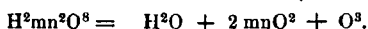
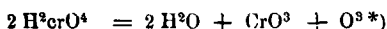
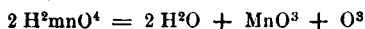


Ueber die Bildung des Ozons; von *Demsclben.*

Da nach den Untersuchungen von Andrews, Babo, Claus, Soret u. s. w. es als sehr wahrscheinlich erscheint, daß das Ozon aus 3 Atomen Sauerstoff bestehe, somit verbrannter Sauerstoff (O^2) und ein Analogon der schwefligen Säure wäre, so werden die Bedingungen seiner Bildung wohl da am Günstigsten sein, wo bei einer Reaction gerade 3 Atome Sauerstoff abgeschieden werden. Nun besitzen wir drei Körper, bei welchen diese Verhältnisse vorkommen können, nämlich die Mangan-, Chrom- und Permangansäure :



Die Permangansäure wandte schon Böttger**) zur Ozondarstellung an, auch Schönbein***) benutzte dieselbe, setzte aber gleichzeitig Baryumperoxyd zu; dieser Zusatz ist aber, da die Lösung aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure bestand, gleichbedeutend mit dem von Wasserstoffperoxyd. Nach den Untersuchungen dieses Forschers zersetzen sich aber Ozon und Wasserstoffperoxyd †), und nach den von ihm promulgirten Ansichten sollen sich der positiv-active Sauerstoff des Baryumperoxyds (Antozon) und der negativ-active des Kaliumpermanganats (Ozon) zu gewöhnlichem inactivem Sauerstoff ausgleichen. Nach den Versuchen also, wie nach den theoretischen Anschauungen von Schönbein hätte er in genannter Reaction *kein* Ozon erhalten

*) $\text{mn} = 55 = \text{H}^2 = \text{Manganür}$; $\text{Mn} = 110 = 3 \text{H}^2 = \text{Manganid}$.

$\text{cr} = 53 = \text{H}^2 = \text{Chromür}$; $\text{Cr} = 106 = 3 \text{H}^2 = \text{Chromid}$.
Siehe Weltzien : System. Uebersicht der Silicate. S. X.

**) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1859 bis 1860;
Bericht der Naturforscherversammlung zu Königsberg. 1859.

***) Journ. f. pract. Chemie LXXXVI, 70.

†) Daselbst LXXVII, 264.

dürfen, und wenn er doch welches enthielt, so trat dieses nicht auf, weil er Baryumperoxyd zugesetzt hatte, sondern *obgleich* es geschehen war. Es wurden aber bei der Beurtheilung des Vorganges zwei Dinge außer Augen gelassen : 1) die Berücksichtigung der Mengen des zugesetzten Baryumperoxyds (das rohe enthält bekanntlich sehr wechselnde Mengen dieses Körpers); 2) die bekannte Thatsache, daß unter Umständen selbst bei sehr starken Verwandtschaften kleine Mengen eines Körpers sich der Wechselwirkung entziehen können. Böttger, welcher die Priorität der Methode der Darstellung des Ozons aus Kaliumpermanganat für sich in Anspruch nimmt, bemerkt auch, daß der Zusatz von Baryumperoxyd unnöthig wäre.

Was die Reductionen der Permangansäure betrifft, so können folgende Fälle eintreten :

- 1) $\text{H}^2\text{mn}^2\text{O}^8 + \text{H}^2\text{O} = 2 \text{H}^2\text{mnO}^4 + \text{O}.$
Mangansäure
- 2) $\text{H}^2\text{mn}^2\text{O}^8 = \text{H}^2\text{mnO}^4 + \text{mnO}^2 + \text{O}^2.$
Mangansäure Manganperoxyd
- 3) $\text{H}^2\text{mn}^2\text{O}^8 = \text{H}^2\text{mn}^2\text{O}^5 + \text{O}^3.$
Manganperoxydhydrat
- 4) $\text{H}^2\text{mn}^2\text{O}^8 = \text{H}^2\text{MnO}^4 + \text{O}^4.$
Manganidhydrat
- 5) $\text{H}^2\text{mn}^2\text{O}^8 + \text{H}^2\text{O} = 2 \text{H}^2\text{mnO}^2 + \text{O}^5.$
Manganürhydrat

Bei meiner Arbeit über Wasserstoffperoxyd **) nahm ich zuerst, auf die durch die Analyse gefundenen Werthe mich stützend, die Reduction des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffperoxyd, also nach Nr. 3 an, indem ich die Gleichung gab :



Später ausgeführte Analysen gaben Zahlen, welche für eine Reduction nach Nr. 4, also bis zum Manganidhydrat, sprachen, und ich ersetzte daher obige Gleichung durch :

*) $2 \text{mnO}^2 + \text{H}^2\text{O}.$

**) Diese Annalen CXXXVIII, 138.

***) Compt. rend. LXII, 642.



Die Analysen waren mit der größten Sorgfalt nach der Bunsen'schen Methode, welche bekanntlich so außerordentlich genaue Resultate giebt, gemacht worden. Da nun der Mangel an Uebereinstimmung weder der Methode noch der Ausführung zur Last gelegt werden konnte, so veranlasste ich Herrn Swiontkowsky, die hier vorkommenden Verhältnisse näher zu untersuchen **). Er fand nun, daß der Grund der fehlenden Uebereinstimmung darin liegt, daß, je nach den verschiedenen Concentrationen der aufeinander wirkenden Körper, ferner je nachdem die Lösungen vollkommen neutral oder schwach sauer wird, die auftretenden Oxyde des Mangans eine verschiedene Zusammensetzung zeigen, weil sie Gemenge von Peroxyd und Manganidoxyd sind. Ferner stellte er das Auftreten der Mangansäure bei diesen Reactionen fest, also diejenigen Reductionen, welche in der oben gegebenen Tabelle unter Nr. 1 und 2 aufgeführt sind.

Uebergießt man trockenes Kaliumpermanganat mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt eine heftige Reaction ein, es entwickeln sich Dämpfe von Permangansäure, und indem diese zersetzt wird, tritt neben Sauerstoff Ozon auf, welches durch seinen Geruch, seine Einwirkung auf Kaliumjodür und auf metallisches Silber erkannt werden kann.

Mäßigt man die Reaction, indem man das Kaliumpermanganat in größeren Krystallen anwendet, die Schwefelsäure sehr allmählig zusetzt und eine stärkere Abkühlung eintreten läßt, so entsteht zunächst ebenfalls eine violette Lösung von abgeschiedener Permangansäure, dann wird die Flüssigkeit beim gelinden Erwärmen braun, es setzt sich ein grüner Niederschlag ab, über welchem eine schön violettrothe Flüssigkeit sich befindet. Der grüne Niederschlag ist wohl

*) Diese Annalen CXXXVIII, 140. Ich hatte meine Abhandlung an demselben Tage an meine Freunde Kopp und Wurtz gesendet; da sie in den Annalen erst später erschien, so konnte ich hier diese Aenderung noch anbringen.

**) Diese Annalen CXLI, 205.

das Carius'sche Manganidsulfat *), und die Flüssigkeit enthält eine kleine Menge dieser Verbindung gelöst, verdankt aber nach Carius die Farbe einer Beimengung von Manganürsulfat **). Durch Wasser wird das Manganidsulfat unter Abscheidung von Manganidoxyd und in Lösung tretende Schwefelsäure zersetzt. Die violette Lösung wird durch Wasserzusatz gleichfalls enfärbt, indem unter Sauerstoffentwicklung Manganürsulfat entsteht; also gleichsam eine Reduction durch Wasser und vergleichbar der Einwirkung des Wassers auf die Fremy'schen Oxykobaltiaksalze.

Die Permangansäure zerfällt bekanntlich für sich in Manganperoxyd und Sauerstoff, bei der geschilderten Einwirkung der Schwefelsäure tritt Manganidoxyd auf, demnach verläuft die Reaction nach Nr. 3 und 4 oben mitgetheilte Tabelle und schliesslich wird eine Manganürverbindung gebildet nach Nr. 5.

Setzt man zu fein gepulvertem Kalium-Parachromat ***)($K^2Cr^2O^7$) concentrirte Schwefelsäure, so tritt beim Erwärmen der Geruch des Ozons auf, metallisches Silber überzieht sich mit einem grauen Ueberzug von Silberperoxyd, und leitet man das Gas in eine stärkemehlhaltige Lösung von Kaliumjodür, so tritt Bläuung ein.

Carlsruhe, Januar 1867.

*) Diese Annalen XCVIII, 53.

**) a. a. O. S. 65.

***) Ich schlage vor, unter dem Namen *Metasäuren* diejenigen Säuren zu verstehen, welche gleich der Metaphosphorsäure aus 1 Molecul (mindestens dreibasischer) Säure minus H^2O entstehen, unter der Bezeichnung *Parasäuren* dagegen solche, welche sich von 2 Moleculen (zwei- oder mehrbasischer) Säure minus H^2O ableiten, da sich die Benennung Pyrosäuren nicht wohl allgemein gebrauchen lässt:

1 Mol. Orthosäuren		Metasäuren:	
H^3PO^4	—	H^2O	= HPO^3
H^4SiO^4	—	H^2O	= H^2SiO^3
2 Mol. Orthosäuren		Parasäuren:	
$2 H^2SO^4$	—	H^2O	= $H^2S^2O^7$
$2 H^2CrO^4$	—	H^2O	= $H^2Cr^2O^7$
$2 H^3PO^4$	—	H^2O	= $H^4P^2O^7$
$2 H^4SiO^4$	—	H^2O	= $H^6Si^2O^7$