

Chemische Mittheilungen

Autor(en): **Schönbein, C.F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **32 (1847)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-89791>

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.

Beilage IV.

Chemische Mittheilungen

von

Professor C. F. Schönbein.

Geleitet von eigenthümlichen Ansichten über die Oxidationsstufen des Stickstoffs, die Nitrite und Nitrate wie auch über die Natur der sogenannten Salzbildner stellte ich in neuerer Zeit eine Reihe von Versuchen an, die zu Ergebnissen führten, welche mir neu zu sein scheinen und deshalb der Mittheilung nicht ganz unwerth sein dürften.

I.

Ueber das Verhalten des Stickoxids zum Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Brom und Chlor.

1. Nach meinem Dafürhalten sind die normalen Nitrite nach den Formen $RO_2 + NO_2$ zusammengesetzt, und ich sehe daher z. B. einfach salpetrigsaures Bleioxyd oder Manganoxydul für $PbO_2 + NO_2$, $MnO_2 + NO_2$ an. Bei der Löslichkeit dieser Salze in Wasser hielt ich es für wahrscheinlich, dass sie auf directem Wege sich bilden liessen, nemlich beim Zusammenbringen des

Stickoxids mit den in Wasser fein zertheilten Superoxyden des Bleis und Mangans. So verhält sich nun auch die Sache; denn werden die genannten Superoxyde fein geschlemmt, in luftfreiem Wasser zertheilt und in wohl verschlossenen Gefässen mit Stickoxid geschüttelt, so verschwindet letzteres nach und nach wie auch die Superoxyde und enthält nun die Flüssigkeit die Nitrite des Bleis und Mangans. Ich will nicht unbemerkt lassen, dass das Bleisuperoxid ungleich rascher auf das Stickoxid einwirkt, als diess das Mangansuperoxid thut und bei letzterem sehr langes Schütteln erforderlich ist, um davon auch nur eine sehr mässige Menge in Nitrit überzuführen. Ich muss hier auch noch der Thatsache Erwähnung thun, dass Mennige oder Manganoxid mit Stickoxid in angeführter Weise behandelt ebenfalls Blei- oder Mangannitrit erzeugt unter Ausscheidung einer weissen Substanz, die in dem einen Fall Bleioxidhydrat, im andern Falle Manganoxidhydrat sein dürfte.

2. Schüttelt man in Wasser suspendirtes Silberoxid mit Stickoxid, so bildet sich Silbernitrit unter Abscheidung metallischen Silbers.

3. Goldoxid in gleicher Weise behandelt wird rasch reduzirt unter Bildung von Salpetersäure.

4. Schüttelt man verdünntes oxidirtes Wasser in geeignetem Verhältniss mit Stickoxid, so verschwinden beide Materien und bildet sich Salpetersäure.

5. Suspendirt man in luftfreiem Wasser ein wenig fein zertheiltes Jod oder löst man ein wenig Jodtinctur in gleich beschaffenem Wasser auf und schüttelt man dasselbe mit Stickoxid, so verschwindet das Jod, die Flüssigkeit wird farbelos und enthält diese nun Jodwasserstoff und Salpetersäure. In angegebener

Weise können jedoch nur sehr kleine Mengen Jodes und Stickoxides in Jodwasserstoff und Salpetersäure übergeführt werden, was einfach darin seinen Grund hat, dass die genannten Säuren sehr stark mit Wasser verdünnt sein müssen, wenn sie neben einander ohne gegenseitige Zersetzung sollen bestehen können. Haben sich unter den angegebenen Umständen diejenigen Mengen der fraglichen Säuren gebildet, welche in dem vorhandenen Wasser eben noch unzersetzt zu coexistiren vermögen, so muss jede weitere Wirkung zwischen Jod, Stickoxid und Wasser aufhören. Daher kommt es auch, dass bei Anwendung jodhaltigen Wassers, das auch nur mit einer kleinen Menge reiner Salpetersäure versetzt ist, kein Jod oder Stickoxid verschwindet, also weder Jodwasserstoff noch Salpetersäure gebildet wird.

6. Schüttelt man tief gefärbtes Bromwasser mit Stickoxid, so verschwindet letzteres und wird die Flüssigkeit rasch entfärbt unter Bildung von Bromwasserstoff und Salpetersäure. Hierbei muss bemerkt werden, dass in einem gegebenen Volumen von Wasser merklich mehr Bromwasserstoff und Salpetersäure gebildet wird, als die Menge von Jodwasser und Salpetersäure beträgt, welche Jod und Stickoxid in einem gleichen Wasserquantum zu erzeugen vermögen. Die Ursache hiervon liegt unstreitig darin, dass Bromwasserstoff und Salpetersäure in merklich concentrirterem Zustand unzersetzt neben einander bestehen können, als dies mit Jodwasserstoff und Salpetersäure der Fall ist. Es versteht sich jedoch von selbst, dass auch beim Brom und Stickoxid es eine Grenze der Reaction gibt, da Salpetersäure von einem bestimmten Konzentrationsgrade zersetzend einwirkt auf wässrige Bromwasser-

stoffsäure von gegebener Stärke. Dass diese Grenze aber überdiess auch noch durch die Temperatur modificirt wird, bedarf wohl nicht ausdrücklicher Bemerkung.

7. Davy schon hat gezeigt, dass beim Zusammenreffen des Stickoxids mit wasserhaltigem Chlor Untersalpetersäure und Chlorwasserstoff gebildet werden, und ich habe vor einiger Zeit dargethan, dass Untersalpetersäure und Chlorwasser augenblicklich in Salpetersäure und Chlorwasserstoff sich umsetzen. Hieraus folgt, dass Stickoxid, Chlor und Wasser, in geeignetem Verhältnisse zusammengebracht, sofort Salpetersäure und Salzsäure bilden. Die Richtigkeit dieser Folgerung wird durch den Versuch vollkommen bestätigt; denn schüttelt man Chlorwasser mit der gehörigen Menge Stickoxides, so bekommt man eine Flüssigkeit, die keine Spur freien Chlores mehr und nichts anderes enthält als Salpetersäure und Salzsäure.

II.

Ueber das Verhalten einiger Superoxide, des Ozons, des Chlors und Broms zu Nitritlösungen.

1. Oxidirtes Wasser mit den Lösungen der Nitrite des Kaliums, Natriums, Bleis, Mangans u. s. w. znsammgebracht, führt diese Salze rasch in Nitrate über.

2. Ozon wirkt gerade so wie das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxid. Schüttelt man die Lösungen der vorhin genannten Nitrite mit Luft, welche durch Phosphor stark ozonisirt worden, so verschwindet das Ozon, und ist die Menge desselben hinreichend gross gewesen, so findet sich das Nitrit gänzlich in Nitrat

übergeführt. Ich will hier die Bemerkung beifügen, dass in Fällen, wo man sicher ist, dass in einer Lösung nichts anderes als ein Nitrat oder Nitrit sich vorfindet, das Vorhandensein der kleinsten Spuren des letztern Salzes in folgender Weise mit Sicherheit dargethan werden kann. Man fügt der zu untersuchenden und stark mit Wasser verdünnten Lösung einige Tropfen gelöster Phosphorsäure zu und führt dann in die gesäuerte Flüssigkeit etwas Stärkekleister ein, mit Jodkalium versetzt, das frei von jeder Spur jodsauren Kalis oder Kaliumsuperoxides ist. Bleibt das Ganze anfänglich farblos, so ist kein Nitrit vorhanden, tritt aber augenblickliche Bläuung ein, so zeigt diese Reaction die Anwesenheit eines Nitrites an.

3. Fügt man Bromwasser zu einer wässrigen Lösung salpetrigsauren Kalis, Natrums, Manganoxidules u. s. w., so entfärbt sich ersteres sofort und verwandeln sich diese Salze in Nitrate. Chlor verhält sich wie das Brom.

4. Wird eine Lösung von Bleinitrit mit geschlemtem Bleisuperoxid längere Zeit geschüttelt, so verschwindet nach und nach das letztere und scheidet sich ein weisser Körper aus, der wahrscheinlich Bleioxidhydrat ist. Ich habe Grund zu vermuthen, dass bei hinreichend langer Behandlung besagter Nitritlösung mit Bleisuperoxid eine vollkommene Umwandlung derselben in Nitrat stattfindet. Auf eine ähnliche Weise verhält sich eine Lösung von Mangannitrit zu Mangansuperoxid, und findet in diesem Falle die Reaction noch langsamer statt als in dem vorigen. Ob z. B. eine Lösung von salpetrigsaurem Kali durch Blei- oder Mangansuperoxid nach und nach in Salpeter übergeführt wird, habe ich noch nicht ermittelt; unwahrscheinlich

ist eine solche Reaction nicht bei der Bereitwilligkeit auf Superoxide einen Theil ihres Sauerstoffes abzutreten und dagegen Wasser aufzunehmen. Vergleicht man die unter I. und II. beschriebenen Thatsachen mit einander, so kann man, denke ich, nicht umhin, eine grosse Analogie zwischen der Wirkungsweise der erwähnten Superoxide und derjenigen des Chlors, Broms und Jods zu bemerken.

Die heutige Theorie, um die oben angegebenen Oxidationswirkungen der Salzbildner erklären zu können, ist genöthigt, durch die letzteren eine der innigsten chemischen Verbindungen, das Wasser nämlich, zersetzt werden zu lassen. Gründe der Analogie bestimmen mich, der alten Ansicht über die Natur des Chlors u. s. w. zu folgen; ihr gemäss sind mir also Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen zusammengesetzt analog den Superoxiden des Wasserstoffes, Bleis u. s. w. und in Uebereinstimmung mit Berthollets Hypothese erkläre ich mir auch die oben erwähnten Thatsachen.

III.

Ueber die Einwirkung des Ozons, Chlors und Broms auf einige Mangan- und Bleisalze.

Zu wiederholten Malen habe ich auf die grosse Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, welche zwischen der chemischen, volta'schen und physiologischen Wirkungsweise des Ozons und der sogenannten einfachen Salzbildner besteht. Die Thatsachen, deren in Folgendem gedacht wird, dehnen diese Analogie in merkwürdiger Art noch weiter aus.

1. Schüttelt man stark (durch Phosphor) ozonisirte Luft mit einer verdünnten wässrigen Lösung

schwefelsauren oder salpetersauren oder salzsauren Manganoxiduls, so verschwindet rasch das Ozon und indem diess geschieht, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich Mangansuperoxidhydrat in Form glänzender Schüppchen von brauner Färbung aus. Behandelt man eine solche Mangansalzlösung so lange mit Ozon, bis dieses beim Schütteln nicht mehr zerstört wird, so findet sich in jener keine Spur von Mangan mehr vor und enthält sie nur Schwefelsäure oder Salpetersäure oder Salzsäure. Diese merkwürdige Reaction lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man Papierstreifen, mit der Lösung eines der genannten Salze getränkt, in ozonisirte Luft hängt. Unter diesen Umständen zeigen die noch feuchten Streifen schon nach einer Minute eine Bräunung und im Laufe einiger Stunden nehmen dieselben ein schwarzbraunes Aussehen an und besitzen einen weinsauren Geschmack, ersteres vom Mangansuperoxid, letzteres von der frei gewordenen Säure herrührend. Noch empfindlicher als die feuchten sind die lufttrockenen, mit einem Manganoxidulsalz behafteten Streifen; denn führt man solche in ozonisirte Luft ein, so zeigt sich an denselben schon nach wenigen Sekunden eine bräunliche Färbung, welche an Intensität sehr rasch zunimmt. Es sind demnach trockene, von einem Manganoxidulsatz (ich wende in der Regel zur Bereitung solcher Reagensstreifen eine ziemlich verdünnte Lösung des schwefelsauren Manganoxiduls an) durchdrungene Papierstreifen nächst dem Jodkaliumkleister das empfindlichste Reagens für Ozon, und da der besagte Kleister durch so manche andere gasförmige Substanzen (Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure u. s. w.) gebläut wird, dieselben Materialien aber unser Probepapier entweder gar nicht oder

nur sehr langsam und unter ungewöhnlichen Umständen (siehe weiter unten) bräunen, so gebührt letzterem trotz seiner geringen Empfindlichkeit als Ozonreagens der Vorzug vor dem Jodkaliumkleister. Aus dem Gesagten sieht man leicht, dass die Lösungen der Manganoxidulsalze als sympathetische Dinte dienen können. Beschreibt man z. B. mit Mangansulphatlösung Papier und hängt letzteres, nachdem es vollkommen trocken geworden, in eine Ozonatmosphäre, so kommt sehr schnell die Schrift zum Vorschein, welche anfänglich eine helle Färbung hat, im Laufe einiger Stunden dunkelbraun wird. Es ist diess ein artiger Collegienversuch, um die Einwirkung des Ozons auf Mangansalze zu zeigen. In ähnlicher Weise lassen sich auch baumwollene und andere Zeuge in allen Schattirungen, vom lichtesten bis zum dunkelsten Braun färben. Hängt man einen Krystall von schwefelsaurem Manganoxidul in einer Ozonatmosphäre auf, so umgibt er sich schnell mit einer Hülle von Mangansuperoxidhydrat und wird nach und nach stark nass, ohne Zweifel in Folge der Zersetzung des Salzes, d. h. des Freiwerdens von Schwefelsäure und Krystallwasser.

2. Obgleich der Thatsachen genug vorliegen, welche die Identität des durch die Vermittlung des Phosphors erzeugten Ozons mit demjenigen, das bei der Electrolyse des Wassers erhalten wird, ausser Zweifel stellen, so wollte ich doch es nicht unterlassen, die Einwirkung des volta'schen Ozons auf Manganoxidulsalze auch durch den Versuch kennen zu lernen und ich habe mich überzeugt, dass letztere durch volta'sches Ozon ganz so wie durch chemisches verändert werden. Schüttelt man den durch die Electrolyse des Wassers erhaltenen, nach Ozon riechenden

Sauerstoff mit der Lösung eines Manganoxidulsalzes, so verschwindet der electriche Geruch und scheiden sich die unter §. 1 erwähnten Schüppchen aus, und hängt man einen Probestreifen in solchem riechenden Sauerstoff auf, so bräunt er sich gerade so wie in einer durch Phosphor ozonisirten Atmosphäre.

3. Da manche Chemiker noch zweifeln, ob beim sogenannten Ausströmen der gewöhnlichen Electricität in die atmosphärische Luft oder in feuchten Sauerstoff die riechende Materie zum Vorschein käme, welche sich bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte Luft oder bei der Wasserelectrolyse an der positiven Electrade auftritt, so unterwarf ich das vorhin erwähnte Probepapier dem Einfluss des electriche Büschels innerhalb feuchten Sauerstoffs oder der atmosphärischen Luft und erwartete ich, dass dasselbe hiebei gerade so sich verändern werde, wie in einer Atmosphäre von chemischem oder volta'schem Ozon. Diess war nun auch der Fall; denn es bräunte sich ein mit Mangansulphatlösung präparirter trockener Papierstreifen unter diesen Umständen ganz in derselben Weise wie in chemischem oder volta'schem Ozon. Da aber auf diesem Wege nur kleine Mengen Ozones erzeugt werden, so bedarf es auch einer längeren Einwirkung von Atmosphäre des electriche Büschels, um im Probepapier eine merkliche Bräunung zu verursachen. Ist jedoch der Büschel sehr kräftig, so wird die Färbung in gewöhnlicher Luft schon nach einer halbstündigen Electricisirung oder noch früher deutlich sichtbar. Da bei electriche Einwirkung auf die atmosphärische Luft bekanntlich auch Salpetersäure entsteht, so hat man die Bläuung des Jodkaliumkleisters in dem electriche Büschel dieser Säure zugeschrie-

ben, obgleich nach meinen Beobachtungen selbst die stärksten Dämpfe völlig reiner Salpetersäure, welche dünnen Jodkaliumkleister treffen, diesen letztern keineswegs plötzlich bläuen, falls das Jodkalium rein ist. Wiederholte Versuche haben dargethan, dass eine solche Bläuung auch erfolgt, wenn der Versuch anstatt in atmosphärischer Luft, in stickstofffreiem Sauerstoff angestellt wird; in diesem Falle kann aber offenbar die Färbung nicht von Salpetersäure herrühren und abgesehen von allen andern Gründen wird aus dieser Thatsache allein es höchst wahrscheinlich, dass unter electricischem Einflusse in der atmosphärischen Luft dieselbe riechende und oxidirende Materie erzeugt werde, welche in reinem Sauerstoff zum Vorschein kommt, und dass diese Materie eben das Ozon sei. Möglicher Weise könnte sich jedoch in der Luft auch salpetrige Säure bilden, und da dieselbe den Jodkaliumkleister augenblicklich wie das chemische oder das volta'sche Ozon bläut, so wäre immer noch zu sagen, dass die Ursache der Bläuung vielleicht die genannte Säure sei. Mit Hülfe meines Probepapiers lässt sich aber auch diese Einwendung vollkommen beseitigen. Weder Salpetersäure noch salpetrige Säure zeigen irgend eine Reaction auf Mangansulphat u. s. w., am allerwenigsten aber vermögen sie aus letzterem Mangansuperoxidhydrat abzuscheiden. Wenn nun aber den erwähnten Versuchen zufolge mein Probepapier in der Atmosphäre des electricischen Büschels, spiele derselbe in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, gerade so verändert wird wie in chemischem oder volta'schem Ozon, so kann wohl kaum länger ein Zweifel darüben walten, dass beim Electriciren der atmosphärischen Luft dasselbe oxidirende, riechende Princip erzeugt

werde, welches beim Einwirken des Phosphors auf feuchte Luft, bei der Electrolyse des Wassers und beim Electrisiren des feuchten Sauerstoffs, sei derselbe auf diese oder jene Weise bereitet worden, zum Vorschein kommt. Ich halte es deshalb auch für eine sichere Thatsache, dass jede in der Atmosphäre stattfindende electriche Entladung oder Ausgleichung eine Ozonbildung zur Folge hat. Und dass die Anwesenheit einer solch eminent oxidirenden Materie in der Luft nicht ohne einen merklichen Einfluss auf eine Reihe chemischer und physiologischer Phänomene sein kann, ist eine selbst verstandene Sache.

4. Vermischt man Chlorwasser mit der Lösung eines der genannten Mangansalze, so wirken diese Flüssigkeiten im Dunkeln nur schwach auf einander ein. Kaum hat man aber das Gemisch in die Sonne gestellt, so trübt es sich und scheidet sich Mangansuperoxydhydrat ab. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge Chlorwassers und tagelanger Einwirkung des Sonnenlichtes wird alles Mangan in Form von Superoxyd aus der Lösung gefällt.

5. Bromwasser mit der Lösung eines Manganoxidsalzes vermischt, veranlasst zwar in der Dunkelheit schon die Bildung von Superoxyd; es findet jedoch unter diesen Umständen die besagte Reaction langsamer, obwohl etwas rascher als bei Anwendung von Chlor statt; dieselbe wird aber durch Sonnenlicht sehr wesentlich beschleuniget. Hängt man in Chlor- oder Bromatmosphären lufttrockene, mit Mangansulphat präparirte Papierstreifen auf, so findet im Dunkeln oder zerstreuten Licht keine oder nur äusserst schwache Einwirkung statt; im Sonnenlicht werden letztere etwas gebräunt, aber langsam und schwach.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass das Ozon, Chlor und Brom es vermögen, das Mangansulphat, Mangannitrat und Manganchlorid zu zerlegen, aus diesen Salzen Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure frei zu machen und das Mangan in Form von Superoxid zu fällen. Auch sieht man, dass zwischen Ozon, Chlor und Brom nur der Unterschied besteht, dass ersteres energischer auf die Mangansalzlösungen wirkt, als diess die beiden letztern thun, indem das Ozon die erwähnten Salze in der Dunkelheit gerade so leicht zersetzt als im Licht, während dagegen das Chlor und das Brom der Besonnung bedürfen, um dem Ozon ähnlich zu reagiren.

Die beschriebenen Thatsachen liefern überdiess sehr auffallende Beispiele einer Verkehrung der gewöhnlichen Affinitätsverhältnisse. Schwefelsäure oder Salpetersäure erzeugt mit Mangansuperoxid ein Mangansulphat oder Nitrat unter Ausscheidung von Sauerstoff, und aus einer Lösung dieser Salze fällt der Sauerstoff des Ozons Mangansuperoxid aus unter Freimachung von Schwefelsäure oder Salpetersäure. Beim Zusammentreffen der Chlorwasserstoffsäure mit Mangansuperoxid tritt freies Chlor auf und wird Manganchlorid gebildet und bei Behandlung dieses Salzes mit Chlor entsteht (unter Lichteinfluss) Mangansuperoxid und Chlorwasserstoffsäure u. s. w. Auf eine ähnliche Verkehrung gewöhnlicher Verwandtschaftsverhältnisse habe ich vor einiger Zeit in Bezug auf Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoffsäure aufmerksam gemacht. Lässt man Chlor- oder Bromwasserstoffgas zu möglichst concentrirter Salpetersäure treten, so setzen sich diese Verbindungen schon bei, ja sogar unter Null in Untersalpetersäure, Chlor oder

Brom und Wasser um, während dagegen bei gleicher Temperatur Untersalpetersäure und Chlor oder Brom mit viel Wasser in Berührung gesetzt, sofort in Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoff übergehen. Ob die eine oder die andere dieser einander gesetzten Reactionen stattfindet, hängt vor Allem von der Menge des anwesenden Wassers ab. Es übt aber auch in zweiter Linie die Temperatur einen Einfluss aus; denn es können z. B. Salpetersäure und Salzsäure von einem bestimmten Verdünnungsgrade bei 0° unzersetzt zusammen bestehen, bei einer höheren Temperatur aber in bekannter Weise sich zerlegen. Von dem doppelten Einflusse des Wassers und der Temperatur, zu welchem bei Chlor und Brom auch noch derjenige des Lichtes sich gesellt, dürften wohl auch, theilweise wenigstens, die Reactionen bedingt werden, von denen vorhin die Rede war. Beim Ozon freilich, das selbst die festen Manganoxidulsalze zu zerlegen vermag, scheint das Wasser eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen.

6. Schon vor Jahren ermittelte ich die Thatsache, dass Bleioxidhydrat durch chemisches, volta'sches und electrishes Ozon leicht in Superoxid übergeführt wird; ich hielt es deshalb für wahrscheinlich, dass gelöste basische Bleisalze, wie z. B. der sogenannte Bleiessig, mit Ozon behandelt, sich zersetzen, das überschüssige Bleioxid hierbei ebenfalls in Superoxid verwandelt und das basische Salz in ein neutrales übergeführt werde. So verhält sich in der That auch die Sache. Leitet man durch Bleiessig einen Strom stark ozonisirter und kohlenstofffreier Luft, so fällt zuerst eine röthlich gelbe Materie nieder, die ein Gemisch von Blei-Superoxid und Oxid ist. Lässt man das Durchströmen der

ozonisirten Luft lange genug andauern, so wird diese Materie gänzlich in braunes Bleioxid und das basische Salz in ein neutrales verwandelt. Rascher wird dieses Resultat erhalten, wenn man eine kleine Menge Bleiessigs mit dem stark (durch Phosphor) ozonisirten Luftgehalt einer Anzahl grosser Ballone schüttelt. Da aber eine solche Luft kohlenensäurehaltig ist, so findet sich das erhaltene Bleisuperoxid mit einigem Bleicarbonat gemengt, welches jedoch leicht durch verdünnte Salpetersäure entfernt werden kann. Um die beschriebene Reaction in einfachster Form zu erhalten, braucht man blos Papierstreifen mit Bleiessig zu tränken und in einer kräftig ozonisirten Luft aufzuhängen. Unter diesen Umständen färben sie sich rasch gelb und gehen dann in ein Braun über. Dass volta'sches und electrisches Ozon wie chemisches auf Bleiessig einwirken, brauche ich wohl nicht ausdrücklich zu bemerken.

7. Giesst man in Bleiessig Chlorwasser, so fällt anfänglich eine weisse Substanz (Chlorblei) nieder, welche aber beim Zufügen einer weiteren hinreichenden Menge Chlorwassers wieder verschwindet. Aus diesem Gemisch scheidet sich bald Bleisuperoxid aus und es bleibt in demselben neutrales, essigsaures Bleioxid und Chlorblei gelöst. Bromwasser wirkt auf eine dem Chlor analoge Weise auf den Bleiessig ein.

IV.

Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Uebermangansäure.

Uebermangansäure nicht für eine eigenthümliche Oxidationsstufe des Mangans, sondern für eine lockere chemische Verbindung der Superoxide des Mangans und Wasserstoffs ($= 2 \text{ Mn O}_2 + 3 \text{ H O}_2$) und Ozon für

ein Wasserstoffsuperoxid haltend, habe ich mich bemüht, jene Säure mit Hülfe des Ozons und Mangan-superoxid zu erzeugen. In wieweit mir diess gelungen ist, wird aus folgenden Angaben erhellen.

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

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

3. Die auf besagte zwei Weisen erhaltene rothe Flüssigkeit wird durch alle die Mittel entfärbt, welche die reine wässrige Uebermangansäure zerstören und hiervon macht selbst die Kohle keine Ausnahme. In der Dunkelheit verliert die Flüssigkeit ihre Farbe langsam, rascher in der gewöhnlichen Tageshelle und noch schneller im Sonnenlichte. Auch durch Erhitzung wird die gleiche Veränderung bewerkstelliget. Ist die Flüssigkeit farblos geworden, so gibt man ihr durch Schütteln mit ozonisirter Luft die rothe Farbe wieder. Beifügen will ich noch, dass man durch Vermischen von wässriger Uebermangansäure mit Phosphorsäure oder phosphatischer Säure eine Flüssigkeit erhält, in allen

ihren Eigenschaften derjenigen ähnlich, deren unter §§. 1. 2. Erwähnung geschehen.

Aus diesen Thatsachen darf daher wohl der Schluss gezogen werden, dass die rothe Färbung besagter Flüssigkeit von vorhandener Uebermangansäure herrührt, mit andern Worten, dass bei Anwesenheit von Phosphorsäure das Ozon mit einem Manganoxidulsalz Uebermangansäure bildet. Diese sonderbare Reaction wird zum Theil aus der oben angeführten Thatsache erklärlich, dass Ozon aus einer Manganoxidulsalzlösung Mangansuperoxid abscheidet. Die Uebermangansäure dürfte nun dadurch gebildet werden, dass im Augenblick der Abscheidung besagten Superoxides mit diesem letztern noch weiteres Ozon sich verbindet. Warum aber im vorliegenden Falle die Anwesenheit der Phosphorsäure eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Uebermangansäure ist, weiss ich nicht zu sagen. Vielleicht hat diese seinen Grund darin, dass beide Säuren eine Verbindung bilden, in welcher das Wasserstoffsuperoxid inniger an das Mangansuperoxid gebunden ist als in der wässrigen isolirten Uebermangansäure *).

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, jedenfalls ist es eine eben so auffallende als merkwürdige Thatsache, dass in einer Manganoxidulsalzlösung, mit Luft und Phosphor in Berührung stehend, Ueber-

*) Diejenigen, welche die Existenz von Manganoxidsalzen annehmen, werden vielleicht die rothe Färbung der fraglichen Flüssigkeit der Anwesenheit eines solchen Salzes zuschreiben. Ich halte dafür, dass es keine solche Salze gibt und bin mit Turner und andern Chemikern der Meinung, dass deren Lösungen als Gemisch von Oxidulsalzen mit Uebermangansäure anzusehen seien.

mangansäure sich erzeugt, also die Bildung einer eminent oxidirenden Verbindung bestimmt wird durch die Anwesenheit eines der oxidirbarsten Stoffe, welche wir kennen. Eine solche Reaction müsste unbegreiflich erscheinen, wüssten wir nicht, dass der Phosphor unter gegebenen Umständen die Bildung des Ozons verursacht, einer Materie, deren Oxidationsvermögen dasjenige aller übrigen oxidirenden Agentien übertrifft. Freilich ist eben diese erste Thatsache noch durchaus geheimnissvoll, trotz aller Erklärungen, die man über dieselbe zu geben versucht hat.

4. Da das Ozon in so vielen Beziehungen das Chlor nachahmt, so steht zu vermuthen, dass umgekehrt auch letzteres unter gegebenen Umständen Uebermangansäure zu erzeugen im Stande sei. Bringt man in der Kälte concentrirte Salzsäure mit Mangan-superoxidhydrat zusammen, so erhält man bekanntlich eine braune Flüssigkeit, die als eine lockere Verbindung des Manganchlorides mit Chlor angesehen werden kann. Giesst man in diese Lösung selbst sehr verdünnte Phosphorsäure oder phosphatische Säure, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, die sich gerade so verhält wie die aus Chlormangan mit Hülfe des Ozons und der Phosphorsäure dargestellte.

Ein Gemisch von Chlorwasser und der Lösung eines Manganoxidulsalzes in verdünnter phosphatischer Säure bleibt in der Dunkelheit farbelos, wird aber dasselbe der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so erscheint es schon nach wenigen Minuten lichtroth gefärbt. Eine tiefrothe Flüssigkeit kann man aber auf diese Weise nicht erhalten, was sich leicht aus dem Umstande begreift, dass das Sonnenlicht ziemlich stark entfärbend auf ein Gemisch von Phosphorsäure und

Uebermangansäure einwirkt. Es wird daher die unter dem Einflusse des Lichts vom Chlor erzeugte Uebermangansäure durch Inhalation wieder beinahe eben so schnell zerstört als gebildet. Ein Gemisch von Bromwasser, Phosphorsäure und eine Mangansalzlösung liefert im Sonnenlicht ziemlich rasch eine rothgefärbte Flüssigkeit.

5. Fügt man zur Lösung eines Manganoxidulsalzes in verdünnter Phosphorsäure oder phosphätischer Säure geschlemmtes Bleisuperoxid, so entsteht sofort eine colombinrothe Flüssigkeit, in ihren Eigenschaften übereinstimmend mit derjenigen, die unter denselben Umständen mit Hülfe des Ozons erhalten wird.

Dass auch die in den voranstehenden §§. gemachten Angaben zwischen Ozon, Chlor, Brom und Bleisuperoxid eine schlagende Analogie begründen, sieht man ohne Mühe.

V.

Neuere Versuche über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft.

Da Erfahrungsgemäss immer Ozon sich erzeugt, wenn Sauerstoff oder atmosphärische Luft electricirt wird und es eben so gewiss ist, dass in unsrer Atmosphäre unaufhörlich electricische Entladungen stattfinden, so müssen in derselben auch fortwährend Spuren von Ozon vorhanden sein. Und dass dem wirklich so sei, suchte ich schon vor Jahren durch die Thatsache zu beweisen, dass Stärkekleister, vermischt mit Jodkalium, welches völlig frei von jodsaurem Kali oder Kaliumsuperoxid ist, in freier Luft sich bläut, während der gleiche Kleister in eingeschlossener feuchter Luft, sollte sie auch stark kohlenensäurehaltig sein, vollkommen far-

belos bleibt. Der Kohlensäure und dem Sauerstoff darf deshalb die Zersetzung nicht zugeschrieben werden, welche das Jodkalium in freier Luft erleidet. Da die in der atmosphärischen Luft stattfindenden electrischen Ausgleichungen bald stärker bald schwächer sind, so muss auch der Ozongehalt der Atmosphäre zu verschiedenen Zeiten verschieden stark sein, also Jodkaliumkleister, der Einwirkung frei zirculirender Luft ausgesetzt, in gleich grossen, aber verschiedenen Zeiten ungleich stark sich bläuen. Seit vielen Monaten beobachte ich täglich die Einwirkung der freien Luft auf Jodkaliumkleister, und während dieses beträchtlichen Zeitraumes habe ich mich auf das Genügendste überzeugt, dass diese Einwirkung zu verschiedenen Zeiten auffallend verschieden stark ist. Der Ort meiner Beobachtungen ist der ziemlich grosse Hofraum des hiesigen Museums, in welchem die Luft so ziemlich frei sich bewegen kann. Der Kleister wird auf Streifen weissen Filtrirpapieres gestrichen und an Stellen aufgehangen, zu welchen die Luft ungehinderten Zutritt hat. Manchmal erscheint ein solcher Streifen nach mehrstündiger Aussetzung schon so stark gebläut, als er es zu andern Zeiten unter sonst möglich gleichen Umständen in eben soviel Tagen nicht wird und ich habe zu wiederholten Malen beobachtet, dass bei Schneefällen oder regnichten gewitterhaften Tagen die Bläuung am raschesten stattfindet.

Seit ich das merkwürdige Verhalten des Ozons zu den Lösungen der Manganoxidulsalze ermittelt, habe ich vielfältige Beobachtungen mit Papierstreifen angestellt, die mit gelöstem Mangansulphat getränkt waren. Als Ergebniss derselben hat sich herausgestellt, dass solche Streifen, eingeschlossen in mit Luft gefüllten

Flaschen, weiss bleiben, ob man die letztere im Dunkeln halte oder in das Sonnenlicht stelle, ob die eingeschlossene Luft trocken oder feucht sei. Eben so verhält es sich mit Streifen, die in wohl verschlossenen Zimmern aufgehängt werden. Streifen aber, frei strömender Luft ausgesetzt, bräunen sich nach und nach ganz so wie in künstlich ozonisirter Luft, natürlich aber viel langsamer. Ich besitze Streifen, die nach achttägiger Aussetzung schon merklich stark braun erschienen. Hängt man das Probepapier so auf, dass die eine Seite desselben vom Winde mehr getroffen wird als die andere, so bemerkt man an jener auch eine stärkere Bräunung als an dieser. Ganz so verhalten sich auch die mit Jodkaliumkleister behafteten Streifen und beifügen will ich noch, dass das mit Mangansulphat präparirte Papier in eben demselben Verhältniss rasch sich bräunt, in welchem der Kleister sich bläut; kaum wird es aber nöthig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass am letztern unter gleichen Umständen die Bläuung viel früher wahrgenommen wird als die Bräunung am erstern. Dass das in freier Luft gebräunte Mangansulphatpapier durch schweflichte Säure gerade so entfärbt wird wie solches, das durch chemisches, volta'sches und electricisches Ozon gebräunt worden, ist eine von selbst verstandene Sache.

Da nun weder reiner Sauerstoff noch dessen Gemeng mit Stickstoff und Kohlensäure Jod aus dem Jodkalium oder Mangansuperoxid aus dem Mangansulphat u. s. w. abscheiden kann, diess aber wohl das chemische, volta'sche und electricische Ozon zu thun vermag, so schreibe ich auch die in freier Luft vor sich gehende Bläuung des feuchten Jodkaliumkleisters und die Bräunung des mit Mangansulphat behafteten Papiers

der Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre zu, welches in Folge der in ihr stattfindenden electricen Ausgleichungen gebildet wird. Bei der ununterbrochenen Fortdauer dieser electricen Vorgänge mussten im Laufe einer langen Zeit merkliche Mengen Ozones in der Luft sich anhäufen, würde dasselbe nicht fortwährend entfernt durch die grossen Massen oxidirbarer, die Erdoberfläche bedeckender Substanzen, zu denen vor allen die organischen Materien gehören, welche nach meinen Versuchen das Ozon rasch zerstören. Zum Schlusse sei es mir gestattet, noch eine Bemerkung beizufügen, welche vielleicht einiges Interesse für Aerzte und Physiologen haben dürfte. Nach meinen an mir selbst gemachten und in neuester Zeit wiederholten Versuchen verursacht das Einathmen ozonisirter Luft catarrhalische Affectionen, ähnlich denen, die das Chlor oder Brom veranlasst. Diese Thatsache liess mich schon lange vermuthen, dass das Einathmen grosser Mengen freier atmosphärischer Luft, die den Jodkaliumkleister merklich stark bläut, Schnupfen und dergleichen nach sich ziehen dürfte. Im Laufe des verflossenen Winters und heurigen Frühjahres stellten mein Freund, Herr Professor Jung und ich Vergleichen an zwischen der Bläuung des Jodkaliumkleisters und dem Auftreten catarrhalischer Erscheinungen. Er zeichnete die Tage auf, welche sich durch die Häufigkeit der Fälle catarrhalischer Erkrankungen auszeichneten und ich diejenigen, an welchen meine Papierstreifen besonders rasch gebläut wurden. Bei der Vergleichung unserer Beobachtungsverzeichnisse konnten wir nicht umhin, ein auffallendes Zusammentreffen beider Erscheinungsreihen zu bemerken: meinen stark bläuenden Tagen folgten auffallende Schnupfen- und

Catarrhtage. Wünschenswerth wäre es, wenn auch anderwärts ähnliche Beobachtungen und Vergleichen angestellt würden; denn nur auf diesem Wege vermögen wir zur Gewissheit zu gelangen: ob beiden erwähnten Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde liege.

Ueber eine eigenthümliche sympathetische Dinte und die Anwendung des mangansuperoxidhaltigen Papiers als Reagens für schweflichte und salpetrige Säure.

In einem voranstehenden Aufsatz ist gezeigt worden, dass das Ozon Mangansuperoxid aus gelösten Mangansalzen abscheide; es können desshalb letztere als sympathetische Dinte dienen. Beschreibt man Papier mit der Lösung von schwefelsaurem Manganoxidul und hängt man jenes nach dem Trocknen in einer Flasche auf, deren Luftgehalt stark durch Phosphor ozonisirt worden, so erscheint in kurzer Zeit die Schrift, anfänglich eine helle, bräunlich rothgelbe Färbung zeigend, im Lauf einiger Stunden aber braun werdend. Da bekanntlich schweflichte Säure mit Mangansuperoxid sich rasch zu farbelosem Mangansulphat vereinigt, so verschwindet die in beschriebener Weise hervorgebrachte Schrift wieder, wenn dieselbe der Einwirkung der schweflichten Säure auch nur für einige Augenblicke ausgesetzt wird. Versteht sich von selbst, dass die Schrift abermals zum Vorschein kommt, wenn das entfärbte Papier wieder in eine ozonhaltige Flasche gesteckt wird. Es sind diess, denke ich, artige Collegienversuche, geeignet, sowohl die Einwirkung des Ozons auf Mangansalze als auch diejenige der schweflichten Säure auf Mangansuperoxid in anschaulicher

Weise zu zeigen. Dass sich mit Hülfe des Ozons und Mangansalzlösungen auch alle Arten von Zeugen vom lichtesten Braun bis zum dunkelsten färben und durch schweflichte Säure sich wieder bleichen lassen, ist ein Umstand, der vielleicht technische Beachtung verdienen dürfte; denn es lassen sich bei passender Behandlung weisse Zeichnungen auf braunem Grunde und braune Zeichnungen auf weissem Grunde mit Leichtigkeit hervorbringen.

Wie man leicht sieht, kann Papier, durch Mangansuperoxidhydrat gebräunt, auch als Reagens für schweflichte Säure benutzt werden und ich bereite mir ein solches zu diesem Behufe in folgender Weise. Streifen möglichst weissen Filtrirpapiers werden mit einer verdünnten Lösung von Mangansulphat getränkt und nach dem Trocknen in einer Ozonatmosphäre so lange aufgehangen, bis sie merklich gebräunt erscheinen, was bei Anwendung einer stark ozonisirten Luft in wenigen Minuten geschieht. Ist die Bräunung nicht stärker als eben zu deren deutlichen Wahrnehmung nöthig, so wird so beschaffenes Papier, eingeführt in Luft, die nur Spuren schweflichter Säure enthält, sehr rasch völlig weiss.

Bekanntlich vereinigt sich auch die Untersalpetersäure leicht mit Mangansuperoxid zu farbelosem Mangannitrat; es wird unser gebräuntes Papier, in Luft gehalten, die Dämpfe dieser Säure enthält, beinahe augenblicklich entfärbt. Eine solche Entfärbung findet auch statt in Stickoxidgas, mit welchem, obigen Angaben zufolge, das Mangansuperoxid Mangannitrit bildet.
