Ueber die langsame Oxydation der Körper in atmosphärischer Luft

Autor(en): **Schönbein, C.F.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **33 (1848)**

PDF erstellt am: **30.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-89802

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Beilage IV.

Ueber die langsame Oxydation der Körper in atmosphärischer Luft.

Von C. F. Schönbein.

Einer der bedeutungsvollsten Gegenstände der Wissenschaft, auf welchen die Aufmerksamkeit der Naturforscher im Allgemeinen und die der Chemiker insbesondere nicht oft genug gerichtet werden kann, ist das Verhältniss, in welchem die irdischen Körper zu dem überall gegenwärtigen Sauerstoff stehen; denn man darf wohl behaupten, dass aus der chemischen Wechselwirkung, die zwischen dem sauerstoffhaltigen Luftmeer und der von ihm bedeckten Erde stattfindet, jeden Augenblick Erscheinungen hervorgehen, welche die ursprünglichsten Lebensäusserungen unseres Wohnplatzes ausmachen und eben desshalb auch von der allgemeinsten Wichtigkeit sind.

Der Oxydationsprocess ist nicht nur der Mittelpunkt der Chemie unserer Laboratorien, er ist es auch für den Chemismus der Erde und greift so allseitig in den Haushalt der Natur ein, dass wir demselben bei jedem Schritt begegnen. Mit allem Fug und Recht dürfen wir daher den Sauerstoff als die eigentliche Lebensluft unseres Planeten bezeichnen und als die höchste chemische Gewalt betrachten, deren die Natur zur Erreichung der grossartigsten und mannigfaltigsten Zwecke sich bedient.

Diese hohe Bedeutung erhält der Sauerstoff vorzugsweise durch das ihm innewohnende starke Bestreben, mit

den Grundstoffen der Erde sich chemisch zu vergesellschaften. Aus höchst weisen Absichten ist jedoch diesem Sauerstoff das Vermögen versagt, in seinem ungebundenen Zustande und bei den auf der Erdoberfläche herrschenden Temperaturen eine chemische Verbindung mit irgend einem elementaren Körper einzugehen; denn wäre diesem nicht so und würde der Sauerstoff ohne fremde Beihülfe befähiget sein, auf jede oxydirbare Materie, mit der er zusammentrifft, sich zu werfen, so sieht man leicht ein, dass die dermalige Ordnung der Dinge nicht bestehen könnte; dass die Oberfläche der Erde, die jezt der Schauplatz einer so bunten Reihe von Veränderungen und der merkwürdigsten Erscheinungen ist, das Bild des Todes darstellen müsste; dass unter den angedeuteten Umständen ein beständiges chemisches Gleichgewichtt zwischen den oxidirbaren Materien und dem Sauerstoff einträte, mit andern Worten alle Körper durch und durch oxidirt oder verbrannt sein und in diesem Zustande ewig verharren würden. Dass unter derartigen Verhältnissen namentlich von demjenigem, was als die höchste irdische Erscheinung gelten muss, von dem organischen Leben auch nicht entfernt die Rede sein könnte, braucht nicht gesagt zu werden. Jedermann weiss, dass das chemische Material der Thier- und Pflanzenwelt im Ganzen genommen einen oxydirbaren Charakter hat und ohne Zweifel haben muss, damit es mit dem Sauerstoff des Luftmeeres einen Gegensatz bilde und befähiget werde, mit ihm in einen Kampf zu treten, dessen Stattfinden eine der wesentlichsten Bedingungen für das Zustandekommen der höhern Lebenserscheinungen ist, insofern die letztere innigst an eine ununterbrochene Stoffsveränderung der organisirten Materie geknüpft sind.

Dieses sauerstoffgierige Material des Thier- und Pflanzenreichs steht somit als eine Art von Wunder, gleichsam

zum Trotz und zur Herausforderung inmitten des Luftmeeres da, das fort und fort Thierisches und Pflanzliches zu verschlingen droht, wie der Ocean die ihm durch Dämme abgewonnenen Länder, ohne dass es ihm aber je gelänge das unablässig versuchte Zerstörungswerk zu vollenden.

Der Sauerstoff, trotz seiner grossen chemischen Ziehgewalt, vermag, wie schon gesagt, ohne fremde Beihülfe nichts über irgend einen einzelnen Stoff, wie allseitig dieser von jenem auch immer umlagert sein mag. Eine gewaltige Bundesgenossin für den Sauerstoff ist die Wärme; damit dieselbe aber als solche sich erweise, ist glücklicher Weise in den allermeisten Fällen vonnöthen, dass sie in ausserordentlicher Stärke auftrete, in einer Stärke, in der sie unter den gewöhnlichen Umständen nie durch die Sonne auf unserer Erde hervorgebracht wird. Kohlenstoff und Wasserstoff, also wesentliche Bestandtheile der organischen Materien verbinden sich erst in der Glühhitze mit freiem Sauerstoff, wesshalb dieselben in dem verhältnissmässig kühlen Luftmeer so ziemlich sicher bestehen können.

Auch die Electricität ist, wie wohl bekannt, im Stande den Sauerstoff zur Verbindung mit manchen oxydirbaren Materien zu bestimmen, wie uns diess das Knallgass zeigt, welches durch den electrischen Funken entzündet wird. Noch kann aber nicht mit Sicherheit darüber entschieden werden, ob in diesen Fällen die Electricität als solche, oder nur auf eine mittelbare Weise diess thut, dadurch nämlich, dass sie Glühhitze hervorbringt. Wir werden später sehen, dass die Electricität allerdings auch in mittelbarer Weise auf andere Art als durch Wärmeerzeugung den Sauerstoff zur chemischen Verbindung mit andern Körpern bestimmen kann. —

In gegebenen Fällen regt auch das Licht den Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit an und verursacht das Einwirken

dieses Elementes auf gewisse oxydirbare Materien; es kommt jedoch dieser chemische Lufteinfluss an Bedeutung und Umfang demjenigen der Wärme und Electricität nicht gleich, obwohl nicht verhehlt werden darf, dass der fragliche Gegenstand noch lange nicht so genau untersucht ist, als er es zu sein verdiente.

Die raschen Oxydationen, welche die Körper bei höhern Hitzgraden erleiden, wie wichtig sie auch an und für sich sind, werden in der Regel nur durch künstliche Mittel veranlasst und müssen eben desshalb auch mehr örtlicher als allgemeiner Art sein.

Aber es können auch langsame Oxydationen bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden und diese sind es gerade, welche für uns das grösste Interesse haben, weil dieselben in ausgedehntester Weise auf der Erdoberfläche Platz greifen, sowohl in Bezug auf unorganische als hauptsächlich organische Substanzen, wie uns die Oxydation vieler Metalle, das Athmen der Thiere, die Verwesung thierischer und pflanzlicher Stoffe in atmosphärischer Luft hievon Beispiele der schlagendsten Art liefern.

Und welches Kunstgriffes oder Mittels bedient sich denn die Natur, um den Sauerstoff zum Oxydationswerk bei gewöhnlicher Temperatur fähig zu machen? Dasselbe ist, wie sich diess zum Voraus erwarten lässt, höchst einfacher Art und besteht darin, dass der freie Sauerstoff in gewisse Verbindungszustände gebracht wird. Eine Anzahl bereits sauerstoffhaltiger Körper vermag unter gegebenen Umständen noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen und letztern in einen Zustand chemischer Erregtheit zu versetzen, in welchem dieses Element fähig ist, schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen mit einer Reihe oxydirbarer Substanzen sich zu verbinden, namentlich auch mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff organischer Materien.

Unter diesen sauerstoffhaltigen Verbindungen zeichnen sich besonders einige Oxyde aus, nach der Formel RO zusammengesetzt, wie z. B. das Wasser, Menganoxydul, Bleioxyd und Silberoxyd. Diese Oxyde können sich noch mit einem Atom Sauerstoffes zu normalen sogenannten Superoxyden vereinigen und indem sie diess thun steigern sie die chemische Ziehkraft dieses aufgenommenen Sauerstoffatomes so sehr, dass dieses, um bildlich zu reden, nur auf die nächste beste Gelegenheit lauert, um seine Gesellschaft wieder zu verlassen und sich mit einem andern Körper zu vereinigen. Ich habe es für zweckmässig gefunden, den durch chemische Vergesellschaftung hervorgerufenen erregten Zustand des Sauerstoffs mit dem Worte Oxylisation zu bezeichnen und den so beschaffenen Sauerstoff oxylisirt zu nennen.

Das wichtigste Oxyd der genannten Art ist unstreitig das Wasser, welches bekanntlich aus einem Mischungsgewicht Wasserstoffes und einem M. G. Sauerstoffes besteht und noch ein Atom des letzteren Elementes aufzunehmen vermag, um das Thenard'sche oxydirte Wasser zu bilden. Von diesem Wasserstoffsuperoxyd ist nun wohl bekannt, dass es eines der ausgezeichnetsten Oxydationsmittel ist, welches die Chemiker besitzen, indem dessen zweites Sauerstoffatom schon in der Kälte eine Anzahl unorganischer Körper oxydirt. Dass das gleiche Superoxyd auch kräftig oxydirend auf organische Materien einwirkt, beweist das ausgezeichnete Vermögen des oxydirten Wassers, alle Pflanzenfarben ohne Ausnahme bei gewöhnlicher Temperatur zu zerstören.

Schon längst weiss man, dass in möglichst trockener Luft oder trockenem Sauerstoffgase wasserfreie, oxydirbare Substanzen organischer und unorganischer Art bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation erleiden, auch viele

Körper von grosser Oxydirbarkeit in luftfreiem Wasser unverändert bleiben. Der Phosphor, das Eisen und Blei liefern für die Richtigkeit dieser Angabe schlagende Beweise; denn wie lange man auch diese Körper in wasserfreier Luft oder luftfreiem Wasser bei gewöhnlicher Temparatur verweilen lässt, so werden sie nicht oxydirt. Ganz anders aber verhalten sie sich in feuchter Luft oder lufthaltigem Wasser, in denen die genannten Körper sich ziemlich rasch mit Sauerstoff verbinden. Um sich den die Oxydation fördernden Einfluss des Wassers zu erklären, nimmt man an, dass etwas atmosphärischer Sauerstoff in dieser Flüssigkeit sich löse und der in dieser Weise flüssig gewordene Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur desshalb zu oxydiren vermöge, weil dessen Gasförmigkeit beseitiget sei, die man als einen Zustand betrachtet, welcher der chemischen Affinität entgegen wirke. Ueberdiess rufen die Chemiker für manche derartige Fälle langsamer Oxydation auch noch die sogenannte prädisponirende Verwandtschaft des Wassers zu den sich bildenden Oxyden oder Säuren zu Hülfe, um sich die in Rede stehenden Oxydationen zu erklären.

Wenn man das Thenard'sche Wasserstoffsuperoxyd als eine wirkliche chemische Verbindung des Sauerstoffes mit dem Wasser und nicht als eine blosse Auflösung des erstern in letzterem betrachten muss, so könnte man vielleicht geneigt sein zu vermuthen, dass der Sauerstoff, indem er im Wasser sich löst, mit diesem eine chemische Verbindung eingehe und Wasserrtoffsuperoxyd sich bilde, und dass eben diese Verbindung es sei, welche dem lufthaltigen Wasser sein oxydirendes Vermögen ertheile. Wie annehmbar auch eine solche Voraussetzung erscheinen mag, so gibt es doch Thatsachen, welche die Richtigkeit dieser Annahme sehr in Frage stellen und die es stark bezweifeln

lassen, dass bei der Berührung des Sauerstoffes mit Wasser sich wirkliches Wasserstoffsuperoxyd bilde.

In dieser Beziehung liefert der Phosphor ein äusserst lehrreiches Beispiel, das wir benützen wollen, um die oben geäusserten Zweifel etwas umständlich zu rechtfertigen. Wird dieser so leicht oxydirbare Körper in Wasser gebracht, das vorher mit reinem Sauerstoff geschüttelt worden und über dem man überdiess noch eine Atmosphäre dieses Gases von gewöhnlicher Dichtigkeit stehen lässt, so oxydirt sich der Phosphor nicht einmal spurenweise, wie lange auch zwischen ihm und dem sauerstoffhaltigen Wasser oder dem wasserhaltigen Sauerstoffgas die Berührung bei gewöhnlicher Temperatur dauern mag. Ich habe einmal drei Monate lang Phosphorstücke unter den eben erwähnten Umständen gehalten, ohne dass sich hiebei auch nur die geringste Menge Phosphorsäure gebildet hätte. Aus dieser Thatsache erhellt, dass der blos in Wasser gelöste Sauerstoff, trotz des Verlustes seiner Gasförmigkeit den so sauerstoffgierigen Phosphor dennoch nicht zu oxydiren vermag. Da Wasser, mit Thenard'schem Wasserstoffsuperoxyd vermischt, den Phosphor oxydirt, diess aber das mit reinem Sauerstoff geschüttelte Wasser nicht thut, so wird wohl der Schluss gestattet sein, dass letzteres kein Wasserstoffsuperoxyd enthalte und der von ihm aufgenommene Sauerstoff nur einfach gelöst sei.

Wird das feuchte Sauerstoffgas bis auf einen gewissen Grad mit Hülfe der Luftpumpe verdünnt, oder mit gewissen Gasen z. B. mit Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure in gehöriger Menge versetzt, so tritt in Berührung des Phosphors mit diesen luftigen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur das Ozon auf, welches höchst wahrscheinlich ein Wasserstoffsuperoxyd ist. Ein gleiches Ergebniss erhält man aus Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit, wenn

man denselben bis wenigstens auf 24° erwärmt. Erst mit dem Auftreten des Ozons beginnt die langsame Verbrennung des Phosphors, welches nie fehlende Zusammenfallen deutlich anzeigt, dass die Ozonbildung und die Oxydation des Phosphors im engsten Zusammenhang stehen und dass letztere vom ersteren bedingt wird. Unter dem Einfluss des Phosphors und Erfüllung gewisser physikalischer Bedingungen wird somit den oben gegebenen Andeutungen gemäss der Wasserdampf bestimmt mit freiem Sauerstoff zu Ozon sich zu vereinigen und ist es dieses Wasser allein und nicht der freie oder in Wasser blos aufgelöste Sauerstoff, welches (durch den in ihm enthaltenen oxylisirten Sauerstoff) den Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt.

Wenn nun der so leicht oxydirbare Phosphor es nicht vermag, mit dem im Wasser blos gelösten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich zu verbinden und zu seiner langsamen Oxydation solchen Sauerstoffes bedarf, der durch chemische Vergesellschaftung vorher oxylisirt worden, so lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass auch die übrigen Substanzen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft oxydiren oder der langsamen Verbrennung fähig sind, im gleichen Falle sich befinden, d. h. dass deren langsame Oxydation ebenfalls durch oxylisirten Sauerstoff, nämlich durch ein Wasserstoffsuperoxyd vermittelt wird.

Ehe ich diese Vermuthung näher begründe, erlaube ich mir wohl noch von den Umständen zu reden, unter welchen sich dasjenige Wasserstoffsuperoxyd bildet, dem ich den Namen Ozon gegeben.

Von der Electricität ist wohl bekannt, dass, wie sie chemische Verbindungen zerlegen kann, sie auch im Stande ist, gewisse Stoffe zur chemischen Vereinigung zu bestim-

men. Unter ihrem Einfluss verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser und sie vermag auch Wasserdampf mit Sauerstoff zu vergesellschaften.

Lässt man durch ein Gemeng von beiden letztern electrische Funken schlagen so vereinigen sich diese zu dem gasförmigen Ozon, welches als das kräftigste oxydirende Agens gelten kann, welches wir bis jetzt kennen gelernt haben. Eine solche Ozonbildung findet auch statt, wenn electrische Entladungen oder Ausgleichungen in der atmosphärischen Luft Platz greifen, was nicht auffallen kann, da letztere, wie wohl bekannt, neben freiem Sauerstoff auch Wasserdampf enthält. Die Anwesenheit des Stickstoffes in der Luft gibt jedoch noch Anlass zur Erzeugung kleiner Mengen von Salpetersäure, welche Säure aber, wie ich diess schon früher darzuthun versuchte, nur auf eine mittelbare Weise gebildet werden dürfte, nämlich durch den oxydirenden Einfluss, welchen das Ozon im Augenblick seiner Entstehung auf den atmosphärischen Stickstoff ausübt.

Jedermann weiss nun, dass in der Atmosphäre unaufhörlich electrische Entladungen stattfinden, aus welcher Thatsache mit Nothwendigkeit folgt, dass in der atmosphärischen Luft auch fortwährend Ozon sich erzeugt, jeweilen mehr oder weniger, je nach dem Umfang und der Stärke solcher electrischen Ausgleichungen. Die Anwesenheit des Ozons in freier Luft im Allgemeinen wie auch die wechselnde Menge desselben lässt sich übrigens, wie meine Versuche gezeigt haben, durch mehrere Reagentien, namentlich durch den Jodkaliumkleister darthun, welcher schon durch Spuren von Ozon deutlich gebläut wird.

Nach meinen Erfahrungen zerstören die meisten Metalle (selbst das Silber nicht ausgenommen) und viele andere oxydirbare Materien unorganischer Art, wie auch die

meisten pflanzlichen und thierischen Stoffe das künstlich erzeugte Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, indem sie den in ihm enthaltenen oxylisirten Sauerstoff aufnehmen; es kann desshalb auch kein Zweifel darüber walten, dass das unter electrischem Einfluss in der Atmosphäre erzeugte Ozon auf eine grosse Anzahl unorganischer und organischer Materien, die der freien Luft ausgesetzt sind, oxydirend einwirkt und hierdurch wieder aus der Atmosphäre entfernt wird.

Eine anderartige von mir schon vor geraumer Zeit entdeckte Erzeugung des Ozons ist die electrolytische, d. h. diejenige, welche stattfindet bei der electrochemischen Wasserzersetzung, wobei bekanntlich das gasförmig riechende Wasserstoffsuperoxyd gemeinschaftlich mit freiem Sauerstoffgas unter gegebenen Umständen an der positiven Electrode zum Vorschein kommt.

Wenn es auch keinem Zweifel unterworfen ist, dass auf der Oberfläche der Erde da und dort Wasser auf galvanischem Wege zersetzt wird, so darf man es doch als eine ausgemachte Thatsache betrachten, dass das hiebei erzeugte Ozon an den in der Atmosphäre vor sich gehenden langsamen Oxydationen organischer Substanzen nur einen äusserst geringen wenn irgend einen Theil hat.

Höchst wichtig und namentlich in theoretischer Hinsicht vom grösstem Interesse ist nach meinem Dafürhalten die bereits erwähnte Erzeugung des Ozons durch Phosphor in feuchter atmosphärischer Luft. Ich habe von dem Augenblicke an, wo ich so glücklich war, diese merkwürdige Bildungsweise zu entdecken, dafür gehalten, dass wir in derselben ein Fundamentalphänomen gefunden haben, fundamental nämlich mit Bezug auf die nächste Ursache der langsamen Verbrennung oder Oxydation, welche so viele Körper und namentlich auch die Mehrzahl der organischen

Materien bei gewöhnlicher Temperatur in der atmosphärischen Luft erleiden. Je länger je mehr werde ich in dieser Ansicht bestärkt und bei der Wichtigkeit, welche ich diesem Gegenstande beizulegen geneigt bin, wird es mir wohl gestattet sein, mich über denselben hier etwas umständlich auszusprechen.

Wenn auch die Art wie der Phosphor den Wasserdampf bestimmt, mit dem Sauerstoff zu einem Wasserstoffsuperoxyd sich zu verbinden, für uns noch eben so räthselhaft ist, als die Weise, in welcher die Electricität die gleiche Verbindung bewerkstelliget, so scheint doch gerade der Umstand, von dem man glauben möchte, dass er das Auftreten des Ozons verhindern anstatt verursachen sollte, die wesentlichste Bedingung für die Bi dung dieser so eminent oxydirenden Materien zu sein, nämlich die hohe Oxydirbarkeit des Phosphors oder das starke Anziehungsbestreben, welches dieser Körper gegen den Sauerstoff äussert.

Wie gross auch an und für sich die Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff ist, so kann letzterer ihrem Zuge bei gewöhnlicher Temperatur dennoch keine Folge leisten, so lange er im freien Zustande sich befindet. Auf welchem Grunde ein solches Unvermögen des Sauerstoffes beruht, vermag ich nicht zu sagen; jedenfalls rührt dasselbe nicht von der Gasförmigkeit des genannten Elementes her, denn das Ozon ist ebenfalls luftförmig und nichtsdestoweniger vermag es den Phosphor und eine Reihe anderer Körper schon in der Kälte zu oxydiren.

Andererseits wissen wir, dass das oxydirende Vermögen des Sauerstoffs durch die chemische Vergesellschaftung dieser Materie mit gewissen andern Substanzen in einem ausserordentlichen Grade gesteigert wird, wie wir diess an den Superoxyden der Chromsäure, Uebermangansäure, namentlich auch an der Salpetersäure sehen.

Die grosse chemische Ziehkraft, welche der Phosphor gegen den Sauerstoff äussert, ist nach meinem Dafürhalten die nächste Ursache, welche letzeren bestimmt in einen solchen Verbindungszustand zu treten, indem es ihm (dem Sauerstoff) möglich wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Phosphor sich zu vereinigen. Steht dieser mit vollkommen reinem Sauerstoff in Berührung, so ist die Oxylyse des letztern durch chemische Vergesellschaftung unmöglich und somit auch die Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur. Ist aber Wasserdampf mit diesem Sauerstoff vermengt und befindet sich überdiess der letztere noch im verdünnten Zustande, dann erfolgt unter dem Einflusse des Phosphors eine chemische Vereinigung beider Materien zu Ozon und sobald diese stattgefunden, beginnt auch sofort die langsame Verbrennung des Phosphors, indem der mit Wasser chemisch vergesellschaftete und oxylisirte Sauerstoff seine Verbindung wieder verlässt, um sich auf den Phosphor zu werfen.

Die Thatsache, dass feuchter Sauerstoff mit einer gewissen Menge Stickgases, Wasserstoffgases oder Kohlensäure vermengt sein muss, um unter Einfluss des Phosphors Ozon erzeugen zu können, hat nichts mit sogenannten Contacts- oder kotalitischen Wirkungen zu thun. Wie ich diess an einem andern Orte zeigen werde, beruht dieselbe auf rein physikalischen Gründen.

Die Annahme, dass die grosse Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff es sei, welche unter den geeigneten Umständen den letztern bestimme, mit Wasser zu Ozon sich zu verbinden, damit er zur Oxydation des Phosphors befäniget werde, mag vielleicht auffallen; es will mir aber scheinen, als ob sie sich wenig von der Annahme einer prädisponirenden Affinität unterscheide, von welcher die

Chemiker häufig genug zur Erklärung gewisser chemischer Erscheinungen Gebrauch machen.

Ich halte es nun nicht für unwahrscheinlich, dass alle Materien, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nur in feuchter, nicht aber in trockener Luft oxydiren oder die sogenannte langsame Verbrennung erleiden, auf eine dem Phosphor ähnliche Weise wirken, d. h. in Folge ihrer gegen den Sauerstoff ausgeübten Anziehung dieses Element zur chemischen Verbindung mit Wasser veranlassen. Meiner Ansicht zufolge wäre es somit oxydirtes Wasser, welches wir als die allgemeine und alleinige Ursache aller nur in der feuchten atmosphärischen Luft stattfindenden langsamen Oxydationen zu betrachten hätten.

Die Thatsache, dass nur beim Phosphor und keinem andern oxydirbaren Körper ein Theil des unter den erwähnten Umständen sich bildenden Ozones frei auftritt, liegt meinem Dafürhalten nach, neben seiner hohen Oxydirbarkeit, in der Eigenschaft des Phosphors begründet, schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich stark zu verdampfen. Wie der Versuch zeigt, erzeugt sich das Ozon in der Dampfatmosphäre, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur unverweilt um einen in feuchter atmosphärischer Luft liegenden Phosphorstab bildet. Insofern nun eine gegebene Menge Phosphordampfes in einer gegebenen Zeit mehr gasförmiges Ozon erzeugt, als hievon dieser Dampf zum Behufe seiner langsamen Verbrennung verzehrt, verbreitet sich ein Theil freien Ozones in die umgebende Luft. Würde Arsen, Zink u. s. w. wie der Phosphor bei gawöhnlicher Temperatur verdampfen, so zweifle ich kaum daran, dass bei der Einwirkung solcher Metalldämpfe auf feuchte atmosphärische Luft ebenfalls freies Ozon zum Vorschein käme.

Da aber die genannten Metalle bei gewöhnlicher Tem-

peratur nicht verdampfen, so findet die Bildung des oxydirten Wassers nur an ihrer starren Oberfläche statt und wird dasselbe im Augenblicke seiner Erzeugung wieder durch die Metalle desoxydirt. Gleiches dürfte aus gleichen Gründen auch bei der langsamen Oxydation der organischen Substanzen in feuchter Luft geschehen.

Einige Aehnlichkeit mit dem Phosphordampf haben indessen die Dämpfe mehrerer organischen Verbindungen, welche die langsame Verbrennung zeigen bei einer Temperatur, bei welcher das Ozon sich noch nicht zersetzt. Hieher gehört vor Allem der Dampf des gewöhnlichen Aethers, von dem bekannt ist, dass er schon bei mässig hoher Temperatur in reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft langsam verbrennt und hiebei neben andern Produkten auch eine Materie erzeugt übereinstimmend mit derjenigen, welche man beim Zusammenbringen des Ozons mit ölbildendem Gase erhält und welche ich desshalb auch für Ozonelayl anzusehen geneigt bin. Betrachtet man den Aether als ein Elaylhydrat, so lässt sich die Bildung des besagten Ozonelayls leicht begreifen. Wird ein Gemeng von Aetherdampf und freiem Sauerstoffe einer gewissen Temperatur ausgesetzt, so bestimmt das Elayl das mit ihm verbundene Wasser, mit dem Sauerstoffgas sich zu Ozon zu vereinigen, welches letztere dann seiner Fähigkeit halber, wie Chlor, Brom und Jod mit dem Elayl zu eigenthümlichen Verbindungen zusammenzutreten, im Augenblicke seiner Bildung mit dem ölbildenden Gas des Aethers sich vereiniget. Ein Theil des bei der langsamen Verbrennung des Aethers erzeugten Ozones wirkt aber auch oxydirend auf einen Theil des Elayles des Aethers ein, in Folge dessen Aldehyd, Essigsäure u. s. w. entstehen.

Hinsichtlich der Ozonbildung besteht somit der Unterschied zwischen Phosphordampf und Aetherdampf haupt-

sächlich darin, dass ersterer schon bei gewöhnlicher Temperatur (wahrscheinlich seiner hohen Oxydirbarkeit halber) die Vereinigung von Wasserdampf mit Sauerstoff bestimmt, während das dampfförmige Elaylhydrat einer etwas höhern Temperatur bedarf, damit das in ihm enthaltene Wasser zu Ozon sich oxydire; wozu noch kommt, dass dieses Ozon als solches mit Elayl sich chemisch verbinden kann, während das durch Phosphor erzeugte Ozon theilweise zur Oxydation jenes Körpers verwendet wird. Wie meine Versuche über das Ozonelayl diess vermuthen lassen, wirkt indess auch das in dieser Verbindung enthaltene Ozon nach und nach oxydirend auf die Bestandtheile des Elayles ein. —

Wollten wir nun das bisher Gesagte kurz zusammenfassen, so würden wir sagen, dass die langsamen in der atmosphärischen Luft stattfindenden Oxydationen verursacht werden theils durch dasjenige Ozon, welches sich unter electrischem Einfluss in dieser Luft bildet, theils und vorzugsweise durch Wasserstoffsuperoxyd, welches unter dem Einfluss der oxydirbaren und der langsamen Verbrennung fähigen Stoffe selbst aus atmosphärischem Wasser und Sauerstoff erzeugt wird, so dass in letzerer Beziehung das Verhalten des Phosphors gegen feuchte Luft als das Vorbild aller in der Atmosphäre erfolgenden langsamen Oxydationen zu betrachten wäre.

Wie wahrscheinlich aber auch für mich die im Vorstehenden entwickelten Ansichten sind, so bin ich doch weit entfernt, sie für erwiesene Wahrheiten ausgeben zu wollen. Ich habe dieselben mitgetheilt in der Absicht, die Aufmerksamkeit auf eine Reihe chemischer Erscheinungen hinzulenken, die ihrer Allgemeinheit und tiefgreifenden Bedeutung halber es im höchsten Grade verdienen, Gegenstand weiterer Forschungen zu werden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, noch einige Bemerkungen zu machen über den Umfang der langsamen Oxydationen, welche fortwährend auf der Oberfläche der Erde stattfinden, wie auch über einige der wichtigsten Zwecke, welche hierdurch erreicht werden. Unendlich viele pflanzliche und thierische Wesen sterben täglich ab um neuen ihresgleichen Platz zu machen und liefern hierdurch ein ungeheures Material an todter organischer Materie.

Damit nun dasselbe in der so wohl eingerichteten Haushaltung der Erde wieder zweckmässig verwendet werde, müssen dessen Elemente in neue Verbindungen treten, muss namentlich der ihm nie fehlende Kohlenstoff in Kohlensäure verwandelt und in dieser Form durch die Atmosphäre verbreitet werden, um aufs Neue der Pflanzenwelt als Nahrungsmittel zu dienen.

Eine solche Oxydation vermag aber der ungebundene Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei den Temperaturen, welche auf der Erdoberfläche herrschen, nicht zu bewerkstelligen. Durch die früher angedeuteten Mittel fügt nun die alles so weise berechnende Natur den allvorbereiteten Sauerstoff zum ebenfalls überall gegenwärtigen Wasser und macht hiedurch jenes Element fähig das Oxydationswerk an der erstorbenen organischen Materie zu verrichten.

Dass das Bestehen der Thierwelt auf das Innigste an das Vorhandensein des Sauerstoffgases geknüpft ist, gehört zu den bekanntesten Thatsachen; auch wissen wir sehr wohl, dass der Sauerstoff desshalb diese grosse Bedeutung hat, weil durch ihn eine ununterbrochene Stoffveränderung bewerkstelliget wird, von welcher das Thierleben wesentlich bedingt ist. Diese Stoffsveränderung findet hauptsächlich im Blute der Thiere statt, insofern demselben fortwährend Kohlenstoff und wohl auch Wasserstoff entzogen werden muss, damit es zur Erfüllung seiner physiologi-

schen Aufgabe tauglich erhalten werde. Es findet somit im Innern der Thierwelt ununterbrochen eine langsame Oxydation statt und es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass dieselbe durch den atmosphärischen Sauerstoff gerade so bewerkstelliget werde, wie diejenige, welche die todte organische Materie in der atmosphärischen Luft erleidet. Indem der Sauerstoff durch das Athmen in das Innere des thierischen Organismus eingeführt und daselbst mit den oxydirbaren Materien des Blutes in Berührung gebracht wird, vereiniget er sich mit dort vorhandenem Wasser, oxylisirt sich hierdurch und wirkt dann erst oxydirend auf den Kohlenstoff u. s. w. des Blutes ein.

Es kann somit auch der in feuchter Luft langsam verbrennende Phosphor mit einem in diesem Medium athmenden Thiere verglichen werden. Wie der Phosphor vermöge seiner hohen Oxydirbarkeit Wasser und freien Sauerstoff zur chemischen Vereinigung bestimmt, so thun diess auch die der Oxydation bedürftigen Bestandtheile des Blutes mit Bezug auf den eingeathmeten Sauerstoff, und wie im ersten Falle der durch chemische Vergesellschaftung oxylisirte Sauerstoff allein es ist, durch welchen der Phosphor oxydirt wird, so wirkt der in ähnlicher Weise oxylisirte eingeathmete Sauerstoff oxydirend auf das Blut ein.

Es dürfte kaum nöthig sein, noch ein Wort zu sagen über die langsame Oxydation, welche sowohl einfache, als zusammengesetzte unorganische Substanzen in feuchter atmosphärischer Luft erleiden, wie z. B. manche Metalle, Schwefelmetalle u. s. w. Ich halte dafür, dass besagte Oxydationen ganz in der Weise bewerkstelliget werden, wie diejenige des Phosphors, d. h. nie (einige Fälle ausgenommen) durch freien, sondern gebundenen Sauerstoff.

Die Einwirkung des Ozons auf geglättete Metallbleche.

Eine uralte Erfahrung ist es, dass manche Metalle von glänzender Oberfläche anlaufen, wenn man dieselben in atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas bis auf einen gewissen Grad erhitzt und jeder Chemiker weiss, dass diese Erscheinung von Oxydhüllen herrührt, welche sich unter den angegebenen Umständen um die Metalle herum bilden; wesshalb auch nur die leichten oder direkt oxydirbaren, nicht aber die sogenannten edlen Metalle ein solches Verhalten zeigen.

Vom Ozon haben meine Versuche gezeigt, dass dasselbe die erstern Metalle und zwar noch mit Einschluss des Silbers schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, d. h. der im Ozon enthaltene chemisch erregte Sauerstoff in der Kälte schon so wirkt, wie diess der gewöhnliche Sauerstoff erst unter dem Einflusse einer bedeutenden Hitze thut. Dieses grosse Oxydationsvermögen des Ozons liess daher mit Bestimmtheit voraussehen, dass gewisse glänzende Metallbleche in ozonisirter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch anlaufen würden.

Ich hielt es indessen nicht für überflüssig, von einer solchen Wirkungsweise des Ozons mich durch den Versuch zu überzeugen und Zweck dieser Mittheilung ist, über einige der erhaltenen Ergebnisse Bericht zu erstatten. Bevorwortend will ich noch bemerken, dass die bei meinen Versuchen gebrauchte ozonisirte Luft nach der von mir schon oft erwähnten Art, d. h. mit Hülfe des Phosphors und feuchter atmosphärischer Luft bereitet worden.

Platin und Gold.

Da diese Metalle beim Erhitzen eben so wenig anlaufen als sie bei der Electrolyse des Wassers als positive Electrode

sich oxydiren, wohl aber an sich das Ozon frei auftreten lassen, so darf man zum Voraus erwarten, dass sie in ozonisirter Luft unverändert bleiben, d. h. sich nicht oxydiren. So verhält sich auch die Sache; denn wie lange ich auch die glänzendsten Gold- oder Platinbleche in ozonisirter Luft verweilen liess, so konnte ich doch nicht die geringste Veränderung an ihrer Oberfläche und eben so wenig die geringste Gewichtsvermehrung derselben bemerken. Aus dieser Thatsache kann daher der Schluss gezogen werden, dass das Ozon gegen Gold und Platin chemisch gleichgültig sich verhält.

Silber.

Wenn auch das Silber beim Erhitzen nicht anläuft, so wird dasselbe dennoch als positive Electrode bei der Electrolyse des Wassers etwas angegriffen und durch dasselbe die Entbindung freien Ozones beinahe gänzlich gehemmt.

Diese Thatsache allein reicht schon hin, die Oxydation des Silbers in ozonisirter Luft vorauszusehen. Meine eigenen und auch die Versuche anderer Chemiker haben nachgewiesen, dass das genannte Metall in fein zertheiltem Zustande das electrische, volta'sche und chemische Ozon rasch verschluckt und hierbei oxydirt wird. Ich durfte daher auch mit Sicherheit erwarten, dass polirtes Silberblech in ozonsirirter Luft anlaufen werde. Meine hierüber angestellten Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Ein etwa 5 Zoll langes und $^3/_4$ Zoll breites Blech aus reinstem Silber verfertiget, dem man den höchsten Grad von Politur gegeben hatte, wurde an einem Platindraht in möglichst stark ozonisirter Luft aufgehangen. Schon eine halbe Stunde später bemerkte man an einigen Stellen dieses Bleches grauschwarze Flecken und nach einigen Stunden

erschien das ganze Blech mit einer gleichbeschaffenen Hülle überzogen. Hatte das Silberstück 24 Stunden in einer starken Ozonatmosphäre verweilt, so konnten von demselben mit Hülfe eines Messers Blättchen der grauschwarzen Materie in ziemlicher Menge abgelöst werden. Lässt man die Einwirkung des Ozons auf das Silberblech lange genau andauern, so wird dieses gänzlich in die erwähnte schwarze Substanz verwandelt. Was nun letztere Materie betrifft, so besitzt sie folgende Eigenschaften: Schon bei mässiger Erhitzung wird sie unter Entbindung vom Sauerstoffgas silberweiss, Wasser übt keine Wirkung auf sie aus, mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht braust sie auf unter Entwickelung von Chlorgas und Bildung blendendweissen Chlorsilbers; im möglichst fein gepulverten Zustand mit frischer Guajaktinktur geschüttelt, färbt sie letztere tiefblau. Die Thatsache, dass die grauschwarze Materie beim Erhitzen nur Sauerstoffgas und metallisches Silber und mit Chlorwasserstoffsäure ausser dem Chlorsilber noch freies Chlor liefert, beweist, dass diese Substanz ein Silbersuperoxyd ist, das höchst wahrscheinlich aus einem Atom Metall und zwei Atomen Sauerstoff besteht. Ich werde demnächst die Zusammensetzung desselben genau bestimmen. —

Schon vor Jahren habe ich gefunden, dass das gewöhnliche Silberoxyd in ozonisirter Luft ziemlich rasch in Superoxyd übergeführt wird, welche Thatsache vermuthen lässt, dass metallisches Silber in Ozon auf einmal bis zu seinem Maximum sich oxydirt, und in der That zeigen schon die ersten Spuren des erwähnten schwarzen Anfluges, welches sich in ozonisirter Luft um metallisches Silber bildet, alle Eigenschaften eines Superoxydes.

Blei.

Möglichst vollkommen geglättetes Bleiblech in stark ozonisirter Luft aufgehangen lauft schon in wenigen Minuten taubenhälsig an und umhüllt sich bei längerem Verweilen in einer solchen Atmosphäre mit einer Schichte braunen Bleisuperoxydes. Dass die fragliche Hülle die genannte Substanz ist, erhellt aus seiner Farbe, aus seinem Vermögen mit Salzsäure unter Bildung von Chlorblei freies Chlor zu liefern, und die frische Guajaktinktur plötzlich tiefblau zu färben, welche leztere Eigenschaft weder das rothe noch das gelbe Bleioxyd besitzt. Da ein Tropfen besagter Tinktur, den man auf das auch nur kurze Zeit in ozonisirter Luft gewesene Bleiblech fallen lässt, sich bläut, so folgt hieraus, dass wie das Silber, so auch das Blei vom Ozon unmittelbar bis zum Maximum oxydirt wird. Früher schon ist von mir ermittelt worden, dass Bleioxydhydrat in ozonisirter Luft rasch in das Superoxyd sich verwandelt, in diesem Falle aber nothwendigerweise durch Mennige hindurchgehend, indem das anfänglich sich bildende Superoxyd mit einem Theil des Oxydes eine Verbindung eingeht ähnlich oder gleich derjenigen, welche wir im rothen Bleioxyd haben.

Zink.

Polirtes Zinkblech überzieht sich in ozonisirter Luft ziemlich rasch mit einer weissen Kruste, welche sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Chlorentwicklung zu Chlorzink auflöst und die demnach Zinkoxyd ist.

Kupfer und Zinn.

Die polirten Bleche dieser Metalle oxydiren sich in ozonisirter Luft ausserordentlich langsam, so dass sie Tage lang darin verweilen müssen, bevor sie mit einer merklichen Oxydhülle bedeckt sind, während sie im fein zer-

theilten Zustand das Ozon sehr rasch unter Oxydation zerstören, wie diess meine frühern Versuche gezeigt haben.

Obgleich Kupfer und Zinn als Metalle gelten, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff viel grösser ist als diejenige des Silbers zum gleichen Elemente, so zeigen dennoch die erwähnten Thatsachen, dass polirtes Silberblech in Ozon unendlich rascher sich oxydirt, als diess ähnlich beschaffene Kupfer- und Zinnbleche thun, so dass mit Bezug auf das Ozon das Silber als das oxydirbarere Metall erscheint. Würde man von der Raschheit, mit welcher ein Metall in Ozon sich oxydirt, einen Schluss machen dürfen, auf die Grösse seiner Affinität zum Sauerstoff, so müsste man das Silber als eines der oxydirbarsten Metalle ansehen; denn es wird viel rascher in Silberoxyd verwandelt, als sich irgend ein anderes der bekannteren schweren Metalle in Ozon oxydirt.

Das Ozon als Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken.

An der Seine pflegt man wissenschaftlichen Arbeiten des Auslandes keine grosse Aufmerksamkeit zu schenken, wenn dieselben nicht von der ausserordentlichsten Art sind. So haben die Pariser Chemiker bis jetzt auch vom Ozon so gut als keine Kenntniss genommen, woher es gekommen, dass von ihnen in neuester Zeit zu wiederholten Malen gewisse Wirkungen den Dämpfen des Phosphors zugeschrieben wurden, von denen wir doch auf das Bestimmteste wissen, dass sie vom Ozon herrühren. Herr Cotterau hat neuerdings diesen Irrthum dadurch begangen, dass er den genannten Dämpfen das Vermögen beimisst, Arsen- und Antimonflecken zum Verschwinden zu bringen, und indem dieser Chemiker fand, dass jene früher als diese verschwin-

den, benützte er dieses Verhalten als Mittel zur Unterscheidung des Arsens vom Antimon.

Schon vor Jahren habe ich gezeigt, dass die meisten Metalle und namentlich auch das Arsen und Antimon unter Oxydation sowohl das chemische als volta'sche Ozon rasch zerstören, wenn man sie in Pulverform mit diesen schüttelt. Hieraus folgt mit Sicherheit, dass auch Arsen- und Antimonflecken in ozonisirter Luft verschwinden müssen, indem unter diesen Umständen das Arsen in Arsensäure, das Antimon in Antimonsäurehydrat verwandelt wird und zwar ersteres seiner grösseren Oxydirbarkeit halber rascher als das letzere.

Da nun bekanntermaassen der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft immer Ozon erzeugt, so kommt natürlich dieses mächtig oxydirende Agens auch bei dem Cotterau'schen Verfahren zum Vorschein und ist in der That diese Substanz die einzige Ursache der von diesem Chemiker beobachteten Reaction.

Folgende Angaben werden die Richtigkeit dieser Behauptung ausser Zweifel stellen.

Mit Hülfe des Marsh'schen Apparates wurden um eine Glasröhre abwechselnd Ringe von Arsen und Antimon gelegt und diese Röhre in einen grossen Ballon gestellt, dessen Luftgehalt vorher in bekannter Weise möglichst stark ozonisirt, der hiefür gebrauchte Phosphor entfernt und das Gefäss rein gespült worden war. Schon nach einem viertelstündigen Aufenthalt der Röhre in der Ozonatmosphäre waren alle daran haftenden Arsenringe vollständig verschwunden, während diejenigen des Antimons noch keine merkliche Veränderung erlitten hatten. Zwei Röhren, die eine mit Arsen- die andere mit Antimonringen versehen und gleichzeitig in eine Ozonatmosphäre gebracht, gewährten natürlich das gleiche Ergebniss; d. h. erstere Ringe

waren schon nach etwa 15 Minuten völlig verschwunden, während die letzteren kaum angegriffen erschienen.

Was die Schnelligkeit der Einwirkung des Ozons auf die Antimonflecken betrifft, so hängt dieselbe nach meinen Erfahrungen wesentlich vom Zusammenhangszustand besagter Flecken ab; je lockerer diese, um so schneller erfolgt die Oxydation des Metalles durch das Ozon, falls alle übrigen Umstände sonst gleich sind. Haben die Antimonringe oder Flecken ein stark metallisch glänzendes Aussehen, ist also deren metallische Masse innig zusammenhängend, so vergehen, selbst bei Anwendung einer möglichst stark ozonisirten Luft viele Tage, bis das Antimon völlig in Antimonsäurehydrat verwandelt worden ist, d. h. bis die Ringe vollkommen weiss geworden sind. Anders aber verhalten sich die besagten Flecken, wenn sie matt sind, d. h. das dieselben bildende Metall im aufgelockerten Zustande sich befindet, in welcher Beschaffenheit die Antimonringe bisweilen, namentlich bei Anwendung kleiner Flammen erhalten werden. Haben die Flecken ein solches rauhes und völlig mattes Aussehen, so verwandeln sie sich in einer kräftigen Ozonatmosphäre schon im Laufe von 15—20 Minuten in das weisse Antimonsäurehydrat, je weiter sie sich aber von diesem lockeren Zusammenhangszustand entfernen, d. h. je metallisch glänzender sie sind, desto mehr Zeit ist zu ihrer völligen Oxydation erforderlich, ein Verhalten, das sich eigentlich von selbst versteht.

Um vollkommen sicher zu sein, dass nicht der dampfförmige Phosphor als solchen, sondern das unter seiner Vermittlung erzeugte Ozon es ist, welches die besagten Metallflecken zum Verschwinden bringt, braucht man nur den Phosphor unter Umstände zu versetzen, unter welchen die Erzeugung des Ozons nicht stattfindet, wohl aber die Verdampfung des Phosphors erfolgt. Zu diesem Behufe bringe

man Phosphorstücke in Flaschen mit reinem Wasserstoff-, Stickstoff- oder Kohlensäuregas gefüllt, in welchen luftförmigen Medien der Phosphor mit grosser Lebhaftigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, in denen aber natürlich kein Ozon sich erzeugen kann.

Wie lange man nun auch Arsen- oder Antimonflecken einer solchen mit Phosphordamf beladenen Atmosphäre aussetzen mag, so werden jene nie verschwinden. Bekanntlich findet die Bildung des Ozons in atmosphärischer Luft nicht statt, wenn diese auch nur kleine Mengen ölbildenden Gases oder Aetherdampfes enthält und ich brauche kaum zu sagen, dass in so beschaffener Luft die erwähnten Metallflecken ebenfalls nicht verschwinden. Auch in reinem Sauerstoffe von gewöhnlicher Dichtigkeit vermag der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur kein Ozon zu erzeugen und ein so beumständeter Sauerstoff vermag das Verschwinden unserer Flecken gleichfalls nicht zu bewerkstelligen.

Die von mir ermittelte Thatsache, dass Arsenflecken in ozonhaltigem Sauerstoff, der auf electrolytischem Wege dargestellt worden, gerade so verschwinden, wie in Luft, die man mit Hülfe des Phosphors ozonisirt hat, während der gewöhnliche Sauerstoff oder die gewöhnliche Luft nicht merklich auf besagte Flecken einwirkte, liefert einen weitern Beweis für die Richtigkeit der Behauptung, dass der Phosphor als solcher nichts mit dem Verschwinden der Arsenringe zu thun hat und diese Wirkung einzig und allein durch das Ozon hervorgebracht wird.

Obwohl ich den Versuch noch nicht angestellt, so zweifle ich doch keinen Augenblick, dass feuchter und sonst reiner Sauerstoff durch Funkenelectricität ozonisirt, dünne Arsenflecken zum raschen Verschwinden bringen wird. Ich habe mich indessen auf das Bestimmteste und zu wieder-

holten Malen überzeugt, dass das Ozon, welches beim sogenannten Ausströmen der Electricität aus Spitzen in die atmosphärische Luft sich erzeugt, die Arsenflecken unter Zurücklassung von Arsensäure zerstört. Nichts kann leichter sein, als die Ausführung dieses Versuches. Man erzeuge in bekannter Weise auf einem möglichst glatten und weissen Porzellanstücke einen kleinen Arsenflecken von hinreichender Deutlichkeit und halte denselben nahe vor eine etwas stumpfe Metallspitze, aus welcher lebhafte Electricität strömt. Bald wird man eine Verminderung des Fleckens bemerken und nach 10—12 Minuten wird er gänzlich verschwunden sein, wenn derselbe ziemlich dünn gewesen. Die Stelle des verschwundenen Fleckens röthet stark und augenblicklich Lackmuspapier und erregt auf die Zunge gebracht einen scharf sauren Geschmack, beides Wirkungen, die von dort erzeugter Arsensäure herrühren.

Aus Gründen, die ich hier nicht näher auseinander setzen will, stehe ich nicht an, dieses Verschwinden des Arsenfleckens und dessen Umwandlung in Arsensäure der oxydirenden Wirkung des unter electrischem Einflusse entstehenden Ozones zuzuschreiben, obgleich ich nicht in Abrede stellen möchte, dass hieran auch die Spuren von Salpetersäure, welche sich gleichzeitig mit dem Ozon erzeugen, einen kleinen Theil haben.

Es verdient hier noch des Umstandes Erwähnung gethan zu werden, dass das Verhalten der Arsen- und Antimonflecken gegen das electrische Ozon ganz dasselbe ist, welches dieselben gegen das chemische zeigen, dass mit andern Worten die Arsenflecken im electrischen Büschel viel rascher als die Antimonflecken verschwinden. Setzt man zwei möglichst kleine und gleiche Flecken, den einen von Arsen, den andern von Antimon auf einem Porzellanstück neben einander und unterwirft man dieselben gleichzeitig

der Einwirkung des Ozones, das um eine Electricität ausströmende Spitze sich bildet, so wird des ersteren Flecken längst verschwunden sein, bevor an letzterem irgend eine Veränderung wahrgenommen werden kann.

Schliesslich noch einige Bemerkungen über das Ozon als Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von Antimonflecken. Würde es nicht einfacher und schneller zum Ziele führende Mittel geben, besagte Flecken von einander mit Sicherheit zu unterscheiden, so müsste das Ozon hiefür ein willkommenes Reagens sein. Bei dem Vorhandensein solcher Mittel aber dürfte man wohl selten in den Fall kommen, sich des Ozones zu bedienen. Wollte man diess dennoch thun, so müsste Folgendes beachtet werden:

1) Selbst die glänzendsten Arsenflecken verschwinden in möglichst stark ozonisirter Luft schon nach wenigen Minuten, während gleich beschaffene Antimonflecken unter denselben Umständen hiezu vieler Tage bedürfen.
2) Die Arsenflecken verschwinden für das Auge vollständig, während die des Antimons deutlich weiss werden.
3) An die Stelle der verschwundenen Arsenflecken tritt ein feuchter farbloser Ueberzug, welcher scharf sauer schmeckt und Lackmuspapier stark und augenblicklich röthet, während an den Stellen der verschwundenen Antimonflecken diese Wirkungen nicht hervorgebracht werden.