

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Historisch-kritische Studien über das Ozon**

**Engler, Carl**

**Halle a. d. S., 1879**

Rückblick auf die Geschichte des Ozons

[urn:nbn:de:bsz:31-266621](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-266621)

## Rückblick auf die Geschichte des Ozons.

1. Entdeckung des Ozons. 2. Aeltere Ansichten über die chemische Natur des Ozons. 3. Das Ozon, eine active Sauerstoff-modification. 4. Ozon und Antozon. 5. Die Constitution des Ozons.

### 1. Die Entdeckung des Ozons.

Es giebt in der Geschichte der neueren Chemie kaum ein Kapitel, in welchem sich so vielerlei, so oft sich widersprechende und bekämpfende Anschauungen geltend gemacht haben, wie dasjenige über das Ozon. Immer wieder neue Hypothesen über seine chemische Constitution und seine Bildungsweise, immer wieder neue Ansichten über seine Bedeutung als accessorischer Bestandtheil unserer Atmosphäre, seine Rolle im Haushalt der Natur u. s. w. sind nach einander aufgetaucht in einer Anzahl und einer prinzipiellen Verschiedenartigkeit, wie wir dies bei einem anderen elementaren Körper noch nicht erfahren haben. Die Ursachen dieser Erscheinung sind verschiedener Natur. Zum nicht geringen Theil sind sie zu suchen in den Schwierigkeiten, welche die experimentellen Untersuchungen mit dem Ozon darbieten, als einem Körper, dessen Darstellung in isolirtem, reinem Zustande bis heute nicht gelungen ist; denn nur gemengt mit anderen Gasen gelingt es, dasselbe darzustellen und zwar in Mischungen, die immer nur zum geringeren Theile aus reinem Ozon bestehen. Die Feststellung der chemischen Natur aber von Gasen, die wir nur in Verdünnung und gemischt mit anderen Gasen unter Händen haben, bietet ganz besondere Schwierigkeiten und um so mehr, als das Ozon einerseits selbst in dieser Verdünnung ein so energisch wirkendes Agens darstellt, dass es viele der beim Aufbau unserer Apparate üblichen Materialien (Kautschuk, Kork, Metalle u. s. w.) heftig angreift, andererseits an sich schon ungemein leicht dem Zerfall unterliegt.

Doch auch ein weiterer Umstand darf hier nicht unerwähnt bleiben. Es muss, ohne dass damit dem Verdienste des Mannes, dessen Name in der Geschichte des Ozons immer die erste Stelle einnehmen wird, zu nahe getreten sein soll, hier die Ueberzeugung ausgesprochen werden, dass gerade die Eigenartigkeit seiner Untersuchungsmethode, die einerseits ja zu so schönen Resultaten geführt hat, andererseits sehr zur Verwirrung der Ansichten beigetragen und den Klärungsprozess auf diesem Gebiete der Chemie verzögert hat. Denn obgleich wir Schönbein die Entdeckung des Ozons und das Auffinden der meisten, und sehr wichtiger, Eigenschaften desselben verdanken, sind es andere Forscher, welche den Satz aufstellen und beweisen, dass das Ozon weiter nichts als verdichteter Sauerstoff ist, und wieder andere, die den Nachweis liefern, dass das Molekül des Ozons aus drei Atomen Sauerstoff besteht, die also mit anderen Worten die chemische Constitution des Ozons — und zwar gegen unrichtige Anschauungen Schönbein's ankämpfend — erkannt haben.

Wie die chemische Constitution des Ozons, so gab auch die Feststellung der Bildungsweisen desselben in der Natur und seiner Bedeutung als Bestandtheil der atmosphärischen Luft Veranlassung zu fast zahllosen Controversen. Es waren in diesem Falle die so ungemein geringen Mengen Ozon, um deren Bestimmung es sich handelte, die eine exacte Beantwortung der gestellten Fragen ungemein erschwerten und auch jetzt noch in einem Grade erschweren, dass die Acten über dieses Kapitel bis auf den heutigen Tag nicht als abgeschlossen betrachtet werden können.

Dass beim Durchtreten der Electricität durch atmosphärische Luft ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar wird, von dem wir jetzt wissen, dass er dem Ozon angehört, ist schon längst bekannt. Beim Arbeiten mit der Elektrirmaschine musste von Anfang an der durch Ausströmen der Electricität aus den

stark geladenen Conductoren entstehende Geruch auf-  
fallen, und schon in den frühesten Zeiten ist der beim  
Einschlagen des Blitzes auftretende, meist als „schwefel-  
artig“ bezeichnete Geruch wahrgenommen worden.  
Mohr<sup>1)</sup> weist beispielsweise diese Wahrnehmung aus  
einigen Versen der Ilias (VIII, 135. XIV, 415) und  
der Odyssee (XII, 417. XIV, 307) nach.

Der Erste jedoch, der sich mit der Untersuchung  
der Veränderungen befasste, welche die atmosphärische  
Luft und auch der reine Sauerstoff beim Durchschlagen  
des elektrischen Funkens durch dieselben erleiden, war  
Martinus van Marum zu Haarlem im Jahre 1785.<sup>2)</sup>  
Derselbe wies nach, dass, wenn man den elektrischen  
Funken längere Zeit auf „dephlogistisirte Luft“, das ist  
Sauerstoffgas, wirken lässt, welches über Quecksilber  
abgesperrt ist, eine starke Volumverminderung statt-  
findet, das Quecksilber dabei oxydirt wird, und dass  
der Sauerstoff einen intensiven Geruch annimmt. Van  
Marum erklärte diese Wirkung durch die Annahme,  
dass der Grundstoff der reinen Luft — das ist also,  
wie wir jetzt wissen, der Sauerstoff — unter dem  
Einfluss des elektrischen Strahles sich ausscheidet und mit  
dem Metall vereinigt. Es ist uns jetzt bekannt, dass die  
Oxydation des Quecksilbers und die Volumverminderung  
des darüber abgesperrten Sauerstoffgases bedingt waren  
durch die successive Umwandlung des Sauerstoffs in  
Ozon, welches letzteres die meisten Metalle direct oxy-  
dirt. Uebrigens hat van Marum auch schon beobachtet,  
dass eine bedeutende Volumverminderung des  
Sauerstoffgases unter der Wirkung des elektrischen  
Funkens stattfindet, wenn das Gas nur über Wasser  
oder Kalkwasser aufgestellt war. Obgleich derselbe  
auch für diese Erscheinung die richtige Erklärung  
nicht gab, nach dem damaligen Stande der Wissen-  
schaft auch nicht geben konnte, muss doch diese Be-  
obachtung als die erste bezeichnet werden, bei welcher  
eine Condensation des Sauerstoffs beim Uebergange in  
Ozon wahrgenommen wurde.

Das Auftreten eines eigenthümlichen Geruchs,  
der, wie jetzt bekannt ist, vom Ozon herrührt, bei  
der elektrolytischen Zersetzung des Wassers hat zuerst  
Cruikshank<sup>3)</sup>, 1801, wahrgenommen, denn obschon  
die Elektrolyse dieser Flüssigkeit gegen Ende des letzten  
und zu Anfang dieses Jahrhunderts aufs Eingehendste  
untersucht wurde, berichtet uns doch nur dieser eine  
Forscher, dass bei der Zersetzung der Schwefel-

säure am positiven Pol ein eigenthümlicher „chlor-  
ähnlicher“ Geruch bemerklich wird, ohne jedoch eine  
Erklärung für diese Erscheinung zu versuchen.

Bis zu der Zeit, in welcher Schönbein das  
Ozon entdeckte, sind nennenswerthe Beobachtungen,  
welche auf die Existenz dieser eigenthümlichen Gas-  
art hinweisen, nicht mehr gemacht worden, und es darf  
daher die Entdeckung des Ozons den in unserer Wissen-  
schaft nicht seltenen Ereignissen beigezählt werden, die  
ihren Schatten nicht vor sich hergeworfen haben, denn  
zwischen den sporadischen Beobachtungen von Marum's  
und Cruikshank's und der Entdeckung des Ozons  
durch Schönbein ist ein Zusammenhang absolut nicht  
nachzuweisen.

In den Sitzungen der naturforschenden Gesellschaft  
in Basel vom 13. März 1839 und vom 25. März und  
8. April 1840 machte Schönbein<sup>1)</sup> die ersten Mit-  
theilungen über seine Untersuchungen und Wahrneh-  
mungen von dem bei der Elektrolyse des Wassers und  
bei dem Ausströmen von Reibungselektricität in ge-  
wöhnliche atmosphärische Luft auftretenden eigenthüm-  
lich phosphorartigen Geruch. Darnach tritt bei der  
elektrolytischen Zersetzung des Wassers an der posi-  
tiven Elektrode, also mit dem Sauerstoffgas, dieser  
Geruch immer auf, wenn diese Elektrode aus nicht  
oxydirbaren Metallen, Platin oder Gold, gebildet ist,  
und wenn die Flüssigkeit aus reinem oder mit  
Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, auch ge-  
wissen Sauerstoffsalzen versetztem Wasser besteht.  
Andere Säuren und Salze — Wasserstoffsäuren, Chloride,  
Bromide, Jodide etc. — verhindern dagegen das Auf-  
treten des Geruches und das gleiche Resultat erhält  
man, wenn die positive Elektrode aus oxydirbaren  
Metallen oder Kohle besteht, oder wenn die Flüssigkeit  
erhitzt wird. Das riechende Gas lässt sich in Glas-  
gefässen aufbewahren, der Geruch verschwindet jedoch  
sofort beim Schütteln mit leicht oxydirbaren Substanzen,  
wie Kohlenpulver, Eisen-, Zink-, Cadmium-, Bleifeile,  
Quecksilber, Arsen- oder Antimonpulver. Ebenso kann  
man den Geruch zum Verschwinden bringen durch  
Einhängen von erhitztem Gold oder Platin, während  
die gleichen Metalle in kaltem Zustande eine elektro-  
negative Polarisation erfahren.

## 2. Aeltere Ansichten über die chemische Natur des Ozons.

Nachdem Schönbein sich in der Folge über-  
zeugt hatte, dass der Geruch, welcher sich beim Aus-

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. XCI, 625.

<sup>2)</sup> „Beschreibung einer Elektrisirmaschine“ von Mar-  
tinus van Marum. Deutsch. Uebersetzung; Leipzig b.  
Schwickert 1786. I. Thl. 25 u. 28. I. Fortsetz. 1788, 39.  
Siehe auch „Saxtorph's Elektricitätslehre“, übers. v. Fangl.  
I. Thl. 434.

<sup>3)</sup> Gilbert's Annalen VII, S. 107.

<sup>1)</sup> Berichte über d. Verhandlgn. d. naturforsch. Ges.  
in Basel IV, 58 u. 66. Siehe auch: Abhandlgn. d. II. Classe  
d. bayer. Akademie d. Wiss. Bd. III, Abth. I, S. 257.  
Poggend. Annal. I, 616.

strömen der Elektricität von den Conductoren der Elektrisirmaschinen zeigt, identisch ist mit dem des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs, nachdem er insbesondere auch beobachtet hatte, dass Gold- oder Platinstreifen eine negative Polarisation erleiden, wenn sie gegenüber einer Spitze des geladenen Conductors einer Elektrisirmaschine aufgestellt werden, kam er in seiner ersten ausführlicheren Abhandlung über diesen Gegenstand zu folgenden Schlüssen: 1. der phosphorartige Geruch, der sich sowohl bei der Elektrolyse des Wassers, als bei dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität entwickelt, rührt von einer eigenthümlichen gasartigen Substanz her; 2. diese Substanz ist, gebunden an Wasserstoff, in geringer Menge im Wasser und in der Luft enthalten; 3. die Verbindung ist wie das Wasser ein elektrolytischer Körper und wird deshalb durch den Strom in seine Bestandtheile zerlegt; 4. die phosphorartig riechende Substanz oder der elektronegative Bestandtheil des fraglichen Elektrolyten ist ein dem Chlor oder Brom ähnlicher Körper, wenigstens in Beziehung auf sein elektromotorisches Vermögen.

Den bei Blitzschlägen auftretenden schon vielfach bemerkten und meist als „schwefelartig“ bezeichneten Geruch führt Schönbein ebenfalls auf die neue Substanz zurück, welcher er dann wegen ihrer hervorstechend riechenden Eigenschaft den Namen Ozon (von ὄζειν riechen) beilegt.

Gegen die Resultate, zu welchen Schönbein gelangt war, erhob sich zunächst kein Widerspruch; nur de la Rive<sup>1)</sup> suchte dieselben mit einer schon früher von ihm geäußerten Anschauung, dass der durch übertretende Elektricität und Elektrolyse des Wassers veranlasste Geruch durch mitgerissene oxydirte Metalltheilchen bedingt sei, in Einklang zu bringen und leugnete demgemäß die Existenz der neuen Gasart. Nachdem jedoch Schönbein<sup>2)</sup> diese Einwürfe in einer umfangreichen Abhandlung widerlegt hatte, verschafften sich seine Ansichten unter den Chemikern mehr und mehr Anerkennung.

Um so verschiedenartigere Meinungen jedoch machten sich geltend bezüglich der chemischen Natur und Constitution der neuen Gasart, die Schönbein, wie oben bemerkt, zuerst als einen chlorähnlichen Körper betrachtete, die in der Folge aber von den einzelnen Chemikern theils für einen Bestandtheil des Stickstoffs, theils für ein sauerstoffreicheres Wasserstoffsperoxyd, theils für eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, theils endlich für veränderten Sauerstoff

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. LIV, 402.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. LVI, 235. Berichte über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel V, 21.

gehalten wurde. Schönbein selbst machte fast alle diese Wandlungen der Ansichten mit durch, ja er gab, wie sich aus der folgenden Darstellung erweisen wird, meist selbst die Veranlassung dazu.

Von den drei wichtigsten Bildungsweisen, die wir auch heute nur von dem Ozon kennen, waren die beiden ersten — Durchtreten des elektrischen Strahles durch Sauerstoff und Elektrolyse des Wassers — von Schönbein bereits erkannt worden. Dem Scharfsinn dieses feinen Beobachters war es vorbehalten, kurz darauf auch die dritte aufzufinden. In den Sitzungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel vom 3. und 17. April und 15. Mai 1844 machte Schönbein<sup>1)</sup> die Mittheilung, dass bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft ebenfalls Ozon entstehe; auch die näheren Bedingungen, unter welchen diese Bildung besonders leicht vor sich geht und durch welche dieselbe verzögert oder ganz verhindert wird, sind dort schon ausführlich beschrieben. Er ist nun aber der Ansicht, dass das Ozon ein Bestandtheil des Stickstoffs sein müsse, dass der Stickstoff aus Ozon und Wasserstoff bestehe.<sup>2)</sup> Für die Bildung des Ozons beim Ausströmen der Elektricität in atmosphärische Luft musste nun allerdings eine andere der obigen Ansicht entsprechende Erklärung gegeben werden, und diese fand sich in der Annahme, dass beim Austreten der Elektricität in Luft der Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff des Stickstoffs zu Wasser vereinige, das Ozon als Rest zurückbleibe.

Schwieriger war es, die Entstehung des Ozons bei der Elektrolyse des Wassers mit der neuen Annahme in Einklang zu bringen. Schönbein half sich jedoch dadurch, dass er den Stickstoff im Wasser gelöst annahm und dass er voraussetzte, der bei der Elektrolyse am positiven Pol sich ausscheidende Sauerstoff vereinige sich theilweise mit dem Wasserstoff des gelösten Stickstoffs und mache so das Ozon frei. Also auch hier Ausscheidung des Ozons aus Stickstoff; nur freilich aus einem Stickstoff, der nicht vorhanden war.

Verhältnissmässig leicht erklärte sich dagegen die Bildung des Ozons aus langsam in feuchter Luft sich oxydirendem Phosphor. „Der Phosphor, indem er sich mit einem Theil des Sauerstoffs der Atmosphäre zu phosphoriger Säure verbindet, bestimmt durch eine Art von katalytischer Thätigkeit einen anderen Theil

<sup>1)</sup> Berichte über d. Verhandlgn. der naturforsch. Ges. in Basel VI, 16. Siehe auch: „Ueber d. Erzeugung des Ozons auf chem. Wege“ von Chr. Fr. Schönbein, Basel 1844, S. 29.

<sup>2)</sup> 1 Atom Ozon + 1 Atom Wasserstoff = Stickstoff. 1 Atom Ozon + 4 Atome Wasserstoff = Ammoniak etc. („Ueber d. Erzeugung des Ozons auf chem. Wege“, Basel 1844, S. 155.)

des Sauerstoffs, sich mit dem Wasserstoff des Stickstoffs zu vereinigen und das Ozon frei zu machen“, sagt Schönbein in seinem Bericht an die naturforschende Gesellschaft zu Basel (Bd. VI, S. 22).

Bald darauf wies er dann auch<sup>1)</sup> die Entstehung des Ozons oder doch einer Verbindung desselben mit ölbildendem Gas (Ozonelair) als Producte langsamer Verbrennung von Aether oder Weingeist nach.

Es war vor auszusehen, dass sich die Ansichten Schönbein's über die Constitution und die Bildungsweise des Ozons nicht würden halten lassen, und in der That war Schönbein schon im folgenden Jahre gezwungen, eine andere Hypothese über die chemische Natur des Ozons aufzustellen. Nachdem er zunächst die Ansicht widerlegt hatte, dass das Ozon identisch mit Untersalpetersäure oder salpetriger Säure sei<sup>2)</sup>, eine Ansicht, die übrigens auch in neuerer Zeit in Dubrunfaut<sup>3)</sup> wieder einen Vertreter fand, wurde er durch eine Reihe theils von ihm selbst, theils von de la Rive und Marignac angestellter Versuche allmählich von seiner Anschauung, dass das Ozon bei seiner Entstehung jedesmal als ein Bestandtheil des Stickstoffs ausgeschieden werde, abgedrängt, und er kam nun zu der freilich wieder nicht richtigen Ansicht, das Ozon sei eine höhere Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs, ein — vom Thénard'schen jedoch verschiedenes — Wasserstoffsperoxyd.

Es ist schwer zu sagen, ob bei Schönbein der entscheidende Anstoss zur Umänderung seiner bisherigen Ansichten durch eigene Untersuchungen, oder durch die Versuche von de la Rive und Marignac<sup>4)</sup>, die ihm seiner eigenen Angabe nach von Marignac mitgetheilt worden waren, entstand. So viel steht jedenfalls fest, dass die erste Untersuchung Marignac's<sup>5)</sup> vor derjenigen Schönbein's<sup>6)</sup> erschien, worin dieser die Resultate der Versuche mittheilte, auf Grund welcher er zu neuen Ansichten über die Natur des Ozons überging. In einem Briefe an Dumas, dessen Inhalt in den Sitzungsberichten der französischen Akademie vom 17. März 1845 mitgetheilt ist, weist Marignac nach, dass das Ozon bei der Elektrolyse des Wassers auch entsteht, wenn die

atmosphärische Luft, also namentlich der Stickstoff, aufs Sorgsamste fern gehalten wird, dass ferner ganz trockene Luft oder Sauerstoff beim Ueberleiten über Phosphor niemals Ozon bilden, dass dagegen Ozon entsteht, wenn Gemische von Sauerstoff mit Kohlensäure oder Sauerstoff und Wasserstoff über feuchten Phosphor geleitet werden. Damit war unwiderleglich nachgewiesen, dass das Ozon nicht, wie Schönbein bisher annahm, aus dem Stickstoff sich bildet, und Marignac sagt selbst am Schlusse der Mittheilung, dass das Ozon entweder nur aus Sauerstoff oder aus einer Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff bestehen könne.

Neun Tage später, den 26. März 1845, theilt Schönbein<sup>1)</sup> in der naturforschenden Gesellschaft zu Basel die Resultate seiner Versuche mit, nach welchen das Ozon unter der Wirkung des Phosphors nicht nur entsteht in einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, sondern auch — genau wie Marignac gefunden — in einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, von Sauerstoff und Kohlensäure. Auch beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch feuchten Sauerstoff erhielt er jetzt Ozon. Immer aber, so findet Schönbein, ist die Anwesenheit von Wasserdampf eine unerlässliche Bedingung zur Bildung der neuen Gasart, und gerade diese Wahrnehmung, die aber, wie uns jetzt bekannt ist, auf einem Irrthum beruht, brachte Schönbein zu der neuen Annahme, dass das Ozon ein Wasserstoffsperoxyd sein müsse.

Die Bildungsweise des Ozons erklärt er nun dadurch, dass der Phosphor in Berührung mit feuchter Luft den Wasserdampf in einer noch nicht bekannten Weise bestimme, noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen. Ebenso wirkt nach ihm austretende Electricität auf den in der Luft enthaltenen Wasserdampf und den Sauerstoff derselben ein. Die höhere Oxydationsstufe des Wassers aber bei dessen Elektrolyse bildet sich nach ihm durch directe Vereinigung eines Theiles des an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoffs mit Wasser.

Die Zerstörung des Ozons durch Erhitzung, welche schon früher beobachtet worden war, wird von Schönbein jetzt auf eine Zerlegung desselben in Wasser und Sauerstoff zurückgeführt, und diese Ansicht findet eine Bestätigung durch Versuche Williamson's<sup>2)</sup>, welcher den, wie sich nachträglich herausstellte, ebenfalls auf einem Irrthum beruhenden Nachweis lieferte, dass durch Elektrolyse erhaltenes vollständig getrocknetes Ozon beim Glühen Wasser bilde.

<sup>1)</sup> Ber. über d. Verhandlg. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 4 und „Ueber die langsame und rasche Verbrennung d. Körper in atmosph. Luft“ von Schönbein. Basel 1845, S. 5.

<sup>2)</sup> Ber. über d. Verhandlg. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 1.

<sup>3)</sup> Compt. rend. LXX, 159.

<sup>4)</sup> Poggend. Annal. LXV, S. 75.

<sup>5)</sup> Compt. rend. XX, S. 808 u. Annal. d. Chim. et d. Phys. (3) XIV, 252.

<sup>6)</sup> Ber. über d. Verhandlg. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 6.

<sup>1)</sup> Ber. über d. Verhandlg. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 6. Siehe auch Poggend. Annal. LXV, S. 69.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Ph. LIV, S. 127.

Im gleichen Jahre, in welchem Schönbein seine neuen Ansichten über die Constitution des Ozons veröffentlichte, fanden Marignac und de la Rive<sup>1)</sup>, dass das Ozon auch entstehe, wenn man elektrische Funken durch reines und völlig trockenes Sauerstoffgas hindurchschlagen lässt, und sie kommen hierdurch entgegen den Anschauungen Schönbein's zu der Annahme, dass das Ozon — was übrigens auch früher schon Marignac<sup>2)</sup> vermuthungsweise ausgesprochen hatte — nur ein veränderter Sauerstoff sein könne. Hier sehen wir also zum ersten Male die richtige Anschauung über die chemische Natur des Ozons mit Bestimmtheit ausgesprochen. Aber trotz der schlagenden Versuche Marignac's und de la Rive's hielt Schönbein mit grösster Zähigkeit an seiner neuerdings aufgestellten Ansicht fest, und erst nach sechsjährigem, hartnäckigem Kampfe trat er der Auffassung der Genfer Gelehrten bei.

Zunächst machte Schönbein<sup>3)</sup> gegen die Ansichten Marignac's und de la Rive's die allgemeine, bis dahin auch als richtig angesehene Erfahrung geltend, dass kein einziger Fall bekannt sei, in welchem unter elektrischem Einfluss die chemischen Eigenschaften irgend eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers irgendwie verändert werden. Ausserdem hebt er hervor, dass, wenn das Ozon nur aus Sauerstoff bestünde, ein gegebenes Quantum des letzteren Gases, über Jodkaliumlösung elektrisirt, sich allmählig auch vollständig in Ozon umwandeln und demgemäss von der Jodkaliumlösung absorbirt werden müsse, während nach seiner Wahrnehmung unter diesen Umständen gar keine merkliche Absorption des elektrisirten Gases zu bemerken sei. Auf Grund dieser und der schon früher gemachten Erfahrung, wonach Ozon, wie er glaubt, nur in Gegenwart von Wasser entstehen könne, stellte Schönbein jetzt die Behauptung auf, bei den Versuchen de la Rive's müsse der Sauerstoff noch Spuren von Wasser enthalten haben, das sich beim Elektrisiren mit dem Sauerstoff zu Ozon verband.

Wir wissen jetzt, dass diese Behauptung unrichtig war, dass Marignac und de la Rive Recht hatten. Aber wenn man sich erinnert, wie verschwindend kleine Mengen Ozon sich schon durch den Geruch wahrnehmbar machen, so ist das Festhalten Schönbein's an seiner Ansicht auf Grund der Annahme der Gegenwart geringer Spuren von Feuchtigkeit immerhin noch erklärlich. Schwerer zu begreifen dagegen ist es, wie dem

scharfsichtigen Beobachter die Volumverminderung des Sauerstoffs beim Elektrisiren desselben über Jodkaliumlösung entgehen konnte, wodurch er, wie erwähnt, in seiner irrigen Auffassung noch wesentlich bestärkt wurde. Fremy und Becquerel<sup>4)</sup> haben später nachgewiesen, dass man das Volum des über Jodkaliumlösung aufgestellten Sauerstoffgases durch Elektrisiren nicht blos vermindern, sondern ganz zum Verschwinden bringen kann, indem allmählig der gesammte Sauerstoff ozonisirt und vom Jodkalium absorbirt wird, Beobachtungen, die durch Versuche Andrews' und Tait's<sup>5)</sup>, sowie v. Babo's<sup>6)</sup> bestätigt worden sind.

Trotz seiner unrichtigen Auffassung der Natur des Ozons hat jedoch Schönbein in einer grossen Zahl von Untersuchungen eine Reihe wichtiger Thatsachen aufgefunden, die über die Bedingungen der Bildung und Zersetzung dieses Stoffes, über dessen Verhalten gegen andere Substanzen u. a. m. höchst wichtigen Aufschluss ertheilen.

Vor Allem muss hier an die Versuche Schönbein's<sup>4)</sup> erinnert werden, in welchen er nachweist, dass das Ozon auch aus reinem Sauerstoffgas mit feuchtem Phosphor entstehen kann, wenn nur das Gas hinreichend warm und durch Druckverminderung verdünnt ist. Allen aufgestellten Ansichten über die Constitution des Ozons stand die bisherige Erfahrung entgegen, dass in reinem Sauerstoff der Phosphor nicht leuchtet, auch kein Ozon bildet. Schönbein's Wahrnehmung, welche ihrem Wesen nach übrigens schon in einer Mittheilung von Berzelius<sup>5)</sup> enthalten ist, beseitigte alle Einwürfe, welche gegen die Zusammensetzung des Ozons aus Wasserstoff und Sauerstoff oder aus letzterem allein gemacht werden konnten.

Auch mehrere irrige Aufstellungen über die Constitution des Ozons hat Schönbein in dieser Zeit und trotz seiner eigenen irrigen Ansicht berichtigt. So die Behauptung Fischer's<sup>6)</sup>, bei der Elektrolyse des Wassers, dem Elektrisiren der Luft, dem Ueberleiten von Luft über Phosphor entstünden jedesmal Gase von ganz verschiedener Natur: im ersteren Falle Wasserstoffsuperoxyd, im zweiten Salpetersäure oder salpetrige Säure, im letzten eine Säure des Phosphors;

<sup>1)</sup> Annal. Chim. Phys. (3) XXXV, 62. Annal. Chem. Pharm. LXXXIV, 206. Compt. rend. XXXIV, 399.

<sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proceed. IX, 606. Phil. Mag. (4) XVII, 435. Annal. d. Ch. u. Pharm. CXII, 185.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 265. Bull. soc. chim. VI, 340.

<sup>4)</sup> Poggend. Annal. LXXV, 367. Ber. über die Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel IX, 10.

<sup>5)</sup> Berzel. Jahresber. Bd. XXVI, S. 64.

<sup>6)</sup> Poggend. Annal. LXV, S. 190; LXVI, S. 163, 168, 593.

<sup>1)</sup> Compt. rend. XX, S. 1291.

<sup>2)</sup> Compt. rend. XX, S. 808.

<sup>3)</sup> Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel VII, S. 11. Poggend. Annal. LXVII, S. 78; LXXI, S. 517.

weiter die Ansicht Williamson's<sup>1)</sup>, welcher ebenfalls zu dem Schlusse kam, dass der bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte atmosphärische Luft auftretende riechende Körper verschieden sei von dem durch Elektrolyse erhaltenen und dass die Jodausscheidung aus Jodkalium mit phosphorirter Luft nur eine Folge gleichzeitiger Einwirkung von Phosphorsäure und Sauerstoff sei; ferner die spätere Behauptung desselben Forschers,<sup>2)</sup> phosphorirte Luft und elektrolytischer Sauerstoff enthielten zwar ein identisches Ozon, jedoch sei dies verschieden von dem Gase, welches bei elektrischen Entladungen gebildet wird, die Ansichten Osann's<sup>3)</sup> u. A.

Marignac und de la Rive erhielten nun aber einen mächtigen Bundesgenossen für ihre Auffassungen über die Natur des Ozons, denn kein Geringerer als der greise Berzelius<sup>4)</sup> trat im Jahre 1847 — ein Jahr vor seinem Tode — ihren Anschauungen über die Constitution der neuen Gasart bei. Dazu kam noch, dass Marchand<sup>5)</sup> beim Elektrisiren reinen trockenen Sauerstoffgases ebenfalls Ozon erhielt, wodurch die Versuche und Schlussfolgerungen Marignac's und de la Rive's ihre Bestätigung fanden.

Von dieser Zeit ab müssen die Ansichten Schönbein's über die Natur des Ozons als überwunden angesehen werden, trotzdem er selbst noch bis zum Jahre 1852 mit grosser Beharrlichkeit an denselben festhielt. Von namhaften Chemikern bekannten sich zu der Ansicht, dass das Ozon ein Wasserstoffsperoxyd sei, nur noch zwei: Williamson und, zu einer Zeit, als Schönbein selbst schon zu anderen Ansichten übergegangen war, Baumert. Der erstere sucht zu beweisen<sup>6)</sup>, dass das beim Durchtreten der Elektrizität durch atmosphärische Luft entstehende Gas verschieden sein müsse von dem durch Elektrolyse und mit feuchtem Phosphor und Luft erhaltenen, weil es im ersteren Falle gebildet war sowohl beim Eintritt von positiver als negativer Elektrizität in die Luft, während sich Ozon bei der Elektrolyse nur am positiven Pol ausscheide. Und da er früher<sup>7)</sup> schon nachgewiesen zu haben glaubte, dass das elektrolytische Ozon ein Wasserstoffsperoxyd sei, Befeuchtung der Spitze des Conductors jedoch, aus welcher die Elektrizität austritt, die Bildung des Ozongeruches verhindere, so kommt er auch hierdurch zu dem Schlusse, die beiden Gase

müssten verschieden sein, da nach seiner Ansicht Feuchtigkeit die Bildung eines Wasserstoffsperoxyds nicht verhindern könnte, und es müsse deshalb im letzteren Falle der Geruch durch eine wasserstofffreie Verbindung veranlasst sein.

Die Bildung des Ozons aus feuchtem Phosphor und Sauerstoff erklärt derselbe Chemiker durch eine Ansicht, die vollkommen mit der Liebig'schen Anschauungsweise über Erregung der chemischen Thätigkeit übereinstimmt, und die z. B. auch in dessen Gährungstheorie zum Ausdruck gebracht ist: indem sich der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, sagt Williamson, findet eine gleichzeitige, für sich allein nicht eintretende Oxydationswirkung auf Wasser statt, welches dadurch in ein Wasserstoffsperoxyd umgewandelt wird.

Baumert<sup>1)</sup> tritt, wie schon erwähnt, als Vertreter der Wasserstoffsperoxydhypothese auf zu einer Zeit, da sie von ihrem Begründer schon aufgegeben war. In einer ausführlichen Abhandlung vertheidigt er an der Hand zahlreicher Versuche die Ansicht, das Ozon, durch Elektrolyse aus Wasser, und das Gas, beim Durchschlagen des Funkens durch Sauerstoff entstanden, seien trotz gleichen Geruchs zwei verschiedene Stoffe, ersteres müsse als ein Wasserstoffsperoxyd, letzteres als erregter Sauerstoff angesehen werden, der erst mit Wasser in Berührung das eigentliche Ozon bilde und auch nun erst seine stark oxydirende Wirkung ausübe. Vollkommen getrockneter elektrolytischer Sauerstoff giebt nach ihm beim Glühen und Durchleiten durch Glasröhren, die innen mit einem Hauch von wasserfreier Phosphorsäure beschlagen sind — „Baumert'sche Röhren“, eine bleibende Errungenschaft der Arbeit — deutliche Wasserreaction, ja er berechnet aus seinen Versuchen die Zusammensetzung des Ozons als  $H^2O^3$ . Indem er das ozonhaltige Gas zuerst durch einen Apparat mit Jodkalium, dann einen solchen mit conc. Schwefelsäure leitete, bestimmte er durch die Zunahme des Gewichts der beiden Apparate die Gesamtmenge des Ozons unter der Voraussetzung, dass  $H^2O^3$  in  $O^2$  und  $H^2O$  zerfällt, wobei der Sauerstoff in dem Jodkalium zurückbleibe und eine äquivalente Menge Jod ausscheide, das Wasser von der Schwefelsäure zurückgehalten werde. Aus der Gesamtmenge des Ozons einerseits und andererseits aus dem Sauerstoff, den er aus dem ausgeschiedenen Jod berechnete und dem Wasser des Schwefelsäureapparates ergaben sich in der That Zahlen, die mit der oben gegebenen Formel recht genau übereinstimmen.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV, S. 127. Poggend. Annal. VI, S. 291.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, S. 13.

<sup>3)</sup> Poggend. Annal. LXXI, 458; LXXV, 386.

<sup>4)</sup> Berzel. Jahresber. Bd. XXVI, S. 63.

<sup>5)</sup> Poggend. Annal. LXVII, S. 143.

<sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, S. 13.

<sup>7)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV, 132; LXI, 17.

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. LXXXIX, 38. Annal. Chem. Ph. LXXXVIII, 221. Journ. prakt. Chem. LIX, 350.

Gegen die Ansichten Baumert's trat jedoch bald darauf Andrews<sup>1)</sup> mit sehr gründlichen Untersuchungen hervor, aus welchen die Unrichtigkeiten der Baumert'schen Resultate in schlagender Weise sich ergaben. Andrews wies insbesondere nach, dass beim Zerfallen des elektrolytischen Ozons keine Spur von Wasser entstehe, dass beim Durchleiten von Ozon durch eine angesäuerte Lösung von Jodkalium, wobei also eine Absorption eventuell vorhandener Kohlensäure ausgeschlossen ist, die Gewichtszunahme des Apparates genau übereinstimmt mit dem Gewicht des Ozons, welches als allotropischer Sauerstoff aus dem abgeschiedenen Jod berechnet wurde. Ist dieser letzte Satz auch nicht mehr wörtlich richtig, da wir wissen, dass das Ozon beim Durchgang durch Jodkalium unter Zerfallen in  $O+O^2$  nur den dritten Theil seines Sauerstoffs zurücklässt, so sind die von ihm gezogenen Schlussfolgerungen dennoch auch nach unseren jetzigen Anschauungen völlig zutreffend, da ja die weiteren zwei Drittel des Ozon-Sauerstoffs völlig unabsorbirt durch den Apparat hindurchgehen. Nur in der Gesamtmenge des vorhandenen Ozons musste Andrews zu abweichenden Resultaten kommen, indem er dieselbe aus dem abgeschiedenen Jod berechnete, da eben nur der dritte Theil des Ozons bei Berührung mit Jodkalium Jod ausscheidet. Baumert<sup>2)</sup> remonstrirte zwar gegen die Schlussfolgerungen von Andrews, indem er diesem entgegenhielt, dass die Jodausscheidung aus Jodkalium hauptsächlich durch Einwirkung gewöhnlichen Sauerstoffs auf die durch das Ansäuern ausgeschiedene Jodwasserstoffsäure veranlasst gewesen sein müsse, und dass demnach die Versuche keinen Anspruch auf Genauigkeit machen könnten, doch ohne Erfolg. Auch Schönbein<sup>3)</sup> selbst versuchte die Baumert'schen Resultate durch die Annahme zu erklären, dass sich bei der Elektrolyse des Wassers zuerst Ozon, dann durch Einwirkung auf das Wasser erst Wasserstoffsperoxyd bilde, jedoch nachdem auch noch Houzeau<sup>4)</sup> durch genaue quantitative Bestimmungen die Resultate der Andrews'schen Untersuchungen bestätigt und von Babo<sup>5)</sup> und Soret<sup>6)</sup> die Abwesenheit von Wasserstoff im elektrischen Ozon nachgewiesen hatten, war auch die Baumert'sche

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) X, 455. Annal. Chem. u. Ph. XCVII, 371. Journ. prakt. Chem. LXVII, 494. Poggend. Annal. XCVIII, 435.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. XCIX, 88. Annal. Chem. u. Ph. CI, 58. Journ. prakt. Chem. LXX, 446.

<sup>3)</sup> Verhandlgn. d. nat. Ges. Basel, I, 1854, S. 18.

<sup>4)</sup> Compt. rend. XLIII, 34. Poggend. Annal. XCIX, 165. Journ. prakt. Chem. LXX, 340.

<sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 265.

<sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 38. Journ. f. prakt. Chem. XC, 216. Poggend. Annal. CXVIII, 623. Compt. rend. LVI, 390.

Wasserstoffsperoxydhypothese als völlig überwunden zu betrachten.

Endlich, 14 Jahre nach Entdeckung des Ozons, verstummten die letzten Stimmen, die für einen Wasserstoffgehalt desselben eintraten, und war es also so weit gekommen, dass bei den Chemikern die Natur des Ozons als eines allotropen Sauerstoffs unbestritten dastand. Man hätte nun erwarten sollen, dass die Untersuchungen über das Ozon einen regelmässigeren Verlauf nehmen würden, dass die Ziele, die man im Auge hatte, gleichmässiger und genauer fixirt worden wären, denn der Boden, auf dem man nun weiter arbeitete, war ja ein festerer geworden. Doch das Ende der 50-er und die 60-er Jahre brachten neue Verwirrung, und die Confusion in der Geschichte des Ozons erreichte jetzt erst ihren Culminationspunkt.

Hauptsächlich zwei Fragen waren es, die Frage der Existenz eines zweiten Ozons, des Antozons, und die Frage nach der inneren Verschiedenheit des gewöhnlichen Sauerstoffs und des Ozons, welche die Richtung der nun folgenden Untersuchungen bezeichneten, und von welchen vor Allem die erstere noch nicht dagewesene Verwirrungen und Verirrungen der Ansichten veranlasste. Auch hier finden wir wieder den Namen des Forschers, der am meisten zur Kenntniss auf diesem Gebiete beigetragen, an der Spitze derjenigen Chemiker, welche, von einer unrichtigen Voraussetzung ausgehend, eingehende und zahlreiche Untersuchungen anstellten, um die Existenz einer dritten Sauerstoffmodification zu beweisen. Gelang dieser Beweis auch scheinbar, so dass die Existenz eines zweiten Ozons in den 60er Jahren allgemein angenommen wurde, so haben wir dies deshalb nicht zu beklagen; denn gerade Denjenigen, welche unter jener falschen Annahme arbeiteten, verdanken wir die werthvollsten Errungenschaften in der Kenntniss des Ozons, und haben sie den Klärungsprocess vielleicht auch etwas aufgehalten, so haben sie ihn doch auch nicht verhindert.

Es sei mir gestattet, auf den folgenden Seiten die Entwicklung der beiden Hauptfragen getrennt zu behandeln, denn die Frage nach der Existenz und den Eigenschaften des Antozons und der davon abgeleiteten Sauerstoffverbindungen im Gegensatz zum Ozon steht nur in entferntem inneren Zusammenhang mit der Frage nach dem molekularen Unterschied des Ozons vom gewöhnlichen Sauerstoff. Eine gemeinsame Behandlung würde nur auf Kosten der klaren Darstellung durchzuführen sein.

Schönbein war es, welcher im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen zuerst zu der Ueberzeugung kam, dass ein zweites Ozon existiren müsse,

welches in seinem Chemismus zu dem anderen in gewissen gegensätzlichen Beziehungen stehe. Ganz allmählich wurde er zu dieser Annahme geführt durch eine lange Reihe von Untersuchungen, die er und andere Chemiker über die Art und Weise der Entstehung und der Wirkung des Ozons ausführten. Stehen auch viele derselben mit der Frage nach der dritten Modification des Sauerstoffs scheinbar oft nicht in directer Beziehung, so werden sie hier dennoch Berücksichtigung finden als wesentliche Glieder der langen und interessanten Versuchsreihe, durch welche Schönbein zur Aufstellung seiner neuen Ansichten kam.

### 3. Das Ozon, eine active Sauerstoffmodification.

Schon in den Jahren 1845 und 1846 machte Schönbein<sup>1)</sup> einige Oxydationsversuche mit dem Ozon, aus welchen er den Schluss zog, dass dieses Gas den Sauerstoff in einem Zustand ganz besonders starker chemischer Erregtheit enthalten müsse, und empfahl dasselbe aus diesem Grunde für alle Oxydationsprocesse, welche bei niedriger Temperatur eine energische Sauerstoffwirkung verlangen. Seiner damaligen Ansicht über die Zusammensetzung des Ozons als eines höheren Wasserstoffsperoxydes entsprechend stellte er dasselbe in seiner oxydirenden Wirkung in Parallele mit anderen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Chlorsäure, Bleisuperoxyd u. a., vor welchen es noch den Vorzug hat, dass bei Oxydationswirkungen der nach Abgabe des Sauerstoffs bleibende Rest, nach seiner damaligen Ansicht also das Wasser, nicht störend auf die gebildeten Stoffe einwirke. Schon das folgende Jahr<sup>2)</sup> ging er einen wesentlichen Schritt weiter, er constatirte, dass es eine ganze Klasse von Sauerstoffverbindungen giebt, die ihren Sauerstoff theilweise in activem Zustande enthalten, nennt diesen Sauerstoff „oxylisirt“ und bezeichnet ihn zum Unterschied von gewöhnlichem mit  $\overset{\circ}{O}$ . So besteht nach ihm die Salpetersäure aus Untersalpetersäure, Wasser +  $\overset{\circ}{O}$ , das Wasserstoffsperoxyd aus Wasser +  $\overset{\circ}{O}$ , das Bleisuperoxyd aus Bleioxyd +  $\overset{\circ}{O}$ , das Silbersperoxyd aus Silberoxyd +  $\overset{\circ}{O}$  etc., sämmtlich Verbindungen, die einen Theil ihres Sauerstoffs in „oxylisirtem“ Zustande enthalten. Wie der gewöhnliche Sauerstoff unter gewissen Umständen — bei der Ozonisation, der Bindung an gewisse sauerstoffhaltige Stoffe ( $PbO + O = PbO\overset{\circ}{O}$ ) etc. — in

oxylisirten übergeht, wandelt sich auch der oxylisirte Sauerstoff durch Berührung mit bestimmten Substanzen<sup>3)</sup> mit oder ohne dabei stattfindende Oxydationswirkung — Wasserstoffsperoxyd,  $H^2O\overset{\circ}{O}$ , giebt durch Berührung mit Kohle  $H^2O + O$ , Ozon giebt mit Ueberschuss von Metallen die gewöhnlichen Metalloxyde ohne  $\overset{\circ}{O}$  etc. — in gewöhnlichen Sauerstoff um. Eine gleiche Umwandlung findet statt durch Erhitzung<sup>4)</sup> — Wasserstoffsperoxyd  $H^2O\overset{\circ}{O}$  zerfällt in  $H^2O + O$ , Bleisuperoxyd  $PbO\overset{\circ}{O}$  in  $PbO + O$  etc. — und durch starke Lichtwirkung. Endlich aber kann auch oxylisirter Sauerstoff von einem Stoff auf den anderen — Wasserstoffsperoxyd,  $H^2O\overset{\circ}{O}$ , giebt mit Bleioxyd ( $PbO$ ) direct  $PbO\overset{\circ}{O} + H^2O$ , ebenso Ozon etc. — übertragen werden, ohne seine Activität einzubüssen. Kurz es giebt ausser Ozon eine ganze Reihe von Stoffen, die den Sauerstoff in oxylisirtem, activem Zustande enthalten.

In der Folge gelang es dann sogar, activen Sauerstoff aus solchen Verbindungen abzuscheiden. Zuerst wies Houzeau<sup>5)</sup> denselben in dem aus Bariumsuperoxyd mit Schwefelsäure erhaltenen Gas nach. Er liess zwar die Identität seines activen Sauerstoffs mit dem Ozon noch dahingestellt, constatirte aber schon im folgenden Jahr<sup>6)</sup> das völlig übereinstimmende Verhalten beider. Bald darauf erhielt Schönbein<sup>7)</sup> activen Sauerstoff aus Silbersperoxyd mit Schwefelsäure, Böttger<sup>8)</sup> aus übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure, Schönbein<sup>9)</sup> sogar aus Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, chlorsaurem Kali etc., wenn auch nur in minimalen Mengen, durch blosses Erhitzen.<sup>8)</sup> Schon damals wurde Schönbein<sup>9)</sup> durch die Entdeckung, dass, ebenso wie der gebundene active Sauerstoff des Wasserstoffsperoxydes durch Berührung mit gewissen Stoffen, wie Silberoxyd, Braunstein, Bleisuperoxyd etc., so auch der active Sauerstoff des Ozons durch Berührung mit denselben Substanzen in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt und als solcher ausgeschieden

<sup>1)</sup> Siehe darüber auch: Verhandln. d. naturf. Ges. in Basel I, 229.

<sup>2)</sup> Ueber die Art und Weise, wie Schönbein sich diese Umwandlung denkt, siehe Verhandln. d. naturf. Ges. in Basel I, 46.

<sup>3)</sup> Compt. rend. XL, 947. Poggend. Annal. XCV, 484.

<sup>4)</sup> Compt. XLIII, 34. Poggend. Annal. XCIX, 165. Journ. prakt. Chem. LXX, 340.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 280. Verhandln. d. naturf. Ges. in Basel I, 246.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXXXVI, 377. Chem. Centr.-Bl. 1862, 689.

<sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 286. Verhandln. d. naturf. Ges. in Basel I, 252.

<sup>8)</sup> Kingzett (Chem. News. XXV, 242) fand neuerdings selbst den beim Glühen von Braunstein entstehenden Sauerstoff ozonhaltig.

<sup>9)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXV, 96.

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. LXVII, S. 89. Ber. über d. Verhandln. d. naturf. Ges. in Basel, VII, S. 13 u. 17; IX, S. 18.

<sup>2)</sup> Ber. über d. Verhandln. d. naturf. Ges. in Basel, VIII, 6. Poggend. Annal. LXXI, S. 517.

wird, zu der Annahme zweier gegensätzlichen activen Sauerstoffmodifikationen geführt.

Gelegentlich seiner vergleichenden Versuche über Oxydationswirkungen verschiedener Stoffe machte Schönbein<sup>1)</sup> auf die grosse Bedeutung aufmerksam, welche der im Ozon enthaltene active Sauerstoff bei den in der Natur vor sich gehenden Oxydationsprocessen wahrscheinlicher Weise besitze. Da er eine Reihe von Bedingungen kennen gelernt hatte, unter welchen der nicht active Sauerstoff in activen umgewandelt wird, nimmt er nun auch in der Natur derartige, noch nicht bekannte Bedingungen an, durch welche der nicht active Sauerstoff unserer Atmosphäre vor seiner Aufnahme durch die auf der Erdoberfläche vorhandenen organischen Stoffe in activen umgewandelt wird. Auch die Zersetzungen bei der Verwesung sollen dadurch bedingt sein. Durch die Aufmunterung, welche Berzelius<sup>2)</sup> den Anschauungen Schönbein's zu Theil werden liess, durch Wahrnehmungen anderer Chemiker, welche diese neue Hypothese über Oxydationswirkungen bestätigten, wie z. B. diejenige Hare's<sup>3)</sup>, dass beim Reiben der Kieselsteine Ozongeruch wahrnehmbar wird, Scoutetten's<sup>4)</sup>, der Ozonbildung bei jeder Verdunstung unreinen Wassers nachwies, Brame's<sup>5)</sup>, der es als Bestandtheil des Regenwassers erkannte etc., fanden die Ansichten Schönbein's wesentliche Stützen. Vor Allem aber müssen hierher auch die Wahrnehmungen gezählt werden, die der letztere Forscher selbst<sup>6)</sup> über die Bildung von Ozon bei vielen Verbrennungsprocessen machte und woraus zu schliessen war, dass jede Verbrennung von einer Ozonbildung begleitet sei. Kein Oxydationsprocess sollte schliesslich vor sich gehen können, ohne dass sich vorher der in der Luft enthaltene gewöhnliche Sauerstoff in oxylisirten oder activen Sauerstoff, in Ozon, verwandelt hätte.

#### 4. Ozon und Antozon.

Gerade die eingehenden Untersuchungen über den in verschiedenen oxydirend wirkenden Stoffen enthaltenen activen Sauerstoff führten Schönbein zu weiteren

Versuchen, aus welchen sich gewisse gegensätzliche Beziehungen in den Eigenschaften des activen Sauerstoffs einer Gruppe von Sauerstoffverbindungen gegenüber den Eigenschaften des activen Sauerstoffs einer anderen Gruppe von sauerstoffhaltigen Körpern ergaben; Schönbein stellt jetzt seine Hypothese über Ozon und Antozon, Ozonide und Antozonide auf, eine Hypothese, die übrigens an den weiter unten ausführlicher besprochenen Ansichten Brodie's über die Constitution der elementaren Moleküle einen sehr bedeutsamen Vorläufer hatte.

Zuerst hatte Thenard bemerkt, dass Wasserstoffsperoxyd und Bleisperoxyd sich unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs in Wasser und Bleioxyd umsetzen, eine Beobachtung, die durch die Wahrnehmung Wöhler's, dass Wasserstoffsperoxyd und Mangansperoxyd in gleicher Weise gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln, ihre Bestätigung fand. Wöhler constatirte dabei noch die wichtige Thatsache, dass die beiden Superoxyde in molekularen Mengenverhältnissen aufeinander zur Wirkung kommen, woraus zu schliessen war, dass der entwickelte gewöhnliche Sauerstoff zur einen Hälfte aus dem Wasserstoffsperoxyd, zur anderen Hälfte aus dem Mangansperoxyd herstamme. Schönbein<sup>1)</sup> fügte diesen beiden Wahrnehmungen von Thenard und von Wöhler eine ganze Reihe von Reactionen hinzu, welche nach ihm auf die gleichen „chemischen Contactphänomene“ zurückzuführen sind. So liefern nach ihm gewöhnlichen Sauerstoff: Ozon und Wasserstoffsperoxyd, Uebermangansäure und Wasserstoffsperoxyd, Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd, Silbersperoxyd und Wasserstoffsperoxyd, Eisenoxyd und Wasserstoffsperoxyd u. a. m. Diese in der That merkwürdige Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs aus je zwei activen Sauerstoff enthaltenden Superoxyden erklärt Schönbein nun durch die Annahme, dass der Sauerstoff fähig sei, in zwei activen, wie plus und minus zu einander sich verhaltenden Zuständen zu existiren: als positiv-activer und negativ-activer Sauerstoff. Beide Sauerstoffmodifikationen nimmt Schönbein in denjenigen Superoxyden an, die sich gegenseitig unter Entwicklung von gewöhnlichem Sauerstoff reduciren und die eintretende Reaction erklärt er dadurch, dass beim Zusammentreffen von zwei Sauerstoffverbindungen mit positiv und negativ activem Sauerstoff eine Ausgleichung der beiden Polaritäten unter Entbindung von gewöhnlichem unactivem Sauerstoff stattfindet.

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. LXVII, S. 96. Ber. über d. Verhandlg. d. naturf. Ges. in Basel, VII, S. 14.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. LXXI, S. 525.

<sup>3)</sup> Aus Sill. Am. J. (2) XII, 484 in Jahresber. f. Chem. 1851, 299.

<sup>4)</sup> Compt. rend. XLII, 941; XLIII, 93, 216, 863.

<sup>5)</sup> Instit. 1856, 282. Siehe Jahresber. f. Chem. 1856, 267.

<sup>6)</sup> Ber. über d. Verhandlg. der naturf. Gesellsch. in Basel VII, S. 4; IX, S. 23; X, S. 3.

„Chemische Beobachtungen über die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft“, Basel 1845.

Journ. f. prakt. Chem. LII, 135, 183; LV, 1. Annal. Chem. Ph. CII, 129. Chem. Centr.-Bl. 1857, 481.

<sup>1)</sup> Verhandlg. d. naturf. Ges. in Basel I, S. 467; II, S. 9, 20, 113. Annal. d. Chem. u. Ph. CVIII, S. 157. Pogg. Annal. CV, S. 268. Journ. f. prakt. Chem. LXXVII, S. 129.

Den negativ-activen Sauerstoff nennt er Ozon, den positiv-activen Antozon, die entsprechenden Sauerstoffverbindungen Ozonide und Antozonide. So erklärt sich also z. B. die Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs, wenn Mangansuperoxyd und Wasserstoff-superoxyd auf einander einwirken, dadurch, dass der positiv-active Sauerstoff des Antozonides Wasserstoff-superoxyd in Wirkung und dadurch in Ausgleich tritt mit dem negativ-activen Sauerstoff des Ozonides Mangansuperoxyd, oder wenn wir nach Schönbein Antozon mit  $\ominus$  und Ozon mit  $\oplus$  bezeichnen:  $H^2O \ominus + MnO \oplus = H^2O + MnO + 2O$ , und die Activität des freigewordenen Sauerstoffs geht durch Ausgleich verloren. Zu den Ozoniden rechnete Schönbein die Superoxyde des Silbers, Bleis, Mangans, Nickels, Kobalts etc., ferner Uebermangansäure, Chromsäure, Vanadinsäure, unterchlorige Säure u. a.<sup>1)</sup>, zu den Antozoniden das Wasserstoffsuperoxyd und die Superoxyde des Bariums, Strontiums, Calciums, der Alkalimetalle, sowie einige in langsamer Oxydation begriffene organische Stoffe, wie Terpentinöl, Aether, Copaivabalsamöl etc.<sup>2)</sup>

Als wesentliche Unterschiede zwischen Ozoniden und Antozoniden giebt Schönbein die folgenden Merkmale an. Kein Superoxyd der Ozonid-Gruppe giebt mit gewöhnlichen Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure etc., Wasserstoff-superoxyd, wie dies die Antozonide thun; dagegen geben die Ozonide mit Salzsäure immer freies Chlor, die Antozonide aber nicht. Alle Superoxyde der Ozonid-Gruppe bläuen ferner frisch bereitete alkoholische Guajakinctur, während die Antozonide die durch Ozonide gebläute Tinctur wieder entfärben. Das freie Ozon endlich ist eine stark elektronegative Materie, und ebenso verhalten sich die Ozonide den Antozoniden gegenüber entschieden elektronegativer, während letztere wesentlich positive Polarisirung zeigen. Deshalb wirken auch weder die Ozonide unter sich, noch die Antozonide unter sich aufeinander ein, vielmehr wird Sauerstoff immer nur ausgeschieden, wenn ein Körper der einen Gruppe auf einen solchen der anderen Gruppe zur Wirkung kommt.

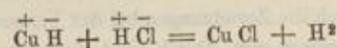
Es ist weiter oben erwähnt worden, dass die Ansichten Schönbein's über den Sauerstoff, über Ozon und Antozon bemerkenswerthe Vorläufer besaßen in Anschauungen, welche Brodie<sup>3)</sup> schon im Jahre

<sup>1)</sup> Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel II, 113, 153, 155, 161. Journ. f. prakt. Chem. LXXVII, S. 137, 263, 269, 271, 276. Poggend. Annal. CVI, S. 307, 313.

<sup>2)</sup> Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel, II, 113, 139, 146, 166, 259.

<sup>3)</sup> Aus Phil. Transact. 1850, Part. II, 759 in Jahresh. f. Chem. 1860, 248 u. 296.

1850, also 7 Jahre bevor Schönbein seine Ozon-Antozon-Theorie aufstellte, publicirt hatte. Brodie sagt dort: Wenn zwei Partikeln sich chemisch vereinigen, so befinden sie sich vorher immer in einer „chemischen Differenz“, die sich mit positiv und negativ bezeichnen lässt, und bei dem Eintritt chemischer Bindung zwischen Partikeln, aus welchen zwei oder mehr Substanzen bestehen, existirt eine solche chemische Differenz zwischen den Partikeln einer jeden Substanz, so dass die Partikeln einer und derselben Substanz sich untereinander positiv und negativ verhalten. Neben einer Reihe anderer Reactionen ist hier besonders diejenige zwischen Kupferwasserstoff und Salzsäure von Interesse, die Brodie folgendermassen ausdrückt:



Hier bemerken wir eine Bildung gewöhnlichen Wasserstoffes genau nach Analogie der Bildung gewöhnlichen Sauerstoffs aus Ozonid und Antozonid. Auch schon die Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Verbindungen mit polar entgegengesetztem, also positivem und negativem Sauerstoff, aus Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd, wird von Brodie eingehend erörtert.

An diesem Orte sei auch der Hypothese von Clausius<sup>4)</sup> über elektrische Constitution der elementaren Moleküle, insbesondere auch des Sauerstoffs, Erwähnung gethan, durch welche die Ozon-Antozon-Theorie Schönbein's eine ganz wesentliche Stütze erhielt. Unter der jetzt allgemein angenommenen Voraussetzung, dass auch in einfachen Gasen immer mindestens zwei Atome zu einem Molekül vereinigt sind, hielt es Clausius im Hinblick auf die Schönbein'schen Untersuchungen für möglich, dass in dem aus zwei Atomen bestehenden Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs, das eine in positiv-, das andere in negativ-elektrischer Polarisirung sich befinde, dass ferner durch besondere Umstände ein kleiner Theil der Moleküle gewöhnlichen Sauerstoffgases zerlegt werde in seine beiden Atome, die dann getrennt unter den übrigen Atomen umherfliegen. Diese vereinzelt Sauerstoffatome sind nach Clausius Ozon. Bezüglich der Bildung des Ozons durch Berührung von atmosphärischer Luft mit Phosphor hält er es ferner für möglich, dass vorwiegend nur die negativen Atome der Sauerstoffmoleküle in Verbindung mit dem Phosphor treten, die positiven als Ozon ausgeschieden bleiben. Diese Ozon-atome fliegen so lange in den übrigen Sauerstoffmolekülen herum, bis sie durch Berührung mit den letz-

<sup>4)</sup> Poggend. Annal. CIII, 644.

teren oder den Gefäßwandungen ihren positiv elektrischen Zustand verloren haben und dadurch zur Verbindung mit dem Phosphor geeigneter geworden sind. Beim Elektrisieren des Sauerstoffs erklärt er die Bildung des Ozons durch die abstossende Kraft der Elektrizität, bei der Elektrolyse des Wassers dadurch, dass im Moment der Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff ( $H^2O = H^2 + O$ ) die Sauerstoffatome vereinzelt sind, von welchen die meisten zwar sich sofort zu gewöhnlichem Sauerstoff miteinander vereinigen, ein kleiner Theil jedoch vereinzelt bleibt.

Es ist leicht zu begreifen, wie diese Clausius'sche Hypothese, die gleich zu Anfang der ersten Veröffentlichungen Schönbein's über verschiedene active Sauerstoffmodifikationen erschien, wesentlich zur Begründung und Befestigung der Ansichten des Letzteren beitragen musste.

In einer Reihe von Abhandlungen<sup>1)</sup> sucht Schönbein in der Folge den Nachweis zu liefern, dass nicht allein, wie er schon früher behauptete, bei jedem Oxydationsprocess der inactive Sauerstoff vorher immer in activen umgewandelt werde, dass vielmehr überall da, wo gewöhnlicher Sauerstoff in activen übergehe, beide Modifikationen des letzteren entstehen. Gelang es auch noch nicht, neben jeder Ozonbildung auch das Antozon selbst nachzuweisen, so bewies doch Schönbein, dass bei allen Processen, bei welchen Ozon in freiem Zustande gebildet wird, nebenbei ein Antozonid aus dem ursprünglich mit dem Ozon ausgeschiedenen Antozon entsteht. So giebt Phosphor in feuchter Luft Ozon und Wasserstoffsperoxyd, ebenso der Aether bei langsamer Verbrennung; und auch bei der Elektrolyse des Wassers wird neben Ozon Wasserstoffsperoxyd gebildet. Wird unter gewissen Bedingungen, wie z. B. der langsamen Oxydation von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in feuchter Luft neben Wasserstoffsperoxyd auch das Ozon nicht frei, so wurde eben angenommen, das Ozon verbinde sich unter diesen Umständen mit den Metallen. Immer also gleichzeitige Bildung von Ozon und Antozon, oder Ozonid und Antozonid bei Umwandlung gewöhnlichen Sauerstoffs in activen.

Noch erhielt der Umstand, dass das Antozon bisher nie in freiem Zustande nachgewiesen werden konnte, viele Chemiker gegen die neue Hypothese Schönbein's in Zweifel, denn es war in der That nicht einzusehen, weshalb es so leicht gelingen sollte, den negativ polarisirten Sauerstoff darzustellen, niemals dagegen den positiv activen. Allerdings es gab ein

<sup>1)</sup> Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel 1859 u. 1860. Poggend. Annal. CVIII, 471; CIX, 134. Journ. für prakt. Chem. LXXVIII, 63; LXXIX, 65, 71, 285.

Antozonid, aus welchem sich mit Leichtigkeit Sauerstoff ausscheiden liess, das Wasserstoffsperoxyd; doch der Sauerstoff, den man daraus z. B. durch Berührung mit Platin erhielt, war nicht Antozon, sondern Ozon. Eine theoretische Betrachtung über Umwandlung von Antozon in Ozon half über die unbequeme Reaction hinweg<sup>1)</sup> und als in der Folge freies Antozon, scheinbar wenigstens, bei mehreren chemischen Processen nachgewiesen wurde, als van der Broek<sup>2)</sup> gezeigt hatte, dass selbst das Ozon, ebenso wie alle Ozonide, aus Salzsäure Chlor ausscheidet, bekannten sich die meisten Chemiker zu den Schönbein'schen Ansichten. Schon früher hatte Houzeau<sup>3)</sup> gefunden, dass Bariumsperoxyd, bekanntlich ein Antozonid, mit Schwefelsäure activen Sauerstoff entwickle. Er hatte zu Anfang, also lange bevor von Schönbein die Ozon- und Antozon-Theorie aufgestellt worden war, die Möglichkeit, dass dieser active Sauerstoff vom Ozon verschieden sei, zwar ausdrücklich offen gelassen, constatirte aber gleich darauf deren Identität.<sup>4)</sup> Schönbein, der früher den aus Bariumsperoxyd erhaltenen activen Sauerstoff ebenfalls für identisch mit Ozon gehalten hatte, fand nun eine Reihe von Unterschieden zwischen jenem Gas und Ozon auf<sup>5)</sup>, auf Grund deren er dasselbe für das Antozon erklärte. Dasselbe besitzt nach ihm zwar einen ozonähnlichen, zugleich aber auch ekelregenden Geruch, bläut direct Jodkaliumstärkepapier und bildet, im Gegensatz zum Ozon, mit Wasser direct Wasserstoffsperoxyd. Sonstige charakteristische Unterschiede ausser einer etwas rascher eintretenden Bläuung eines mit Ferridcyankalium und Eisenoxydsalz getränkten Papiers durch Antozon konnten gegenüber dem Ozon nicht angeführt werden. Platin erfuhr beim Eintauchen in antozonhaltigen Sauerstoff ebenfalls eine negative Polarisation; nur dem Ozon gegenüber verhielt sich das Antozon positiv.

Eine weitere Quelle für Antozon wurde der Wölsendorfer Flusspath, in welchem Schrötter<sup>6)</sup> das Ozon nachgewiesen hatte. Letzteres wurde aber von Schönbein<sup>7)</sup> für Antozon erklärt, und zwar sollte der Spath  $\frac{1}{5000}$  seines Gewichtes davon enthalten.

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. CIX, 130.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXXXVI, 317. Chem. Centr.-Bl. 1862, 702.

<sup>3)</sup> Compt. rend. XL, 947. Poggend. Annal. XCV, 484. Journ. f. prakt. Chem. LXV, 499.

<sup>4)</sup> Compt. rend. XLIII, 34. Poggend. Annal. XCIX, 165. Journ. f. prakt. Chem. LXX, 340.

<sup>5)</sup> Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel III, 155, 299.

<sup>6)</sup> Poggend. Annal. CXI, 561.

<sup>7)</sup> Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 498 (hier hält Schönbein den riechenden Bestandtheil noch für unterchlorigsauren Kalk), ibid. III, 165, 408. Phil. Mag. (1) XXI, 88. Journ. prakt. Chem. LXXXIII, 95.

Wie aber verhielt es sich nun mit der Entstehung des Ozons für sich allein beim Elektrisieren gewöhnlichen Sauerstoffgases? Immer sollte doch gleichzeitig mit dem Ozon aus dem inactiven Sauerstoff auch Antozon oder doch ein Antozonid entstehen; niemals aber noch hatte man bisher einen der letzteren beiden Stoffe neben Ozon wahrzunehmen vermocht. Gerade im Hinblick hierauf stellte Meissner eine Reihe eingehender Versuche an, deren Ergebnisse er in zwei Schriften <sup>1)</sup> niedergelegt hat, und die ein reiches Material werthvoller Beobachtungen über den Gegenstand enthalten. Es würde weit über den Rahmen dieser Abhandlung hinausgehen, wollte ich nur die wichtigeren Resultate der Meissner'schen Untersuchungen erwähnen, ich muss mich damit begnügen, diejenigen Punkte hervorzuheben, die scheinbar am schlagendsten die Entstehung des Antozons neben Ozon beim Elektrisieren des Sauerstoffs erwiesen. Meissner geht bei seinen Untersuchungen von der Annahme aus, dass reiner Sauerstoff beim Durchleiten durch eine Röhre, in welcher gleichzeitig ein Uebertritt von Electricität in Funken, besser in stillen Entladungen (v. Babo'scher Apparat) stattfindet, theilweise in Ozon und Antozon zerfällt. Es kam also darauf an, das Ozon aus dem erhaltenen Gasgemisch zu entfernen und die Eigenschaften des Antozons in dem restirenden Gase zum Vorschein zu bringen. Zu diesem Nachweise bediente er sich gewöhnlich der angeblichen Eigenschaft des Antozons, in Berührung mit Wasser Nebel, zunächst nur ein physikalisches Aggregat, zu bilden und sich dann mit demselben zu Wasserstoff-superoxyd zu vereinigen. Leitete er nun das vermeintliche Gemisch von Ozon und Antozon durch eine concentrirte Jodkaliumlösung, durch welche, wie längst bekannt, das Ozon zurückgehalten wird, so zeigten sich bei Berührung des hindurchgegangenen Gases mit Wasser sofort deutliche Nebel, das Antozon war also durch die Jodkaliumlösung hindurchgegangen. Zum Beweis, dass diese Nebel nur ein physikalisches Aggregat sind, leitete er dieselben durch Röhren mit Chlorcalcium, Schwefelsäure-Bimsteinstücken oder mit anderen wasserentziehenden Substanzen gefüllt, wodurch sie das Wasser verloren, so dass reines Antozon zurückblieb, welches neuerdings mit Wasser Nebel zu bilden im Stande war. Das elektrische Antozon zeigte sich als identisch mit dem aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltenen. Nach Meissner wird bei jedem Oxydationsprozesse gewöhnlicher Sauerstoff in

<sup>1)</sup> „Untersuchungen über d. Sauerstoff“, Hannover bei Hahn 1863 und „Neue Untersuchungen über den elektrischen Sauerstoff“, Göttingen bei Dieterich 1869. Gedrängter Auszug der ersteren siehe Jahresber. d. Chem. 1863, 126.

Ozon und Antozon gespalten, und während sich ersteres mit den sich oxydirenden Stoffen verbindet, bildet das Antozon mit vorhandenem Wasserdampf blos Nebel, daher die starke Rauchbildung beim Verbrennen unserer gewöhnlichen Brennmaterialien, daher insbesondere auch die Wolkenbildung in unserer Atmosphäre etc.

Nicht allein wurde in jener Zeit die Existenz von Ozon und Antozon, von Ozoniden und Antozoniden durch die angeführten Versuche Schönbein's, Meissner's u. A. zur vielseitigsten Anerkennung und Annahme gebracht, es traten sogar Ansichten auf, nach welchen ausser Ozon und Antozon noch eine dritte allotrope Sauerstoffmodification existiren sollte. So behauptete Löwenthal<sup>2)</sup>, gewöhnlicher Sauerstoff werde durch Berührung mit gewissen Substanzen, wie übermangansaures Kali, chromsaures Kali, unterchlorige Säure u. a., in activen Sauerstoff umgewandelt, der von Ozon und Antozon verschieden ist. Auch Meissner<sup>3)</sup> glaubte eine Zeit lang, eine dritte allotrope Sauerstoffmodification, das „Atmizon“ unter Händen zu haben, überzeugte sich aber durch eigene Versuche, dass dieselbe mit bekannten Körpern zusammenfiel.

Der Kampf gegen die Existenz des Antozons begann damit, dass Berthelot<sup>4)</sup> die Bildung von Ozon, resp. nach den Ansichten Schönbein's u. A. von Antozon, bei Berührung von Terpentinöl mit gewöhnlichem Sauerstoff läugnete, während Schönbein<sup>5)</sup> an seiner Ansicht festhielt, dass das Terpentinöl activen Sauerstoff und zwar als Antozon enthalte. Auch Houzeau<sup>6)</sup> spricht sich gegen einen Gehalt des der Wirkung der Luft ausgesetzten Terpentinöls an freiem activen Sauerstoff aus, nimmt vielmehr, ähnlich wie schon vor ihm Berthelot, eine Sauerstoffverbindung darin an, die ihren Sauerstoff leicht an oxydirbare Stoffe abgibt, eine Ansicht, die nach neueren Untersuchungen von Kingzett<sup>7)</sup> und Anderen sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Der Erste übrigens, welcher die Hypothese Schönbein's über die Ozonide und Antozonide direct bekämpfte, war Weltzien<sup>8)</sup> (1860), der, von der Gerhardt'schen Typentheorie ausgehend, die Reactionen zwischen Ozoniden und Antozoniden auf eine gewöhn-

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXXVI, 484 u. LXXIX, 473.

<sup>3)</sup> „Untersuchungen über den Sauerstoff“, Hannover bei Hahn, 1863, S. 85.

<sup>4)</sup> Annal. d. Chim. et d. Phys. (3) LVIII, 426. Siehe auch Jahresber. f. Chem. 1859, 58.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXXVII, 257 u. LXXX, 266. Poggend. Annal. CVI, 307. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel II, 463.

<sup>6)</sup> Compt. rend. L, 829. Journ. f. prakt. Chem. LXXXI, 117.

<sup>7)</sup> Chem. Soc. J. (2) XIII, 210. Monit. scientif. (3) V, 1020.

<sup>8)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CXV, 121.

liche doppelte Umsetzung zurückführte und so die Existenz von Sauerstoffverbindungen mit gegensätzlich erregtem Sauerstoff leugnete. Auf Grund der Thatsache, dass Wasserstoffsperoxyd mit feinvertheiltem Platin gewöhnlichen und nicht, wie nach der Schönbein'schen Hypothese zu erwarten wäre, positiv activen Sauerstoff entwickelt, äussert auch Wurtz<sup>1)</sup> seine Bedenken gegen die Schönbein'schen Ansichten. Und ebenso widersprach ein Versuch von Riche,<sup>2)</sup> bei welchem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Wasserstoffsperoxyd gewöhnliches Ozon und nicht Antozon erhalten wurde, den Ansichten Schönbein's über den positiv activen Charakter des Sauerstoffes in jenem notorischen Antozonide. Im folgenden Jahre (1861) trat Brodie<sup>3)</sup> mit einer eingehenden Untersuchung über die Wirkung der sogenannten Ozonide auf Wasserstoffsperoxyd hervor, durch welche er, anknüpfend an seine früheren Betrachtungen über die Constitution der elementaren Moleküle (S. 14), die Richtigkeit der Annahme verschiedenartigen Sauerstoffes in den beiden Gruppen von Superoxyden (Ozoniden und Antozoniden) widerlegte. Die Sauerstoffmoleküle bilden sich nach Brodie in Gemässheit eines Molekulargesetzes, welches identisch ist mit demjenigen, nach welchem chemische Verbindungen überhaupt gebildet werden, und die Wechselwirkung zwischen zwei Oxyden ist, wie er meint, blos veranlasst durch Zusammenlagerung zweier in verschieden polarem Zustande befindlichen Sauerstoffatome. Erinnert diese Auffassung immerhin noch sehr an das Wesen der Schönbein'schen Ozon-Antozon-Theorie, so ist doch der innere Unterschied beider Anschauungsweisen nicht zu verkennen, denn während Brodie nur relativ polare Unterschiede des Sauerstoffes innerhalb der verschiedenen Superoxyde etc. annimmt, behält nach Schönbein der active Sauerstoff der Ozonide und Antozonide seinen polaren Charakter auch bei, wenn derselbe frei gemacht wird, oder wenn das Superoxyd in chemische Wirkung auf andere Stoffe tritt. So hatte der letztere Chemiker nachzuweisen versucht, dass, während die Ozonide aus Salzsäure immer Chlor frei machen, die Antozonide mit der gleichen Säure Wasserstoffsperoxyd oder Antozon liefern. Brodie zeigte nun aber, dass Bariumsuperoxyd, also ein notorisches Antozonid, mit Salzsäure in kochendem Zustande gerade so gut Chlor bildet wie die ozonidischen Superoxyde, dass also ein Unterschied des Sauerstoffes in seiner allgemeinen che-

mischen Wirkungsweise zwischen Ozoniden und Antozoniden nicht vorhanden ist. Die Versuche wurden später von Weltzien<sup>4)</sup> bestätigt, der ausserdem noch fand, dass Bariumsuperoxyd mit Salzsäure unter Umständen sogar gewöhnliches Ozon liefert; auch hatte Balard schon früher gezeigt, dass die beiden Ozonide Unterchlorige Säure und Bleisuperoxyd miteinander gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln.

Auch von Babo<sup>5)</sup> tritt in einer inhaltsreichen Untersuchung über das durch Elektrisieren von Sauerstoff erhaltene Ozon mit Argumenten gegen die Existenz zweier elektrisch-polaren Sauerstoffmodifikationen auf und macht insbesondere auf den Umstand aufmerksam, dass die Ozonbildung ganz die nämliche ist, gleichviel ob man den Sauerstoff mit positiver oder mit negativer Elektrizität ozonisirt. In Gemeinschaft mit Claus<sup>6)</sup> brachte er dann einen weiteren Beweis gegen die Bildung von Antozon durch Elektrisieren des Sauerstoffes bei. Da Antozon von der Chromsäure aufgenommen werden soll, indem sich die letztere zu Ueberchromsäure oxydirt, müsste beim Einschleichen von Chromsäure in die Ozonisationsröhre eine Veränderung in der Ozonisation des Sauerstoffes bemerkbar werden, wenn in der That nach Schönbein's Ansicht immer Antozon neben Ozon entsteht. Der Versuch ergab jedoch nicht den geringsten Unterschied, ob mit oder ohne Chromsäure gearbeitet wurde.

Auch der Versuche von C. Hoffmann<sup>7)</sup> muss hier Erwähnung geschehen. Derselbe bestimmte die Mengen von Ozon und Antozon resp. Wasserstoffsperoxyd, die sich bei der Elektrolyse des Wassers<sup>8)</sup> bilden, und fand, dass sich um so mehr Wasserstoffsperoxyd bildet, je stärker das Wasser angesäuert ist, während die Ozonmenge mit 5 Vol. Wasser auf 1 Vol. Schwefelsäure ihr Maximum erreicht. Auch diese Resultate sprachen nicht für eine Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffes in Ozon und Antozon.

Trotz dieser zahlreichen Versuche, die gegen die Richtigkeit seiner Hypothese sprachen, hielt Schönbein in einer Reihe von Abhandlungen<sup>9)</sup> an seinen Ansichten über die beiden activen Sauerstoffmodifikationen fest und suchte neue Beweise für die Existenz des Antozons beizubringen. Auch fanden seine Anschauungen durch die schon besprochenen Untersuchungen Meissner's und anderer Forscher vielfach

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 129. Compt. rend. LXII, 640, 757.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 265.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CXL, 348.

<sup>4)</sup> Poggend. Annal. CXXXII, 607.

<sup>5)</sup> Die Bildung von S<sup>2</sup>O<sup>7</sup> anstatt H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> siehe S. 27.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXXXVI, 65; LXXXIX, 14; XCIII, 24; XCVIII, 65, 257, 280; XCIX, 11; CII, 145, 155, 164.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chim. et d. Phys. (3) LV, 223.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. Sitzung vom 11. Mai 1860. Siehe auch Jahresber. d. Chem. 1860, 66.

<sup>3)</sup> Aus Lond. Royal Soc. Proc. XI, 442 im Jahresber. f. Chem. 1861, 104.

Unterstützung. Vor Allem muss hier noch hervor-  
gehoben werden, dass Clausius,<sup>1)</sup> seine frühere Auf-  
fassung über die Natur von Ozon und Antozon modi-  
ficirend, die Bildung der beiden activen Sauerstoff-  
modificationen jetzt durch die Annahme erklärte, dass  
dieselben aus einzelnen polarisirten Sauerstoffatomen  
bestehen, die sich im Augenblicke ihres Freiwerdens  
mit daneben befindlichen Molekülen gewöhnlichen Sauer-  
stoffs zu losen Verbindungen vereinigen, wonach er  
also an der Existenz von Ozon und Antozon festhielt.

Wir wissen jetzt, dass Clausius in der Haupt-  
sache völlig Recht hatte, denn wir erklären uns in  
der That die Bildung des Ozons durch Zerfallen ein-  
zelner Moleküle gewöhnlichen Sauerstoffs in je zwei  
Atome und Anlagerung je eines dieser Atome an ein  
unzerlegtes Sauerstoffmolekül, so dass Moleküle zu je  
drei Sauerstoffatomen resultiren; nur eine elektrische  
Polarisation nehmen wir dabei nicht an, und damit  
fällt auch der Unterschied zwischen Ozon und Antozon.

Die später beigebrachten Beweise für die Existenz  
von Antozon und der zwei sich in gewisser Beziehung  
gegenüberstehenden Körpergruppen, der Ozonide und  
Antozonide, fanden ihre Widerlegung in einer Arbeit,  
welche Verfasser in Gemeinschaft mit Professor Nasse  
in Halle ausgeführt hat.<sup>2)</sup> Meissner lieferte den  
Nachweis für das Auftreten von Antozon neben Ozon  
beim Elektrisiren des Sauerstoffs durch Hindurchleiten  
des Gasmischens durch Jodkaliumlösung, in welcher  
das Ozon zerstört wird, während nach ihm das Antozon  
unzersetzt hindurchgeht und sich nachher durch Nebel-  
bildung etc. nachweisen lässt. Leitet man nun aber  
den elektrisirten Sauerstoff durch ein Rohr mit Zink-  
natrium, so wird, wie wir constatirt haben, Ozon  
und das vermeintliche Antozon darin zurückgehalten,  
was man an dem Verhalten gegen Jodkalium und  
dem Verlust der nebelbildenden Eigenschaft leicht  
erkennen kann. Schaltet man nach dem Ozonisations-  
rohre direct einen Apparat mit Jodkaliumlösung ein,  
dann ein Rohr mit Zinknatrium, so müsste nach  
Obigem in ersterem das Ozon, in letzterem das Antozon  
zurückgehalten werden. Die Nebel erschienen aber  
dennoch, wenn man das Gas nachträglich mit Wasser  
in Berührung brachte. Ein weiterer Versuch zeigte,  
dass das angebliche Antozon in einem Chlorcalcium-  
rohr vollständig zurückbleibt; leitet man aber das  
Gasmisch, das man beim Elektrisiren des Sauerstoffs  
erhält, zuerst durch ein Chlorcalciumrohr, in welchem  
das Antozon, nicht aber das Ozon zurückgehalten wird,  
dann durch wässrige Jodkaliumlösung, so treten nach-

her die Antozonnebel dennoch wieder auf. Dieser und  
der vorhergehende Versuch beweisen zur Genüge, dass  
das sogenannte Antozon nur dann entsteht, wenn Ozon  
in Gegenwart von Wasser zerstört wird, so dass die  
Annahme nahe lag, das Antozon sei, wie schon  
Weltzien und von Babo vermuthungsweise aus-  
gesprochen hatten, weiter Nichts als Wasserstoff-  
superoxyd. In der That gelang es uns, den directen  
Beweis zu liefern, dass das vermeintliche Antozon  
nur Wasserstoffsuperoxyddampf ist. Wird das Antozon-  
haltige Sauerstoffgas, welches man nach Meissner  
beim Durchleiten elektrisirten Sauerstoffs durch wäs-  
seriges Jodkalium erhält, durch stark gekühlte Röhren  
geleitet, so verdichtet sich nach langem Durch-  
leiten ein geringer Anflug einer Flüssigkeit, der in  
Wasser gelöst deutlich Wasserstoffsuperoxydreaction  
zeigt; zu gleicher Zeit geht die nebelbildende Eigen-  
schaft des Gases verloren. Das Antozon aus Barium-  
superoxyd und Schwefelsäure erkannten wir als ein  
Gemisch von gewöhnlichem Sauerstoff, Wasserstoff-  
superoxyd und unter Umständen etwas Ozon.

Debus<sup>1)</sup> bestätigte später, dass das vermeintliche  
Antozon nur Wasserstoffsuperoxyddampf ist.

Nachdem jetzt zweifellos feststand, dass zwei in  
gegensätzlich erregtem Zustande befindliche active  
Sauerstoffmodificationen für sich nicht existirten, fiel  
auch der Unterschied, den man zwischen Ozoniden  
und Antozoniden machte, in sich zusammen. Schon  
durch die oben erwähnten Versuche von Balard, von  
Brodie und von Weltzien (siehe S. 16) waren die  
wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der beiden Körper-  
gruppen in Frage gestellt. Dadurch, dass Verfasser  
und Nasse nachwiesen, dass der erste Repräsentant  
der Antozonidgruppe, das Wasserstoffsuperoxyd, gerade  
so wie die Ozonide mit Salzsäure Chlor entwickelt,  
wenn es nur hinreichend concentrirt ist, war die  
Gleichartigkeit im chemischen Verhalten der Ozonide  
und Antozonide erwiesen, und der Unterschied, den  
man zwischen beiden Gruppen gemacht hatte, hörte auf.

Es muss hier übrigens noch erwähnt werden, dass  
das Antozon seit dieser Zeit doch noch einigemal,  
wenn auch nur sporadisch, in der chemischen Literatur  
aufgetaucht ist. So nimmt Boeche<sup>2)</sup> bei der raschen  
und bei der langsamen Verbrennung eine Polarisation  
des Sauerstoffs zu Antozon an, und Löw<sup>3)</sup> insbesondere  
vertheidigt die Ansicht, dass ein an der Luft gestan-  
denes Terpentinöl eine vom gewöhnlichen Sauerstoff  
und Ozon verschiedene Sauerstoffmodification enthalte.

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. CXXI, 250, 330.

<sup>2)</sup> Engler u. Nasse: Annal. d. Chem. Ph. CLIV, 215.  
Chem. Centr. 1870, 646.

<sup>1)</sup> Chem. News XXIII, 272.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 459.

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 1870, 821. Zeitschr. f. Chem. 1870, 609.

Fudakowsky<sup>1)</sup> findet den gleichen activen Sauerstoff im Petroleum-Benzin, das mit Luft geschüttelt war. Vor Allem aber tritt Schaer<sup>2)</sup> für die alte Lehre Schönbein's vom Zerfallen des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon speciell bei Berührung desselben mit Terpentinöl, Petroleum, Benzol und gewissen ätherischen Oelen ein und sucht durch eine Reihe von Reactionen nachzuweisen, dass in dem sich oxydirenden Terpentinöl neben Ozon immer noch eine zweite in ihren Eigenschaften von Ozon verschiedene active Sauerstoffmodification sich bildet, die im Oel auf irgend eine Weise gebunden bleibt. Abgesehen jedoch davon, dass eine Nöthigung zu der Annahme einer besonderen activen Sauerstoffmodification im Terpentinöl nicht vorliegt — eine Annahme, zu der man sich in Rücksicht auf die so leichte Oxydirbarkeit des Terpentinöls nur schwer entschliessen wird —, liegt neben der allerdings unwahrscheinlich gewordenen Ansicht, dass das oxydirende Princip des Terpentinöls ein Wasserstoffsperoxyd sei — nach Radenowitsch<sup>3)</sup> giebt das Oel an Wasser beim Schütteln Wasserstoffsperoxyd ab —, noch die Möglichkeit vor, dass in dem Oel, ähnlich wie Berthelot und Houzeau angenommen haben, eine Sauerstoffverbindung sich findet, die den Sauerstoff nur in sehr lose gebundenem Zustande enthält, denselben demgemäss auch wieder leicht abgiebt. Dass in letzterem Falle die doppelte Umsetzung auch eine Rolle spielen kann, ist insofern von Wichtigkeit, als sie die Haltbarkeit der Verbindung im Terpentinöl selbst erklärt. Kingzett<sup>4)</sup> hat diese Ansicht vertheidigt und nimmt ein organisches Peroxyd der Zusammensetzung  $C^{10}H^{14}O^4$  im oxydirten Terpentinöl an. Muss deshalb auch zugegeben werden, dass die Frage nach dem chemischen Zustande des oxydirend wirkenden Sauerstoffs im oxydirten Terpentinöl noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, so drängen die vorliegenden Thatsachen doch auch nicht zu der Annahme einer besonderen Sauerstoffmodification. Gerade so gut als z. B. das Jod durch Bindung von Chlor gegenüber gewissen Kohlenwasserstoffen an jodirender Kraft gewinnt, ist es auch denkbar, dass der Sauerstoff durch eine lose Bindung energischer oxydirend gegenüber gewissen Stoffen wirken kann.

##### 5. Die Constitution des Ozons.

Wie unterscheidet sich das Ozon seiner chemischen Constitution nach vom gewöhnlichen Sauerstoff? Das ist eine Frage, welche sofort mit der Wahrnehmung, dass das Ozon nur eine allo-

trope Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs ist, auftauchen musste, und die in ihrer Beantwortung die verschiedenartigsten Phasen durchlief, bis es endlich gelang, den Nachweis zu liefern, dass das Molekül des Ozons aus drei, das des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen besteht, dass also mit anderen Worten ein Volumen gewöhnlichen Sauerstoffgases nur  $\frac{2}{3}$  so viel Sauerstoffatome enthält, als der gleiche Raum Ozongas.

Es würde zu weit führen, sollten hier alle Anschauungen, welche im Laufe von Jahrzehnten über den allotropen Zustand des Ozons gegenüber dem gewöhnlichen Sauerstoff auftauchten, mit ihren belegenden Experimenten und Widerlegungen besprochen werden; es möge genügen, jene Anschauungen in der Kürze zu erwähnen, und nur diejenigen genauer in's Auge zu fassen, welche zur endgültigen Lösung dieser schwierigen Frage am Wesentlichsten beitrugen. Denn schwierig war gerade die Lösung der Frage nach der Constitution des Ozons deshalb, weil es nicht gelang, dasselbe in reinem Zustande darzustellen und für sich allein in Untersuchung zu nehmen.

Wie schon früher (S. 9) erwähnt worden ist, betrachteten Marignac und de la Rive das Ozon als einen veränderten Sauerstoff. Ohne näher auf die innere Natur dieser Veränderung einzugehen, nahmen sie an, dass der Sauerstoff durch die Wirkung der Elektrizität in seiner ganzen Masse verändert, in einen activeren Zustand versetzt werde. Dass nur ein ganz kleiner Theil des Sauerstoffs ozonisiert wird, der Rest aber im Zustande des gewöhnlichen Sauerstoffs bleibt, auch wenn man noch so lange den elektrischen Strahl wirken lässt, wussten sie noch nicht.

Osann, welcher erfolglos die Existenz eines Ozonwasserstoffs<sup>1)</sup> nachzuweisen bemüht war, versuchte zu beweisen, jedoch ebenso erfolglos, dass das Ozon sich im Atomgewicht vom gewöhnlichen Sauerstoff unterscheidet; <sup>2)</sup> ersteres habe das Atomgewicht ca. 6, sei also eine vom gewöhnlichen Sauerstoff gänzlich verschiedene Substanz. <sup>3)</sup> Schönbein<sup>4)</sup> widerlegte diese Ansicht.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. LXI, 500; LXXI, 355; XCII, 210. Chem. Centr.-Bl. 1858, 679, 949; 1859, 372; 1864, 781. Siehe auch Magnus: Poggend. Annal. CIV. 4.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. LXXVII, 592; LXXVIII, 98; LXXXII, 531, 537. Journ. f. prakt. Chem. LIII, 51; LVII, 257.

<sup>3)</sup> Bemerkt mag an dieser Stelle noch werden, dass später Chabrier (Compt. rend. LXXV, 484) beim Elektrisieren von Wasserstoff im Houzeau'schen Apparat ebenfalls Bildung von activem Wasserstoff bemerkt haben wollte. Da jedoch eine Bestätigung dieses Versuches fehlt, muss einstweilen von der Annahme des von anderen Gesichtspunkten aus sehr unwahrscheinlichen activen Wasserstoffs Abstand genommen werden.

<sup>4)</sup> Ber. über d. Verhandlg. d. naturforsch. Ges. in Basel X, 21.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 106.

<sup>2)</sup> Ibid. 1873, 406; 1876, 1068.

<sup>3)</sup> Ibid. 1873, 1208.

<sup>4)</sup> Ibid. 1874, 599 u. 1653.

Die ersten quantitativen Bestimmungen über die Dichtigkeit des Ozons wurden von Andrews und Tait<sup>1)</sup> ausgeführt, welche einerseits die Menge des in einem zur Untersuchung dienenden elektrolytischen Sauerstoff enthaltenen Ozons in einer besonderen Portion mittelst Jodkaliums ermittelten, andererseits die Volumzunahme bestimmten, welche beim Erhitzen einer anderen, abgemessenen, über Schwefelsäure aufgestellten Quantität jenes Sauerstoffs durch die Zerstörung des Ozons beim Erhitzen sich zeigte. Aus den erhaltenen Zahlen schlossen sie, dass dem ozonisirten Sauerstoff das vierfache spezifische Gewicht des gewöhnlichen Sauerstoffs zukomme. Schon Marignac<sup>2)</sup> bezweifelte die Richtigkeit der von Andrews und Tait erhaltenen Resultate, die aber de facto der Wahrheit doch ziemlich nahe kommen, wenn man bedenkt, dass die englischen Chemiker bei der Bestimmung der Ozonmenge nur den dritten Theil des darin enthaltenen Sauerstoffs erhalten konnten; denn wir wissen ja jetzt, dass das Ozon an Jodkalium nur 1 Atom Sauerstoff abgibt, während die beiden anderen sich als Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs ausscheiden. So fanden Andrews und Tait das spezifische Gewicht um das Dreifache zu hoch und in der That, wenn wir die von denselben erhaltene Zahl durch 3 dividiren, erhalten wir wenigstens annähernd das richtige spezifische Gewicht des Ozons. In späteren Mittheilungen<sup>3)</sup> gaben sie die Maximalcontraction, die der Sauerstoff durch stille Entladungen erleidet, auf  $\frac{1}{12}$  seines Volumens an und kommen zu der Zahl 60 für die Dichtigkeit des Ozons verglichen mit derjenigen des gewöhnlichen Sauerstoffs. Ihrer Ansicht nach ist das Ozon aber kein allotroper Sauerstoff, der Sauerstoff selbst ein zusammengesetztes Gas! Marignac<sup>4)</sup> widerlegte die letzten Schlussfolgerungen von Andrews und Tait und blieb dabei stehen, dass das Ozon ein allotroper Sauerstoff von grösserer Dichte sei. Metalle, Jod, Jodkalium etc. zerstören das Ozon unter theilweiser Rückbildung von gewöhnlichem Sauerstoff, ein anderer Theil des letzteren bleibt an jene Körper gebunden. Odling<sup>5)</sup>, der die gleiche Ansicht vertritt, sucht dieselbe schon durch ein Beispiel klar zu machen, welches zufälligerweise genau den später erst ermittelten Thatsachen über Art und Weise der Zersetzung

des Ozons entspricht. Denkt man sich nach ihm 3 Volume Sauerstoff auf 2 Volume im Ozon verdichtet, so müssten, wenn ein Drittel dieses Sauerstoffs durch Quecksilber absorhirt würde, die übrigen zwei Drittel in Freiheit gesetzt werden und sich folglich zu ihrer normalen Grösse also zu zwei Volumen ausdehnen.

Andrews und Tait sowohl als auch Marignac theilen übrigens mit, dass bei dieser Zerstörung des Ozons eine Volumverminderung eintrete, eine Beobachtung, die später von Soret<sup>1)</sup>, von v. Babo und Claus<sup>2)</sup> widerlegt wurde. Die letzteren bestimmten an einem gegebenen Volumen gewöhnlichen Sauerstoffs zuerst die Grösse der beim Elektrisiren eintretenden Verdichtung, dann die Jodmenge, welche dieser elektrisirte Sauerstoff aus Jodkalium abscheidet, und fanden, dass das Volumen des Sauerstoffs sich um gerade so viel verkleinert, als das Volumen derjenigen Menge Sauerstoff beträgt, welche sich aus dem freigewordenen Jod berechnet. Indem sie an die von Weltzien<sup>3)</sup> zuerst ausgesprochene Ansicht erinnern, nach welcher das Ozon wahrscheinlich aus zwei Atomen gewöhnlichen Sauerstoffs (würde nach jetzigen Begriffen zwei Moleküle heissen müssen) besteht, vermuthen sie, dass das Ozon aus mehreren Atomen Sauerstoff besteht und dass bei der Zerstörung des Ozons durch Jodkalium, Metalle etc. nur eines dieser Sauerstoffatome activ auftritt, der Rest mit seinem ursprünglichen Volumen aber wieder als gewöhnlicher Sauerstoff erscheint. Diese Ansichten von v. Babo und Claus stimmten völlig überein mit den Wahrnehmungen Tyndall's<sup>4)</sup>, welcher aus der ungleich stärkeren Absorption der Wärmestrahlen durch auf elektrolytischem Wege erhaltenen Ozon-Sauerstoff auf einen Zustand starker Verdichtung des Sauerstoffs im Ozon schloss. Wurde der Ozon-Sauerstoff erhitzt, so zeigte er gegenüber den Wärmestrahlen ganz die gleiche Absorption wie gewöhnlicher Sauerstoff. Hier sehen wir also im Jahre 1863 zum ersten Male eine ganz richtige Definition über die Constitution des Ozons präcis ausgesprochen; es fehlte nur noch die quantitative Abgrenzung der im Ozon enthaltenen Anzahl von Sauerstoffatomen.

Soret<sup>5)</sup> war der Erste, welcher die, wie uns jetzt bekannt ist, richtige Ansicht, dass das Ozon ein auf

<sup>1)</sup> London Royal Soc. Proc. VIII, 498. Phil. Magaz. (4) XV, 146. Annal. d. Chem. u. Ph. CIV, 128. Poggend. Annal. CII, 625.

<sup>2)</sup> Aus Arch. ph. nat. I, 81 im Jahresber. f. Chem. 1857, 78.

<sup>3)</sup> Chem. News I, 232. Jahresber. f. Chem. 1860, 59 und Phil. Trans. 1860, 113. Poggend. Annal. CXII, 249.

<sup>4)</sup> Aus N. Arch. ph. nat. XII, 155 im Jahresber. f. Chem. 1861, 101.

<sup>5)</sup> Poggend. Annal. CLII, 316.

<sup>1)</sup> Compt. rend. LVII, 604. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 95. Poggend. Annal. CXXI, 268. Phil. Mag. (4) XXVI, 554.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 297. Bull. soc. chim. VI, 311.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CXV, 121.

<sup>4)</sup> „On heat“ 1863, 333. Deutsche Uebersetzg. von H. Helmholtz u. G. Wiedemann, Braunschweig 1867, S. 458.

<sup>5)</sup> Siehe die oben citirte Abhandlung.

$\frac{2}{3}$  seines Volumens verdichteter Sauerstoff wirklich sei, ausgesprochen hat. Es geschah im Anschluss an Versuche, bei welchen er entsprechend denen von v. Babo und Claus fand, dass die Jodmenge, welche ein ozonisirter Sauerstoff aus Jodkalium ausscheidet, genau äquivalent ist der Sauerstoffmenge, die sich beim Erhitzen desselben ozonisirten Sauerstoffs als Volumzunahme zeigt.

Dieser neuen Auffassung über die Constitution des Ozons standen jetzt noch die Hypothesen zweier Autoritäten, de la Rive<sup>1)</sup> und Clausius<sup>2)</sup>, entgegen, welche den activen Sauerstoff im Gegensatz zu dem aus mehreren Atomen gebildeten Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs als aus einzelnen Sauerstoffatomen bestehend ansahen. Jedoch schon 1864, ein Jahr nach den Veröffentlichungen v. Babo's, Claus', Tyndall's und Soret's, modificirte Clausius<sup>3)</sup> seine Ansichten dahin, dass er den activen Sauerstoff als aus Molekülen bestehend betrachtete, die sich durch Anlagerung einzelner Sauerstoffatome an Moleküle gewöhnlichen Sauerstoffs, aus paaren Sauerstoffatomen bestehend, gebildet haben. Dass er dabei immer noch eine elektrische Polarisirung annahm, wurde schon früher (S. 18) erörtert, ist aber für die vorliegende Frage nicht wesentlich.

Nur zweier Beobachtungen aus dieser Zeit, die scheinbar dagegen sprachen, dass das Ozonmolekül aus drei Atomen bestehe, sei hier noch Erwähnung gethan. Woods<sup>4)</sup> fand, dass sich ganz die gleiche Wärmewirkung zeige, gleichviel ob man gewöhnlichen oder ozonisirten Sauerstoff mit Stickoxyd mischt, und folgerte hieraus, dass, wenn in der That das Ozon anders gruppirte Atome enthalte, als der gewöhnliche Sauerstoff, keine Kraft, was allerdings sehr unwahrscheinlich wäre, verbraucht werden könne, um die besondere Gruppierung aufzuheben. Woods' Versuch hat jedoch keine Bestätigung gefunden. Saint-Edme<sup>5)</sup> dagegen schliesst aus einigen elektrolytischen Untersuchungen, dass das Ozon nur Sauerstoff in besonderem dynamischen Zustand sei, ohne jedoch genügende Beweise für seine Auffassung beizubringen.

Die entscheidenden Versuche, durch welche der experimentelle Beweis für die Richtigkeit der Ansicht geliefert wurde, dass das Ozon auf  $\frac{2}{3}$  verdichteter Sauerstoff sei, und dass das Molekül des Ozons demnach mit grösster Wahrscheinlichkeit aus 3 Atomen, das des

gewöhnlichen Sauerstoffs aus 2 Atomen Sauerstoff bestehe, wurden von Soret<sup>1)</sup> im Jahre 1865 ausgeführt. Er brachte in zwei gleich grosse ca. 250 C. C. fassende Ballons mit langem graduirtem Hals ozonhaltigen, durch Elektrolyse gleichmässig dargestellten Sauerstoff über Wasser abgemessen, zerstörte in dem einen das Ozon mittelst eines elektrisch erglühenden Platindrahtes und bestimmte die dadurch eintretende Volumzunahme, während er in dem anderen das Ozon durch Terpentinöl oder Zimmtöl absorbiren liess und die dadurch hervorgerufene Volumabnahme feststellte. Die Volumzunahme durch Zerstörung des Ozons war halb so gross wie die Volumabnahme durch Absorption desselben durch Terpentinöl, was — unter der richtigen Voraussetzung, dass das Terpentinöl das Ozon vollständig absorbirt — bedeutet, dass das Volumen des durch Terpentinöl-Absorption gemessenen Ozons doppelt so gross ist, als die Volumdifferenz zwischen demselben Ozon und dem daraus durch Erhitzen gebildeten gewöhnlichen Sauerstoff. Hiernach dehnt sich also das Ozon beim Uebergang in gewöhnlichen Sauerstoff um das  $1\frac{1}{2}$ fache seines Volumens aus. Geht man von der Annahme aus, dass das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus 2 Atomen besteht, so enthält das Ozonmolekül 3 Atome Sauerstoff.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit seiner Ansichten brachte Soret im Jahre 1867 durch Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit des Ozons im Verhältniss zu derjenigen des Chlors bei, aus welchen Versuchen er auf Grund des Diffusionsgesetzes ebenfalls zu dem Schluss kam, dass das Molekül des Ozons aus 3 Atomen Sauerstoff besteht. Als Apparat zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit bediente er sich zweier Glasröhren, welche an beiden Enden durch aufgeschliffene Glasplatten zu verschliessen waren. Jede Glasplatte war mit einer Durchlöcherung versehen, so dass durch Verschiebung das Innere der Röhre verschlossen oder nach aussen in Communication gesetzt werden konnte. Nach Füllung der einen Röhre mit dem ozonisirten Sauerstoff wurde die zweite Röhre ebenfalls verschlossen darüber gestellt und nun die zwischen beiden Röhren liegenden Platten so verschoben, dass mittelst der correspondirenden Durchlöcherungen Communication und Diffusion zwischen dem beiderseitigen Röhreninhalt stattfinden konnte. Nach 45 Minuten wurden die Zwischenplatten wieder so gestellt, dass die beiderseitigen Röhren abgeschlossen waren, und wurde nun aus jeder einzelnen Röhre der Gasinhalt mittelst Luft in Jodkaliumlösung geleitet und aus der ausgeschiedenen durch Titration

<sup>1)</sup> Aus Arch. ph. nat. XIX, 294 in Jahresber. f. Chem. 1852, 303. Traité d'Electricité II, 417.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. CIII, 644.

<sup>3)</sup> Poggend. Annal. CXXI, 250, 330.

<sup>4)</sup> Aus Phil. Mag. (4) XXVIII, 106 in Jahresber. f. Chem. 1864, 122.

<sup>5)</sup> Compt. rend. LIX, 291. Chem. Centr. 1865, 319.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chim. et Phys. (4) VII, 113. Compt. rend. LXI, 941. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 45. Chem. Centr. 1866, 33. Phil. Mag. (4) XXXI, 82.

bestimmten Jodmenge das nicht diffundirte und das diffundirte Ozon jedes für sich bestimmt. Die Summe der beiden repräsentirte die Gesamtmenge des zu Anfang in der unteren Röhre befindlich gewesenen Ozons. Ganz in der gleichen Weise wurde dann auch die in 45 Minuten diffundirte Chlormenge eines Gemisches von Chlor mit Sauerstoff bestimmt. Es ergab sich beim Vergleich der auf gleiche Volume reducirten Mengen der diffundirten Gase, dass in 45 Minuten für je 1 C. C. Ozon 0,271 C. C., für je 1 C. C. Chlor 0,227 C. C. von der unteren in die obere Röhre diffundirt waren: Auf 1 C. C. Ozon diffundirten also in der gleichen Zeit  $\frac{0,227}{0,271} = 0,8376$  C. C. Chlor.

Nach dem Diffusionsgesetz sind die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus ihrer Dichte, so dass unter der Voraussetzung, dass dem Ozon das spec. Gewicht 1,658 (das  $1\frac{1}{2}$ fache des Sauerstoffs) zukommt und das Chlor mit dem spec. Gewicht 2,44 eingesetzt wird, sich berechnet:

$$\frac{\sqrt{1,652}}{\sqrt{2,44}} = 0,8243$$

Während also nach dem Diffusionsgesetz auf 1 C. C. Ozon 0,8243 C. C. Chlor hätten diffundiren sollen, sind nach dem Versuch 0,8376 C. C. diffundirt, eine Differenz, die sich sehr wohl durch Versuchsfehler erklärt, so dass hiernach die Dichte des Ozons in der That als 1,658, das anderthalbfache des Sauerstoffs, angenommen werden muss.

Einwände gegen die Richtigkeit der Soret'schen Ansicht wurden nur von Wolfenstein<sup>1)</sup> erhoben, von Soret<sup>2)</sup> jedoch widerlegt. Die Versuche vieler Chemiker bestätigten dagegen die Richtigkeit der oben gegebenen Ableitung. So fand Weltzien<sup>3)</sup>, von der Annahme ausgehend, dass Ozon = O<sup>3</sup> sei, dass gerade bei solchen Reactionen, bei welchen drei Sauerstoffatome frei werden, die Bedingungen für dessen Bildung besonders günstig sind, was sich durch Zersetzung der Chromsäure mit Schwefelsäure, gewisser Zersetzungen der Mangansäure und Uebermangansäure bestätigte. Than<sup>4)</sup> fand, dass Ozon bei Verbrennungsprocessen sich nur bildet, wenn Wasserstoff mit verbrennt, nicht dagegen, wenn Kohlenstoff allein verbrennt. Er führt dies darauf zurück, dass der Kohlenstoff bei seiner Verbrennung

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. CXXXIX, 320. Chem. Centr.-Bl. 1870, 210.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. CXLI, 294. Chem. Centr.-Bl. 1870, 423.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLII, 107.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chemie N. F. I, 415. Chem. Centr.-Bl. 1870, 385.

ein ganzes Molekül Sauerstoff bindet (C + O<sup>2</sup> = CO<sup>2</sup>), während beim Verbrennen des Wasserstoffs einzelne Sauerstoffmoleküle unter Abscheidung einzelner Atome zerrissen werden (H<sup>2</sup> + O<sup>2</sup> = H<sup>2</sup>O + O). Die einzelnen Sauerstoffatome lagern sich an noch ganze Sauerstoffmoleküle und bilden Ozon (O + O<sup>2</sup> = O<sup>3</sup>), daher nur bei Verbrennung von Wasserstoff oder allgemein gesagt solcher Elemente, die den Sauerstoff in unpaarer Atomzahl binden, Ozon entstehen kann. Auch Kolbe<sup>1)</sup> legt seinen Betrachtungen über die Constitution des Ozons die Formel O<sup>3</sup> zu Grunde.

Schliesslich seien hier noch die eingehenden Untersuchungen Brodie's<sup>2)</sup> erwähnt, durch welche derselbe auf Grund der Absorptionsverhältnisse des Ozons gegenüber einer Reihe von Stoffen die Richtigkeit der Molekularformel = O<sup>3</sup> erweist. Er unterscheidet drei Gruppen von Reactionen. Bei den Reactionen der ersten Gruppe findet durch Berührung des ozonisirten Sauerstoffs mit der absorbirenden resp. zersetzenden Substanz unter Bildung gewöhnlichen Sauerstoffs keine Volumverminderung statt, ein Schluss auf die Verdichtung des Sauerstoffs im Ozon lässt sich hieraus nicht ziehen. Bei den Reactionen der zweiten Gruppe ist die Volumverminderung des ozonisirten Sauerstoffs halb so gross, als das Volumen des in die absorbirende Substanz gegangenen Sauerstoffs in freiem Zustande sein würde, woraus zu schliessen ist, dass, wenn das Ozon vollständig absorbiert würde, demselben die Formel O<sup>4</sup> zukäme, oder aber, wenn nur die Hälfte des Volumens der Ozonmoleküle verschwunden wäre, dass dann das Ozon die  $1\frac{1}{2}$ fache Dichte des gewöhnlichen Sauerstoffs, also die Molekularformel O<sup>3</sup> besäße. Bei den Reactionen der dritten Gruppe beträgt die Volumabnahme des Gases  $\frac{2}{3}$  von dem Volumen des absorbirten Sauerstoffs, woraus die  $1\frac{1}{2}$ fache Dichte des Ozons gegenüber dem gewöhnlichen Sauerstoff, also die Formel O<sup>3</sup>, erfolgt.

Bei allen diesen Bestimmungen bot der Umstand, dass das Ozon immer nur gemischt mit Sauerstoff erhalten werden konnte, ganz besondere Schwierigkeiten und die Lösung des Problems der Feststellung der Molekularformel des Ozons muss deshalb als eine Leistung nicht gewöhnlicher Art betrachtet werden. Wenn übrigens Odling<sup>3)</sup> das Verdienst dieser Molekularbestimmung vorwiegend Brodie zuschreibt, so können wir ihm darin nicht vollständig beipflichten, denn bei aller Anerkennung, die wir den scharfsinnigen Schlussfolgerungen Brodie's zollen müssen, kann das Resultat,

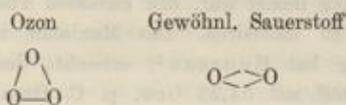
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. VII, 119.

<sup>2)</sup> London Roy. Soc. Proceed. XX, 472. Siehe auch Odling: Monit. scientif. (3) III, 323.

<sup>3)</sup> Monit. scientif. (3) III, 324.

zu welchem er gelangte, doch nur als eine werthvolle Bestätigung der Versuche Soret's betrachtet werden, durch welche die Dichte des Ozons und damit seine Molekularformel definitiv festgestellt worden waren.

Nach allen diesen Versuchen steht es demnach fest, dass dem Ozon die Molekülformel  $O^3$  zukommt, und können wir uns dabei vorstellen, dass die drei Sauerstoffatome ringförmig — jedes Atom mit je einer Valenz an das benachbarte — gebunden sind<sup>1)</sup>, während das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen besteht, die sich gegenseitig doppelt binden:



So erklärt sich dann auch auf einfache Weise — gleiches Molekularvolumen vorausgesetzt — die anderthalbfache Dichte des Ozons gegenüber derjenigen des gewöhnlichen Sauerstoffgases, erklärt sich die Unveränderlichkeit des Volumens bei Einwirkung ozonisirten Sauerstoffs auf Jodkalium, überhaupt auf alle diejenigen Stoffe, die nur ein Atom Sauerstoff des Ozons binden, und vieles Andere.

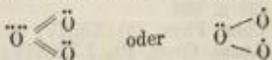
### Bildungsweisen des Ozons.

1. Mechanische Verdichtung gewöhnlichen Sauerstoffs. 2. Uebertritt von Elektrizität in Sauerstoffgas oder sauerstoffhaltige Gasmische. Beim Verdampfen des Wassers. 3. Im Momente der Ausscheidung des Sauerstoffs aus chemischen Verbindungen durch Erhitzen, Elektrolyse, doppelte Umsetzung, beim Wachs- thum der Pflanzen, in Wäldern. 4. Bei Oxydationsprozessen: bei langsamer Verbrennung, durch Terpentinöl und verwandte Stoffe, Wirkung feinvertheilter Metalle, der Blutkörperchen etc., bei rascher Verbrennung.

Die Zahl der Prozesse — seien es mechanisch- physikalische oder rein chemische im engeren Sinne — durch welche Ozon entstehen kann, ist eine ausnehmend grosse, doch lassen sich dieselben in Rück- sicht auf den inneren Vorgang, der dabei statt hat, in die folgenden vier Gruppen bringen.

1. Bildung von Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff durch blos mechanische Verdich- tung desselben. Feinvertheilte edle Metalle, wie Gold und Platin, absorbiren, wie längst bekannt ist,

<sup>1)</sup> Kolbe (Journ. f. prakt. Chem. N. F. VII, 126) lässt noch die Möglichkeit offen, dass die Constitution des Ozons auszudrücken sei durch die Formeln:



je nachdem man den Sauerstoff ausser zweiwerthig auch noch vier- oder einwerthig annimmt.

bedeutende Mengen Sauerstoffgas, halten ihn in verdichtetem Zustande mit einer gewissen Energie fest, geben ihn aber bei Berührung mit oxydationsfähigen Stoffen direct an diese ab unter Umständen, unter welchen gewöhnlicher Sauerstoff keinerlei Wirkung zeigen würde. So färbt sich Jodkalium-Stärkekleister sofort intensiv blau, ebenso Guajactinctur, wenn an der Luft gelegenes Platinschwarz oder feinvertheiltes Gold hineingebracht wird.<sup>1)</sup>

Trotzdem diese Verdichtung des Sauerstoffs in feinvertheilten edlen Metallen von vielen Seiten als eine Ozonisation desselben aufgefasst wird, kann ich mich dieser Anschauung aus folgenden zwei Gründen nicht anschliessen: erstens ist es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass bei einer blosen Verdichtung der Moleküle ( $O^2$ ) des gewöhnlichen Sauerstoffs eine andere Atomgruppierung in der Weise eintritt, dass einzelne dieser Moleküle zerfallen und sich zu neuen Molekülen ( $Oz = O^3$ ) vereinigen; vielmehr ist zu vermuthen, dass bei der Verdichtung mehrere Moleküle des gewöhnlichen Sauerstoffs sich zu einem entsprechend verdichteten Molekül zusammenlagern, sich also einfach polymerisiren, in welchem Zustande der Sauerstoff ebenso gut eine entsprechend stärker oxydirende Wirkung haben kann, wie im ozonisirten; und zweitens ist ja bekannt, dass jene feinvertheilten Metalle ein Vielfaches ihres Volumens an Sauerstoff absorbiren können, während durch einfache Ozonisation nur eine Verdichtung des Sauerstoffs auf  $\frac{2}{3}$  seines Volumens möglich wäre. Will man deshalb diesen verdichteten Sauerstoff als Ozon betrachten, so muss man trotzdem noch eine weitere Condensation desselben innerhalb der feinvertheilten Metalle annehmen, gerade so, wie dies bei einfacher Verdichtung gewöhnlichen Sauerstoffs nothwendig ist, denn die blose Verdichtung zu Ozon allein erklärt nicht die starke Sauerstoffgasentwicklung, welche die mit Sauerstoff in Berührung gewesenen feinvertheilten Metalle zeigen.

Für meine Auffassung sprechen auch die Erfah- rungen, welche in neuester Zeit Pietet<sup>2)</sup> und Cail- letet<sup>3)</sup> mit verdichtetem, tropfbar flüssigem Sauerstoff gemacht haben. Sie erwähnen nirgends, dass sie in dem Sauerstoffgas, welches sich durch Verflüchtigung von flüssigem Sauerstoff bildet, Ozon wahrgenommen hätten, was sich doch hier in auffallender Weise hätte zeigen müssen. Auch hier also haben wir offenbar eine Verdichtung des gewöhnlichen Sauerstoffs ohne gleichzeitige Ozonisation desselben.

<sup>1)</sup> Siehe Schönbein: Verhandln. d. naturf. Ges. Basel II, 35. Journ. prakt. Chem. LIV, 65.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chim. Phys. (5) XIII, 145.

<sup>3)</sup> Ibid. (5) XV, 132.