Zustand zurückgeführt, und damit wird auch ihr lichtauslöschendes Vermögen

zerstört; wie dasselbe aus einem gleichen Grunde durch Abkühlung ebenfalls vermindert oder vernichtet werden kann.

6. Im Quecksilberoxyd ist erregter Sauerstoff enthalten, wie aus dem Verhalten dieser Verbindung zur Guajaktinctur hervorgeht. Bekanntlich zeigt das Quecksilberoxyd bei verschiedenen Temperaturen sehr verschiedene Färbungen, je erhitzter, um so dunkler, so dass es unmittelbar vor seinem Zerfallen in Metall und gewöhnliches Sauerstoffgas schwarz erscheint. Meine Versuche zeigen, dass das gleiche Oxyd um so heller wird, je mehr man es abkühlt. Oxyd von  $50^{\circ}$  unter Null sieht gegen Oxyd von  $40^{\circ}$  über Null blass röthlich-gelb aus. Möglich ist es, dass schon bei  $100^{\circ}$  unter Null das Oxyd weiss erscheint.

Quecksilberoxydsalze, welche sich merklich stark erhitzen lassen, ohne eine Zersetzung zu erleiden und bei gewöhnlicher Temperatur weiss sind, wie z. B. das schwefelsaure Quecksilberoxyd, erscheinen in der Hitze gelb. Selbst das Nitrat nimmt diese Färbung an, ehe es sich zersetzt, und das schon in der Kälte gelbe Oxydulnitrat zeigt in der Hitze die Farbe des kalten Quecksilberoxyds.

Auffallend ist, dass das Quecksilberoxydul lichtzerstörender wirkt, als das Oxyd. Sollte etwa der Sauerstoff in jenem stärker erregt, als in diesem sein? Die Thatsache, dass das Oxydul leicht in Metall und Oxyd zerfällt und ziemlich rasch die Guajaktinctur bläut, scheint zu Gunsten einer solchen Ansicht zu sprechen.

7. Die Chromsäure, welche die Hälfte ihres Sauerstoffes im stark erregten Zustande enthält, kann als eine der merkwürdigsten Materien gelten, hinsichtlich der Abhängigkeit ihres Verhaltens zum Lichte von der Temperatur. Bei  $50^{\circ}$  unter Null erscheint dieselbe hellroth, bei  $0^{\circ}$  merklich dunkler, und immer grösser wird ihr lichtauslöschendes Vermögen, je höher ihre Temperatur geht, so dass sie bei einem Wärmegrade nahe dem, bei welchem sie in Oxyd und gewöhnliches Sauerstoffgas zerfällt, beinahe schwarz aussieht. Bei den stärksten Kältegraden, die wir hervorzubringen vermögen, dürfte daher die Chromsäure gelb oder selbst weiss sein.

Auch die in Wasser gelöste Säure zeigt die Abhängigkeit ihres lichtzerstörenden Vermögens von dem Grade der Erregtheit

ihres Sauerstoffes, d. h. ihrer Temperatur, noch in augenfälliger Weise. Füllt man ein Probegläschen mit einer kalten Chromsäurelösung, die so dunkel ist, dass man durch dieselbe eben noch die Umrisse einer Kerzenflamme deutlich wahrnehmen kann, und erhitzt man das Gläschen bis zum Siedepuncte des Wassers, so lässt sich die Flamme durch die Säure nicht mehr sehen, wohl aber wieder durch die abgekühlte. Eine beinahe bis zur Undurchsichtigkeit dunkel gefärbte Säurelösung erscheint bei grossen Kältegraden hellgelb. Selbst die an Basen gebundene Säure ist der freien noch ähnlich und zwar im gelösten wie im festen Zustande. Das feste Kalibichromat wird bei steigender Temperatur immer dunkler und bei seiner Schmelzung braunschwarz, und umgekehrt immer heller, je stärker man es abkühlt.

Wohl bekannt ist ebenfalls, dass das gelbe einfach chromsaure Kali in der Hitze die morgenrothe Farbe des kalten Bichromates zeigt, und meine Versuche haben dargethan, dass auch die gelösten Salze noch in merklicher Weise mit steigender oder abnehmender Temperatur dunkler oder heller werden.

Noch liessen sich viele andere Thatsachen anführen, welche zu Gunsten der Annahme sprechen, dass auch der gebundene Sauerstoff um so mehr Licht auslöscht, je stärker erregt derselbe ist, wie z. B. die dunkeln Oxyde der edlen Metalle; für meinen Zweck genügen aber die angeführten Beispiele. Ehe ich zur Besprechung anderer Gegenstände übergehe, kann ich jedoch nicht umhin, noch einige Bemerkungen allgemeiner Art über das Verhalten der metallischen Oxyde zum Licht zu machen.

Dass dieselben, mit wenigen Ausnahmen, in der Hitze sich dunkler färben, ist schon längst bekannt, ohne dass aber dieser Thatsache, trotz ihrer Allgemeinheit, eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden wäre. Ebenso haben die verschiedenen Färbungen, welche in der Regel verschiedene Oxydationsstufen eines und eben desselben Metalles besitzen, die Chemiker wenig interessirt. Man beschreibt diese Farben, wie etwa in der Botanik diejenigen der Blüthen, betrachtet sie für kaum mehr als eine Zufälligkeit; und hat sie bis jetzt jedenfalls als ziemlich gleichgültige Erscheinungen behandelt. Künftighin dürften diese Farbenverhältnisse vielleicht mit anderen Augen betrachtet werden.



In Bezug auf die vorliegenden Fragen scheinen mir diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur farblos sind, ein ganz eigenthümliches Interesse darzubieten.

Man darf wohl annehmen, dass die chemische Wirksamkeit des Sauerstoffes nach aussen hin um so schwächer oder dessen chemische Indifferenz um so grösser werde, je oxydirbarer der Körper ist, mit welchem der Sauerstoff sich chemisch vergesellschaftet findet.

Da Wasserstoff, Phosphor, Silicium, Brom, Kohlenstoff, Kalium, Magnium u. s. w. höchst oxydirbare Materien sind, so darf man deshalb annehmen, dass der Grad der chemischen Erregtheit des Sauerstoffes, enthalten im Wasser, in der Kieselsäure u. s. w., ein äusserst niedriger und somit auch das lichtauslöschende Vermögen dieses Körpers ein sehr geringes sei.

Der Augenschein lehrt in der That auch, dass das Wasser, der Bergkrystall u. s. w. einen hohen Grad von Durchsichtigkeit besitzen und in kleinern Massen wenigstens völlig farblos für unser Auge sind.

Selbst ein Temperaturwechsel von einigen hundert Graden scheint auf das optische Verhalten der genannten Sauerstoffverbindungen noch keinen merklichen Einfluss auszuüben.

Die Oxydirbarkeit des Zinks wird von derjenigen des Wasserstoffs, Siliciums u. s. w. zwar um ein Bedeutendes übertroffen; nichtsdestoweniger ist aber jenes Metall noch mit einer so grossen Affinität zum Sauerstoffe begabt, dass dessen Oxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur weiss erscheint.

Nehmen wir an, der in dieser Verbindung enthaltene Sauerstoff sei unter sonst gleichen Umständen nicht stärker erregt, als es der freie gewöhnliche Sauerstoff ist und setzen wir ferner voraus, dass die Wärme in gleicher Weise chemisch erregend auf diesen gebundenen und freien Sauerstoff einwirke und das lichtzerstörende Vermögen beider um so grösser werde, je höher deren Temperatur geht, so fragt es sich, welches die optische Wirkung sei, welche eine gleich starke Erhitzung auf Zinkoxyd und freien Sauerstoff hervorbringe.

Da bei gleicher Temperatur unter gleichen Raumtheilen Zinkoxydes und freien Sauerstoffes sehr verschiedene Gewichtsmengen des letzten Elementes enthalten sind, d. h. der im Zink-

oxyd vorhandene Sauerstoff viel dichter als der freie ist, so lässt sich erwarten, dass dieselbe Temperaturerhöhung auf das lichtzerstörende Vermögen des dichten Sauerstoffes einen Einfluss ausüben werde, merklich stärker als derjenige, den sie gegen den dünnern freien Sauerstoff zeigt.

Zinkoxyd von 300° erscheint tiefgelb gefärbt, Sauerstoffgas von gleicher Temperatur kommt meinem Auge noch eben so durchsichtig und farblos vor, als das eiskalte Gas. Wir werden indessen weiter unten sehen, dass zwischen der Grösse des lichtzerstörenden Vermögens bedeutender Massen kalten und erwärmten Sauerstoffgases ein merklicher Unterschied sich wahrnehmen lässt.

Schon in der voranstehenden Abhandlung ist nachgewiesen worden, dass die Dämpfe der Untersalpetersäure, des Broms, Jods und Chlors darin sich gleichen, dass sie alle mehr oder weniger stark lichtauslöschende Materien sind, wie diess aus ihrer Färbung und den ungewöhnlich dunkeln Streifen erhellt, welche im Spectrum des durch diese Gase gegangenen Lichtes auftreten.

Aber auch noch in einer anderen Beziehung sind Brom, Jod und Chlor nicht nur der Untersalpetersäure, sondern auch einer grossen Anzahl von Verbindungen, die erregten Sauerstoff enthalten, ganz und gar ähnlich, darin nämlich, dass jene Salzbilder wie diese oxydirten Materien um so mehr Licht auslöschen, je höher ihre Temperatur ist.

*Jod.* Da das Jod schon in der Kälte schwarz erscheint, so kann dasselbe bei den verschiedenen Temperaturen, innerhalb deren Grenzen es noch fest oder flüssig ist, keine so grosse Verschiedenheit in seiner Färbung zeigen. Indessen habe ich Gründe zu vermuthen, dass Jod bei 100° unter Null ganz anders aussehe als Jod bei gewöhnlicher Temperatur; nämlich lichtgrün wo nicht ganz farblos. Dadurch aber, dass man das Jod verdünnt, d. h. durch einen farblosen Körper vertheilt, kann man sich von der Verschiedenheit der Stärke des lichtzerstörenden Vermögens dieser Materie bei verschiedenen Temperaturen leicht überzeugen. Im Allgemeinen darf man sagen, das sich Jodlösungen wie die flüssige Untersalpetersäure, die Lösungen der Chromsäure, der Chromate u. s. w. verhalten, d. h. dass jene wie diese in der Wärme dunkler als in der Kälte sind.

Am besten eignet sich für derartige Versuche Jodkaliumlösung. Hat man in derselben so viel Jod gelöst, dass man durch die kalte Flüssigkeit (enthalten in einem Probegläschen) die Umrisse einer Kerzenflamme z. B. in einer fussgrossen Entfernung eben noch deutlich wahrnehmen kann, so verschwindet letztere dem Auge gänzlich, wenn die Lösung bis auf  $100^{\circ}$  erhitzt ist, wobei es sich von selbst versteht, dass bei der Abkühlung die Flamme wieder sichtbar wird. Unter sonst gleichen Umständen erscheint letztere schon bei  $40^{\circ}$  über Null durch unsere Lösung merklich dunkler, als bei  $0^{\circ}$ .

Von der auffallendsten Art aber zeigt sich die Verschiedenheit des lichtzerstörenden Vermögens unserer jodhaltigen Materie bei verschiedenen Temperaturen unter folgenden Umständen.

Führt man in ein Kältegemisch, das eine Temperatur von  $45$ — $50^{\circ}$  unter Null hat, ein Probegläschen ein, dessen Wandungen mit einer jodhaltigen Jodkaliumlösung behaftet sind, die im flüssigen Zustande eben so dunkel wie das Brom gefärbt ist, so erstarrt diese Flüssigkeit sofort und zeigt im ersten Augenblick eine dunkelrothe Färbung, bei weiterer Abkühlung eine hellrothe, dann eine gelbe und endlich eine lichtlauchgrüne, welche dem Weissen sich nähert. Bei einer Kälte von  $60$ — $70^{\circ}$  unter Null erscheint diese Materie sicherlich völlig farblos.

Lässt man die beinahe weiss aussehende Substanz von  $50^{\circ}$  unter Null nur langsam auf  $0^{\circ}$  steigen, so zeigt sich der Farbenwechsel natürlich in umgekehrter Ordnung, aber in einer noch viel mannichfaltigeren Weise, als diess bei der Abkühlung geschieht. Die Farbenordnung ist nämlich folgende: Nahe zu weiss, lichtlauchgrün, blaugrün, gelb, orange, gelbroth, hochroth, tiefroth, braunroth, wenn eben geschmolzen, schwarzroth. Wahrscheinlich treten bei noch langsamerer Abkühlung alle möglichen Farbenschattirungen auf.

Aus diesen Angaben ersieht man, dass unsere Materie noch viel mehr als das mangansaure Kali den Namen „mineralisches Chamäleon“ verdient und wird wahrscheinlich, dass es wenige Substanzen gebe, welche innerhalb einander so nahe liegenden Temperaturgrenzen, einen so reichen Farbenwechsel zeigen.

**Brom.** Dass das Brom bei  $20^{\circ}$  unter Null schon merklich heller, als bei  $0^{\circ}$  aussieht, ist bekannt; im fein zertheilten Zustande hat es nach meinen Beobachtungen bei  $-50^{\circ}$  eine hell-

rothgelbe Farbe, welche wahrscheinlich schon bei etwa  $70^{\circ}$  unter Null gänzlich verschwindet.

Kühlt man eine mit dichtem Bromdampf gefüllte Glasröhre bis auf  $50^{\circ}$  unter Null ab, so erscheint das Brom an den Wandungen des Gefässes als fein zertheilter, hell gelbrother Anflug.

Sehr leicht zeigt man die Abhängigkeit des lichtauslöschenden Vermögens des flüssigen Broms von seiner Temperatur an einer stark gefärbten Lösung dieses Körpers in Aether. Zwei gleich grosse mit einer solchen Lösung gefüllte Probegläschen, das eine auf  $25^{\circ}$  unter Null, das andere auf  $25^{\circ}$  über Null gebracht, lassen in ihrer Färbung einen schon sehr merklichen Unterschied wahrnehmen; die kältere Lösung ist viel heller als die wärmere.

*Chlor.* Mit dem flüssigen Chlor habe ich noch keine Versuche angestellt, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass dasselbe bei sehr niedriger Temperatur farblos erscheint. Das feste Chlorhydrat sieht bei  $40^{\circ}$  unter Null beinahe weiss aus, während das mit Chlor gesättigte Wasser ziemlich tiefgelb gefärbt ist.

Was die Dämpfe des Jods, Broms und Chlors betrifft, so glaube ich aus einigen vorläufig damit angestellten Versuchen folgern zu dürfen, dass auch sie um so dunkler werden, je mehr man sie erhitzt.

Diese Thatsachen beweisen, dass die drei letztgenannten Körper ein Verhalten zum Licht zeigen, ganz ähnlich demjenigen der Untersalpetersäure sowohl, als einer grossen Zahl von Materien, welche erregten Sauerstoff enthalten.

Und diese Aehnlichkeit ist natürlich einer der wichtigsten Gründe, welche mich bestimmen, das Jod, Brom und Chlor für zusammengesetzt, d. h. für das zu halten, wofür sie die ältere Chemie angesehen hat.

Wenn nun die oben angegebenen Thatsachen es wahrscheinlich machen müssen, dass der gebundene Sauerstoff in seinem erregten Zustande das Vermögen besitzt, Licht auszulöschen, so fragt es sich, wie in dieser Hinsicht das Ozon selbst, wie das durch Wärme und Licht chemisch erregte Sauerstoffgas sich verhält. Ist jenes vielleicht gefärbt wie das Chlor u. s. w. und verursacht es wie die Dämpfe der Untersalpetersäure ungewöhnliche dunkle Streifen im Spectrum? Zeigt vielleicht das stark erhitzte und beleuchtete Sauerstoffgas ein ähnliches Verhalten?

Leider lässt sich erstere Frage aus denselben Gründen nicht unmittelbar beantworten, weshalb wir noch nichts über die magnetische Beschaffenheit des Ozons zu sagen wissen; denn würde diese Materie im unvermengten Zustande selbst noch stärker als die Bromdämpfe gefärbt sein, so müsste dennoch ein Luftgemeng, das nur  $\frac{1}{5000}$  Ozon enthielte, uns farblos erscheinen.

Möglich ist aber, dass im Spectrum des Lichtes, welches durch eine dicke Schicht stark ozonisirter Luft gegangen, ausser den gewöhnlichen Frauenhofer'schen noch andere dunkle Linien sich wahrnehmen lassen und es ist daher wünschenswerth, dass derartige Versuche angestellt werden.

Ob stark erhitztes und beleuchtetes Sauerstoffgas mehr Licht auslösche als kaltes und minder stark beleuchtetes, darüber haben uns meines Wissens die Physiker noch nichts gesagt. Das Spectrum des Lichtes, welches durch dicke Schichten stark erhitzten Sauerstoffgases gegangen, dürfte hinsichtlich der Frauenhofer'schen Linien ebenfalls bemerkbare Abweichungen vom gewöhnlichen zeigen.

Folgende Thatsachen scheinen mir jedoch darauf hinzuweisen, dass erwärmter und beleuchteter Sauerstoff das Vermögen besitze, in einem merklichen Grade Licht auszulöschen.

1. Der tägliche Augenschein zeigt, dass die Sonne und die übrigen Himmelskörper uns immer und zwar zu verschiedenen Zeiten verschieden gefärbt erscheinen: hellgelb, tiefgelb, rothgelb u. s. w.

Würde das Sonnenlicht einen chemisch erregenden Einfluss auf das atm. Sauerstoffgas ausüben und würde unserer Annahme gemäss der Lichttheil, welcher diese Erregung verursacht, für die Netzhaut unempfindbar werden, so müsste das Sonnenlicht, selbst wenn es auch weiss an die obere Grenze der Atmosphäre gelangte, während seines Durchganges durch letztere eine theilweise Zerstörung erleiden, die um so bedeutender ausfiele, je grösser die Menge des Sauerstoffes gewesen, mit welchem dieses Sonnenlicht in Wechselwirkung gekommen. Von dem Lichte, welches senkrecht durch die Luft geht, würde weniger ausgelöscht werden, als von derselben Lichtmenge, welche schräg einfällt, wie diess z. B. bei Sonnenauf- und Untergang geschieht; weil nämlich im ersteren Falle das Licht mit weniger Sauerstoff

in Wechselwirkung geräth, als im letzteren Falle aus Gründen, die für sich selbst klar sind.

Deshalb müsste uns unter sonst gleichen Umständen die Sonne am Horizonte tiefer gefärbt als die Sonne im Zenith erscheinen, und müsste natürlich auch der Morgen- und Abendhimmel stärker gefärbt aussehen, als der Mittagshimmel.

Dass das Sauerstoffgas vom Lichte als solches erregt wird, gehört jetzt zu den bekanntesten Thatsachen der Chemie.

Insofern aber auch die Wärmestrahlen der Sonne das atm. Sauerstoffgas erregen, müsste unserer Hypothese zufolge die Erhöhung der Temperatur der Luft auch das lichtauslöschende Vermögen der letztern ebenfalls vergrössern, müsste daher unter sonst gleichen Umständen die warme Atmosphäre weniger durchsichtig als die kalte, d. h. der Himmel warmer Tage und Nächte weniger hell als derjenige der kalten sein u. s. w. Wie mir scheint, besteht zwischen diesen Consequenzen meiner Hypothese und der Erfahrung kein Widerspruch.

Setzen wir den Fall, der Sauerstoff der Atmosphäre wäre mit einem Theile ihres Stickstoffs zu Untersalpetersäure verbunden und nehmen wir überdiess an, dass diese Verbindung eine für die Temperaturverhältnisse unserer Erde beständige Gasart wäre, so würden die vorhin angeführten Lichterscheinungen noch in einer viel auffallenderen Weise als wirklich geschieht, stattfinden, in Folge des grossen Einflusses, den die Wärme auf das lichtzerstörende Vermögen der Untersalpetersäure ausübt. In den Polargegenden würde eine solche Atmosphäre vollkommen durchsichtig und farblos sein, in den tropischen Ländern dagegen stark rothgelb gefärbt erscheinen u. s. w.

2. Bekanntlich ist die Ursache der Frauenhofer'schen Linien noch nicht ermittelt, d. h. weiss man nicht, warum im Sonnenlichte Lichtarten von bestimmter Brechbarkeit fehlen.

Bringt die Sonne die fehlenden Lichtarten gar nicht hervor, oder werden dieselben erst ausgelöscht, während sie ihren Weg durch das Luftmeer nehmen? Ich bin geneigt, letzteres anzunehmen, d. h. zu vermuthen, dass diese Lichtzerstörung auf der oben erwähnten zwischen Sonnenlicht und atmosphärischem Sauerstoff stattfindenden Wechselwirkung beruhe.

Die Erfahrung lehrt uns, dass gewisse Luftarten die Erscheinung der dunklen Streifen des Spectrums in einem ausser-

ordentlich starken Grade zeigen, wie diess z. B. die Dämpfe der Untersalpetersäure thun, und die Erfahrung lehrt ferner, dass namentlich mit der Erhöhung der Temperatur auch das Vermögen dieser Dämpfe sowohl Licht im Allgemeinen auszulöschen, als auch jene dunkeln Linien des Spectrums zu erzeugen, sich vergrössert.

Ich habe mich bemüht, weiter oben zu zeigen, dass dieses Verhalten der Untersalpetersäure zum Lichte mit dem erregten Zustande des in ihr enthaltenen Sauerstoffes auf das Innigste zusammenhänge.

Da nun erfahrungsgemäss auch das gewöhnliche Sauerstoffgas mit steigender Erwärmung und Beleuchtung immer stärker chemisch erregt wird, so nehme ich natürlich an, dass nicht nur dessen lichtauslöschendes Vermögen im Allgemeinen, sondern auch seine Fähigkeit, das Frauenhofer'sche Phänomen hervorbringen insbesondere, mit der Stärke seiner (des Sauerstoffes) Insolation wachse.

Hieraus würde folgen, dass je nach dem senkrechteren oder schrägeren Wege, den eine gegebene Lichtmenge durch die Atmosphäre gegen die Erde nimmt, auch die Veränderung, welche dieses Licht mit Bezug auf die Frauenhofer'schen Linien erleidet, verschieden sei. Unter sonst gleichen Umständen müsste, wie man leicht einsieht, das Morgen- und Abendlicht genannte Linien stärker entwickelt zeigen, als diess das Licht der Mittagssonne thut. Die Versuche einiger Physiker haben dargethan, dass dem in der That auch so sei.

Bei genauerer Untersuchung des Spectrums in verschiedenen Ländern dürfte es sich herausstellen, dass unter sonst gleichen Umständen die Frauenhofer'schen Linien in heissen Gegenden zahlreicher und stärker als in kalten auftreten.

3. Es ist schon ihrer Allgemeinheit halber die Thatsache höchst auffallend, dass bei der Verbrennung keines einzigen Körpers in atm. Luft oder Sauerstoffgas rein weisses Licht entsteht und dasselbe immer mehr oder weniger, so oder anders gefärbt ist.

Sollte nicht ausser der verbrennenden Substanz selbst auch noch die erhitzte, d. h. chemisch stark erregte Sauerstoffschicht, von welcher jene immer umgeben ist, eine wesentliche Ursache der Färbung des Lichtes sein, das sich in Folge der Verbren-

nung entwickelt, d. h. sollte nicht diese erhitzte Sauerstoffschicht einen Theil des erzeugten Lichtes sofort wieder auslöschen und eben dadurch die fragliche Färbung mit veranlassen?

Ich bin um so eher geneigt, diess zu vermuthen, als die Erfahrung lehrt, dass die Farbe des Lichtes, welches ein und eben derselbe in Verbrennung begriffene Körper entwickelt, mit seiner eigenen Temperatur und derjenigen seiner nächsten Umgebung wechselt. Denken wir uns einen Körper, der vollkommen weisses Licht ausstrahlt, in die Mitte einer Atmosphäre von gasförmiger Untersalpetersäure gestellt und nehmen wir an, durch irgend eine Ursache werde die Temperatur dieser Atmosphäre bald höher, bald niedriger, so müsste das durch die letztere gehende Licht nach der jeweiligen Temperatur bald schwächer bald stärker ausgelöscht werden und somit auch der leuchtende Körper bald heller, bald dunkler, bald gelb, bald rothbraun u. s. w. erscheinen.

Unter unserm leuchtenden Körper können wir uns irgend eine in Verbrennung begriffene Materie z. B. Phosphor, und unter unserer Atmosphäre von Untersalpetersäure die mehr oder minder erhitzte Sauerstoffschicht denken, von welcher die verbrennende Substanz umlagert ist.

Noch liessen sich manche andere Erscheinungen anführen, welche zu Gunsten der Annahme sprechen, dass der erregte Sauerstoff Licht auszulöschen vermöge; ich will aber für jetzt diese Betrachtungen nicht weiter ausdehnen, mir vorbehaltend, später auf den Gegenstand wieder zurückzukommen.

Sollte besagte Annahme gegründet sein, so sieht man leicht ein, dass dem Sauerstoff ein grosser Antheil nicht nur an den electrischen und magnetischen Erscheinungen, sondern auch an Lichtphänomenen, welche auf der Erde und in der Atmosphäre stattfinden, zuzuschreiben wäre und dieser Elementarstoff somit auf dem Gebiete der Physik wie auf demjenigen der Chemie eine äusserst wichtige und durchgreifende Rolle spiele. Eine grosse physikalische Bedeutung hat der Sauerstoff bereits durch die Entdeckung Faraday's erlangt, die uns zeigt, dass dieser Körper einen starken Einfluss auf die terrestrisch magnetischen Erscheinungen ausübt.

Ich gebe indessen gerne die Möglichkeit zu, dass meine Annahme irrig sei und die in dieser Abhandlung besprochenen



Erscheinungen von einer anderen als der von mir vermutheten Ursache herrühren. Wie es sich aber auch mit der Richtigkeit der Ansicht verhalten mag, welche ich über die Beziehungen des Sauerstoffes zur Electricität, zum Magnetismus und zum Lichte hege, so viel ist jedenfalls gewiss, dass zwischen diesen Dingen sehr bestimmte Verhältnisse bestehen, deren genaue Ermittlung kaum fehlen kann, Chemie und Physik unter einander viel enger zu verknüpfen, als diess bisher der Fall gewesen ist. Stifftet meine Arbeit auch keinen andern Nutzen als den: den einen oder anderen unbefangenen Chemiker zu überzeugen, dass der Fortschritt seiner Wissenschaft mehr auf physikalischem als rein chemischem Wege zu bewerkstelligen sei und das reichste Feld der Forschung für ihn da liege, wo die Gebiete der Chemie und Physik zusammengrenzen, so ist dieselbe nicht gänzlich vergeblich gewesen.

### III.

#### *Ueber den Farbenwechsel des Schwefels.*

Wie der Schwefel in vielen seiner chemischen Verhältnisse dem Chlor, Brom und Jod gleicht, so auch in manchen seiner physikalischen Eigenschaften.

Alle vier Körper sind schlechte Wärme- und Electricitätsleiter, alle sind diamagnetisch, alle sind in ihrem festen, flüssigen und luftigen Zustande gefärbt; wie die Dämpfe des Chlors, Broms und Jods vermehrt auch der dampfförmige Schwefel die dunkeln Linien des Spectrums; alle zeigen aber namentlich darin ein gleiches Verhalten, dass sie ähnlich so vielen Sauerstoffverbindungen mit ihrer Temperatur die Färbung verändern.

Schon längst weiss man, dass der Schwefel in der Hitze sich tiefer färbt, meine Versuche haben gezeigt, dass dieser Körper bei jedem Temperaturwechsel seine Farbe verändert.

Lässt man in einem Probegläschen kleine Stücke durchsichtigen krystallisirten Schwefel bis auf 50° unter Null abkühlen, so erscheinen dieselben beinahe farblos, wenn verglichen mit gleichen Schwefelstückchen von 0° und diese sehen wieder sehr blass aus gegen ähnlichen Schwefel von 100°. Natürlich zeigt auch der gewöhnliche Schwefel, die Schwefelblüthe u. s. w. einen solchen Farbenwechsel. Letztere ist bei 50° unter Null weiss, bei 100° über Null stark gelb.

Dass der geschmolzene Schwefel um so dunkler wird, je mehr man ihn erhitzt und bei seinem Siedepuncte flüssigem Brome gleicht, ist wohl bekannt. Aus meinen Versuchen glaube ich abnehmen zu dürfen, dass auch der Schwefeldampf um so tiefer sich färbt, je höher seine Temperatur geht.

Mit Bezug auf Farbenveränderung findet eine auffallende Aehnlichkeit zwischen Schwefel und Untersalpetersäure statt. Wie oben angeführt, ist letztere bei 50° unter Null vollkommen weiss, bei 30–40° strohgelb, zwischen 20–30° citronengelb, wenn eben geschmolzen lichthoniggelb, bei 0° tiefer gelb, bei 25° über Null rothbraun.

Man darf, ohne von der Wahrheit sich weit zu entfernen, annehmen, dass von 70° unter Null bis zu 200° über Null der Schwefel den gleichen Farbenwechsel zeigt, welchen wir an der Untersalpetersäure zwischen 50° unter Null und 25° über Null wahrnehmen.

Wie eine jodhaltige Jodkaliumlösung, so verhält sich auch eine schwefelhaltige Schwefelkaliumlösung: je mehr diese erhitzt wird, um so dunkler färbt sie sich auch, je niedriger ihre Temperatur, um so heller ihre Färbung. Eine bei 0° gelbe Lösung sieht bei 100° tiefblutroth aus.

Wohl bekannt ist auch, dass sehr viele Schwefelmetalle ähnlich den Oxyden in der Hitze dunkler erscheinen und meine Versuche zeigen, dass beide Klassen von Verbindungen auch darin sich gleichen, dass sie um so weniger Licht auslöschen, je tiefer man ihre Temperatur erniedriget.

Wie es so gut als gewiss ist, dass viele bei gewöhnlicher Temperatur schon stark gefärbte Sauerstoffverbindungen farblos werden, wenn man sie nur gehörig abkühlt, so dürfen wir kaum daran zweifeln, dass diess mit manchen, wo nicht mit allen gefärbten Schwefelmetallen der Fall sein werde.

Welche Folgerungen nun aus dem ganzen Complex von Aehnlichkeiten ziehen, welcher zwischen Schwefel, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure und so vielen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sich zeigt?

Entweder sind der Schwefel, das Chlor, Brom und Jod einfache Körper, wie der Sauerstoff und nehmen wir für diesen Fall an, dass alle diese elementaren Substanzen das Vermögen

mit einander theilen, um so zerstörender auf das Licht einzuwirken, je höher der Grad ihrer chemischen Erregtheit geht.

Oder aber wir nehmen an, dass der Schwefel, das Chlor, Brom und Jod oxydirte Körper seien und ihr Licht zerstörendes Vermögen wie die Untersalpetersäure, Chromsäure, Quecksilberoxyd u. s. w. ihrem Sauerstoffgehalt verdanken.

Obgleich die erste Ansicht die weniger gewagte zu sein scheint, so neige ich mich doch zur letztern hin aus bereits schon angegebenen und später noch zu entwickelnden thatsächlichen Gründen.

---

## XXVIII.

### Ueber das Vorkommen von Borsäure in dem Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden.

Von

Prof. **Dr. R. Fresenius.**

Borsäure ist bis jetzt, ausser im Tinkal und einigen wenigen anderen Mineralien, nur in dem Wasser der durch vulkanische Dämpfe erhitzten Lagunen im Toskanischen und in der Salzsoole zu Stassfurth gefunden wurden. Bei den zahlreichen Untersuchungen von Mineralwässern aller Art, welche in älterer, neuerer und neuester Zeit ausgeführt worden sind, wurde in der Regel gar nicht darauf geprüft, vielleicht mit deshalb, weil die wenig genaue Reaction mit Weingeist und Schwefelsäure nur geringe Hoffnung gab, kleine Spuren von Borsäure zu entdecken.

H. Rose hat nun in seinem ausführlichen Handbuche der anal. Chem. in den Zusätzen zu Bd. I, pag. 946, wie auch auf pag. 919 auf eine Methode zur Entdeckung der Borsäure hingewiesen, welche empfindlicher ist als die Weingeistprobe und darin besteht, dass man die Flüssigkeit, in welcher ein borsaureres Salz vermuthet wird, mit Salzsäure ansäuert, ein Streifchen Curcumapapier eintaucht und dieses trocknet. Bei Anwesenheit von Borsäure nimmt der eingetauchte Theil rothbraune Farbe an.

Nachdem ich diese Methode geprüft und gefunden hatte, dass die sehr charakteristische rothbraune Färbung des Curcu-