

IX.

Ueber die chemischen Wirkungen der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes.

Von

C. F. Schönbein.

(A. d. Verhandlungen d. naturf. Gesellschaft in Basel
vom Verf. mitgetheilt.)

Unter allen chemischen Erscheinungen scheinen mir am meisten Aufmerksamkeit diejenigen zu verdienen, welche durch rein physikalische Ursachen: durch die Elektrizität, die Wärme und das Licht hervorgerufen werden.

Diese Agentien veranlassen bekanntlich manche Stoffe zur chemischen Verbindung oder Trennung, wie sie auch höchst auffallende Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften einiger einfachen Körper verursachen (Allotropien).

Noch ist aber völlig unbekannt, wie sie diese Wirkungen hervorbringen; denn Alles, was hierüber bis jetzt gesagt worden, reicht nicht über die Grenzen des Hypothesischen hinaus.

So lange aber die angedeuteten, einfachern Erscheinungen für uns unerklärlich sind, dürfen wir nicht hoffen, zum Verständniss der verwickeltern chemischen Phänome zu gelangen, von welcher Art offenbar diejenigen sind, welche aus dem gleichzeitigen Zusammenwirken von Elektrizität, Wärme, Licht und gewichtigen Materien entspringen.

Einen nicht ganz kleinen Theil der Schuld an dieser unserer Unwissenheit dürften einige Annahmen tragen, welche beinahe das Ansehen erwiesener Wahrheiten erlangt haben, und deshalb auch zur Erklärung aller möglichen chemischen Thatsachen benutzt werden.

Eine solche Annahme ist die Hypothese, welche das Bestehen unveränderlicher Körperatome voraussetzt und in der chemischen Verbindung nichts Anderes, als ein Zusammenfügen (juxtaposito) von Atomen verschiedenartiger Urstoffe, und in der chemischen Zersetzung ein blosses Auseinanderreißen dieser Atome sieht.

Gemäss den herrschenden Ansichten ist überhaupt das gesammte Erscheinungsgebiet der Chemie, wie dasselbe in den Phänomenen der Allotropie, Isomerie, Polymerie, Metamerie, Substitution, Synthese, Analyse u. s. w. vor uns liegt, nichts Anderes, als ein Verbindungs- oder Trennungsspiel der Atome gleichartiger oder verschiedener Elemente, bei welchem man die Natur der letzteren völlig unverändert bleiben lässt.

Es versteht sich von selbst, dass diejenigen, welche den Chemismus als eine Art von Mechanismus auffassen, nicht umhin können, auch die Einwirkung der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes auf die chemische Thätigkeit der Stoffe sich mechanisch vorzustellen, d. h. aus einer durch diese Agentien verursachten Annäherung oder Entfernung, Anziehung oder Abstossung gleichartiger oder heterogener Körperatome abzuleiten.

Und man kann nicht leugnen, dass eine solche mechanische Betrachtung der chemischen Erscheinungen unserer Einbildungskraft zusagt; denn Nichts leichter für sie, als die Vorstellung von kleinen Theilchen, ihrer Bewegung, Verbindung und Trennung.

Ob aber deshalb diesen Vorstellungen die Wirklichkeit entspreche, ob sie auch nur wahrscheinlich seien, ist eine andere Frage, in deren Erörterung wir jedoch nicht eintreten wollen; für jetzt genüge die Bemerkung, dass wir weit entfernt sind, den Chemismus für ein blosses Zusammen - Durcheinander- und Auseinanderschieben von Atomen anzusehen.

Was mit der vorliegenden Arbeit bezweckt werden soll, ist die Entwicklung und Begründung einiger Ansichten, welche ich schon längere Zeit über die nächste Ursache der durch die Elektrizität, die Wärme und das Licht bewerkstelligten Zersetzungen und Verbindungen

hege und bereits auch da und dort angedeutet habe. Sie weichen, wie man sehen wird, von den herrschenden Vorstellungen sehr stark ab, ich hoffe jedoch, dass man ihnen deshalb nicht alle Beachtung versagen wird.

Zuerst sollen die Zersetzungen besprochen werden, welche die Elektrizität, die Wärme und das Licht bewerkstelligt.

1. *Elektrolyse.* Unter diesem Worte verstehe ich jede chemische Zersetzung, welche durch elektrische Entladung erzielt wird.

Ehe von dieser Zersetzungsweise die Rede sein kann, muss ich vorher den chemischen Einfluss erörtern, den die Elektrizität auf die einfachen Stoffe ausübt; denn eben auf diesen Einfluss, wie man später sehen wird, stützen sich auch meine Ansichten über die nächste Ursache der Elektrolyse.

Gemäss den Vorstellungen, welche man bis jetzt von den Elementarkörpern gehegt, hätte man nicht vermuthen sollen, dass die elektrische Entladung die chemischen Eigenschaften eines einfachen Stoffes irgendwie zu verändern im Stande wäre. Und doch haben die neuern Erfahrungen hievon das Gegentheil gelehrt, namentlich diejenigen, welche am Sauerstoff gemacht worden.

Wenn es irgend einen Körper giebt, welchen man für einfach zu halten geneigt sein möchte, so ist es sicherlich der Sauerstoff. Nun diese gasförmige Substanz, von der Hypothese des Tages für ein Haufwerk an und für sich unwandelbarer Atome einer gewissen Art angesehen, die man mit Wärmeatmosphären umgeben sein und dieserwegen sich gegenseitig abstossen lässt, welche chemische Veränderung soll in ihr durch elektrische Entladung herbeigeführt werden? Vor Kurzem noch hätte jeder Chemiker das Eintreten irgend welcher Veränderung für eine Unmöglichkeit erklärt.

Nichts destoweniger findet in der Wirklichkeit eine der ausserordentlichsten Eigenschaftsveränderungen statt, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben und die einer Stoffsverwandlung sehr ähnlich sieht.

Der Sauerstoff, nachdem er den Einfluss der elektrischen Entladung erfahren, ist in eine Materie übergeführt mit Eigenschaften begabt, die er ursprünglich nicht besitzen, in diejenige luftförmige Substanz nämlich, welche ich ihres Geruches halber Ozon oder ozonisirten Sauerstoff genannt habe.

Da ich vor einiger Zeit in einer eigenen Arbeit alle hauptsächlichen Unterschiede, welche zwischen dem gewöhnlichen und ozonisirten Sauerstoff bestehen, hervorgehoben habe, so will ich dieselben hier als bekannt voraussetzen und auf besagte Abhandlung verweisen.

Treten wir nun der Elektrolyse näher und besprechen wir zuerst diejenige des Wassers.

Dass der im Wasser enthaltene Sauerstoff in einem Zustande sich befindet, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem der freie ozonisirte Sauerstoff existirt, liegt am Tage; auch wird man gerne zugeben, dass kein Grund vorhanden sei, weshalb der Sauerstoff aus seiner Verbindung mit dem Wasserstoff heraustrete, so lange jener in dem ihm im Wasser zukommenden Zustande verharret.

Würde aber der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff mit dem freien gewöhnlichen Sauerstoff die Fähigkeit theilen, unter gegebenen Umständen seinen Zustand zu verändern und einen solchen anzunehmen, in welchem seine (des Sauerstoffes) Beziehungen zu dem mit ihm vergesellschafteten Wasserstoff ganz andere, als diejenigen wären, welche er in seinem vorangegangenen Zustande zu dem letztgenannten Elemente zeigte, so könnte das Wasser wohl nicht mehr Wasser, d. h. vermöchte der veränderte Sauerstoff nicht länger mit dem Wasserstoff verbunden bleiben. Es müsste eine solche Allotropie des Sauerstoffs zur nächsten Folge die Wasszerersetzung haben, ohne dass hierbei irgend eine Anziehung oder Abstossung stattzufinden brauchte.

Wie bereits bemerkt, ist der freie gewöhnliche Sauerstoff fähig, unter dem Einflusse der elektrischen Entladung eine auffallende Zustandsveränderung zu erleiden.

Sollte es nun nicht möglich sein, dass auch der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff durch elektrische Entladung ozonisirt würde, und eben hierin die nächste Ursache der Wasserelektrolyse läge?

Wäre diese Annahme gegründet, so müsste der Sauerstoff im Augenblicke, wo er durch den voltaschen Strom, welcher nichts anderes als eine elektrische Entladung ist, aus dem Wasser abgeschieden wird, chemische Eigenschaften besitzen gleich denen, welche dem durch den elektrischen Funken ozonisirten Sauerstoff zukommen.

Es müsste somit der elektrolytische Sauerstoff in seinem Entbindungsmomente eine grosse Zahl mit ihm in Berührung gesetzter Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren, mit welchen Materien unter sonst gleichen Umständen der gewöhnliche Sauerstoff sich nicht verbände.

Die Erfahrung lehrt, dass der elektrolytisch aus dem Wasser geschiedene Sauerstoff in der That alle diejenigen Oxydationswirkungen verursacht, welche der ozonisirte Sauerstoff hervorbringt. Letzterer zerstört bekanntlich die Indigolösung, bläut die frische Guajakinctur, oxydirt mit Ausnahme des Platins und Goldes alle übrigen Metalle, scheidet aus den Manganoxydulsalzen Superoxyd aus u. s. w., und genau so verhält sich der elektrolytische Sauerstoff im Augenblicke seiner Ausscheidung.

Die Chemiker haben das grosse oxydirende Vermögen des elektrolytischen Sauerstoffes aus seinem *Statu nascenti* zu erklären gesucht, indem sie glauben, die Gasförmigkeit der Stoffe als einen physikalischen Umstand betrachten zu dürfen, welcher ihren sogenannten Affinitäten entgegen wirke. Dass es aber die Gasförmigkeit an und für sich selbst nicht ist, welche die chemische Indifferenz des gewöhnlichen Sauerstoffes bestimmt, sehen wir am ozonisirten Sauerstoff, welcher trotz seiner luftförmigen Beschaffenheit eben so kräftig oxydirt, als dies der elektrolytisch nascirende Sauerstoff zu thun vermag.

Wenn aber das ausserordentliche Oxydationsvermögen des ozonisirten Sauerstoffes von etwas Anderem als seinen Cohärenzverhältnissen abhängig ist, so muss es auch als

möglich erscheinen, dass die eminent oxydirenden Eigenschaften des elektrolytischen Sauerstoffes auf etwas Anderem als seinem nascirenden Zustande beruhen, nämlich auf einer unter elektrischem Einfluss erlittenen Allotropie oder Ozonisation.

In Bezug auf die vorliegende Frage ist die von mir zuerst beobachtete Thatsache höchst bemerkenswerth, dass nämlich das bei der Wasserelektrolyse sich entbindende Sauerstoffgas, wenn auch kleine, doch noch wahrnehmbare Mengen ozonisirten Sauerstoffs enthält, wie der Geruch und die ungewöhnlich oxydirenden Wirkungen jenes Sauerstoffgases zur Genüge zeigen.

Nach Herrn Baumert's Annahme ist zwar die diesem Sauerstoff beigemengte riechende und oxydirende Materie nicht reiner ozonisirter Sauerstoff, sondern ein Hydrat desselben, und zwar $HO + 2\overset{\circ}{O}$ (ich gebe dem ozonisirten Sauerstoff das Zeichen $\overset{\circ}{O}$, dem gewöhnlichen Sauerstoff das von O) oder allgemein HO_3 ; man sieht aber leicht ein, dass selbst im Falle der Richtigkeit dieser Annahme die Bedeutung der bezeichneten Thatsachen für die vorliegende Frage um Nichts vermindert würde. Wenn bei der Elektrolyse des Wassers $\overset{\circ}{O}$ inmitten dieser Flüssigkeit auftritt und $\overset{\circ}{O}$ mit Wasser eine chemische Verbindung eingehen kann, so hat die Erzeugung von $HO + 2\overset{\circ}{O}$ unter solchen Umständen nichts Ausserordentliches an sich und steht mit der Annahme, dass der Sauerstoff im ozonisirten Zustande bei der Wasserelektrolyse ausgeschieden werde, nicht nur nicht im Widerspruch, sondern im Einklang.

Das Thenard'sche Wasserstoffsüberoxyd darf jedenfalls als ein Hydrat des ozonisirten Sauerstoffs, nämlich als $HO + \overset{\circ}{O}$ angesehen werden, weil die chemischen Wirkungen desselben denen des reinen ozonisirten Sauerstoffs gleichen.

Die schöne, unlängst von Herrn Meidinger im Laboratorium des Herrn Buff in Giessen ausgeführte Arbeit hat überzeugend dargethan, dass bei der Wasserelektrolyse eine merkliche Menge $HO + \overset{\circ}{O}$ um die positive Elektrode

sich bildet, was ich und Andere schon längst aus der Thatsache vermutheten, dass immer bei der Elektrolyse des Wassers auf ein Volumen Sauerstoff etwas mehr als zwei Volumina Wasserstoff erhalten werden, und Wasser, welches mit der positiven Elektrode einige Zeit in Berührung gestanden, die Eigenschaft besitzt, den Jodkaliumkleister augenblicklich tief zu bläuen.

Es scheint mir daher auch diese Thatsache zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass der Sauerstoff im Augenblicke seiner elektrolytischen Entbindung im ozonisirten Zustande sich befinde, um so mehr, als gewöhnlicher Sauerstoff mit HO nicht zu Superoxyd sich verbinden lässt.

Es fragt sich aber, woher es komme, dass weitaus der grösste Theil des bei der Wasserelektrolyse auftretenden Sauerstoffs im gewöhnlichen Zustande, d. h. als O erhalten wird.

Vom Thenard'schen Wasserstoffsuperoxyd ist bekannt, dass es bei der Berührung mit einer Anzahl von Materien, namentlich mit Gold und Platin, in gewöhnliches Sauerstoffgas und Wasser zerfällt in Folge einer Einwirkung dieser Metalle, deren Natur uns noch gänzlich unbekannt ist.

Würde nun bei der Elektrolyse des Wassers auch aller an der positiven Elektrode ausgeschiedene ozonisirte Sauerstoff mit dem dort befindlichen HO zu $HO + \overset{\circ}{O}$ sich verbinden, so sieht man leicht ein, dass die Materie dieser Elektrode, falls sie Gold oder Platin wäre, sofort wieder allotropisirend auf das $\overset{\circ}{O}$ des Superoxydes einwirken, d. h. das letztere in HO und O zerfallen müsste.

Der kleinere Theil des um die positive Elektrode gebildeten $HO + \overset{\circ}{O}$ entgeht jedoch dieser Einwirkung des Metalles, weil derselbe im Augenblicke seiner Entstehung durch das angrenzende Wasser von der Elektrode entfernt und dadurch auch ihrem allotropisirenden Einflusse entzogen wird.

Aber wie Herr Meidinger gezeigt hat und wie sich diés von selbst versteht, lässt sich dieser Rest von Wasserstoffsuperoxyd durch Platin oder Gold von reiner Ober-

fläche in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerlegen, ohne alle Mithülfe eines voltaschen Stromes. Da das auf diese Weise entwickelte Sauerstoffgas demjenigen völlig gleich ist, welches während der Elektrolyse erhalten wird, so sehe ich nicht ein, warum Letzteres nicht wie das Erstere durch den allotropisirenden Einfluss der Platin- oder Goldelectrode aus $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ sollte entbunden worden sein.

Einer solchen Annahme kann man um so weniger ausweichen, als es sonst schwer wäre, einzusehen, warum denn nur ein kleiner Theil des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffes mit HO zu HO_2 sich verbände und der grössere frei würde.

Betrachten wir nun auch die Elektrolyse anderer zusammengesetzten Materien.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass unter den elektrolytischen Körpern eine grosse Zahl sauerstoffhaltiger Verbindungen sich befindet, und betrachtet man, wie ich es thue, die sogenannten Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor, der älteren Theorie gemäss, als oxydirte Materien, so gehören alle eigentlichen Elektrolyten der Classe der Sauerstoffverbindungen an.

Dieser Umstand scheint mir von grosser Bedeutung zu sein und zu zeigen, dass der Sauerstoff bei der Elektrolyse im engern Sinne eine Hauptrolle spiele, d. h. die elektrolytische Zersetzung wesentlich bedinge.

Unter die einfachen oxyelektrolytischen Verbindungen gehören die Oxyde nach der Formel RO zusammengesetzt: HO, KO, NaO, PbO u. s. w., und wie es sich von selbst versteht, muss jede Theorie die Elektrolyse dieser Oxyde gerade so wie diejenige des Wassers erklären.

Wäre das Kali, Natron, Bleioxyd u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssig, wie es das Wasser ist, so würden bei ihrer Elektrolyse ganz ähnliche secundäre Erscheinungen wie bei derjenigen des Wassers stattfinden: es bildeten sich an der positiven Electrode die Superoxyde des Kaliums, Natriums, Bleies u. s. w., wie bei der Wassers elektrolyse HO_2 .

Bei der verhältnissmässig hohen Temperatur aber, welche zur Schmelzung der genannten Oxyde erforderlich ist, können sich diese Superoxyde eben so wenig bilden, als HO_2 beim Siedepunkte des Wassers, weil unter diesen Umständen die Wärme das elektrolytisch ausgeschiedene $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O überführt.

Ehe wir die Elektrolyse der zusammengesetzten Oxyelektrolyten in nähere Betrachtung ziehen können, müssen wir erst eine höchst merkwürdige Erscheinung erörtern, die Thatsache nämlich, dass bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Bestandtheile des Elektrolyten nicht neben einander, sondern an getrennten Orten auftreten, was bekanntlich bei keiner andern chemischen Zersetzungsweise der Fall ist.

Dieses auffallende Phänomen hat daher auch, seit es zuerst wahrgenommen worden, immer die Verwunderung der Beobachter erregt und zu sehr verschiedenen, zum Theil höchst sonderbaren Erklärungsversuchen geführt, unter welchen der Grotthus-Faradaysche noch als der genügendste gelten kann.

Diesem gemäss stellt man sich vor, dass z. B. bei der Elektrolyse von HO der Wasserstoff des unmittelbar an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens im Augenblicke seiner Zerlegung mit dem Sauerstoffe des nächsten, der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich wieder zu Wasser verbinde, und der hierdurch frei gewordene Wasserstoff dieses Wassertheilchens mit dem Sauerstoff des benachbarten Wassertheilchens sich vergesellschaftete und so die Wasserzersetzung und Wasserbildung sich fortsetze bis zu der negativen Elektrode hin, wo der Wasserstoff des dort liegenden Wassertheilchens frei werde.

Warum der Wasserstoff eines zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchens seinen Sauerstoff verlässt, um mit dem gleichbeschaffenen Sauerstoff des ihm unmittelbar benachbarten, der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich zu verbinden, oder warum umgekehrt der Sauerstoff eines solchen Wassertheilchens von seinem

Wasserstoff sich entfernt, um mit dem gleichbeschaffenen Wasserstoff des nächsten, der positiven Elektrode zu liegenden Wassertheilchens wieder zu Wasser zusammenzutreten, darüber giebt uns, wie mir vorkommt, selbst die Faraday'sche Theorie keine genügende Auskunft: denn die Annahme, dass der voltasche Strom eine Kraftachse (*Axis of power*) sei, welche nach ihren entgegengesetzten Richtungen hin entgegengesetzte chemische Wirkungen hervorbringe, also nach der negativen Elektrode hin die Affinität die Wasserstoffes zum Sauerstoffe vermehre, nach der positiven Elektrode hin aber vermindere, dürfte eher ein umschreibender Ausdruck für die Thatsache als eine Erklärung der letztern sein.

Mir scheint es möglich, dass dieses Fortrücken oder Wandern des Wasserstoffes von der positiven gegen die negative Elektrode hin, oder die vorhin erwähnte abwechselnde, zwischen den Elektroden stattfindende Wasserzersetzung und Wasserbildung im Zusammenhange stehe mit einer Stromwirkung, welche mechanischer Art ist.

Bekanntlich können selbst die Theilchen fester Körper, z. B. der Kohle, des Platins u. s. w. mittelst kräftiger voltascher Säulen vom positiven zum negativen Pole derselben getrieben werden, auf welcher Ueberführung der sogenannte voltasche Lichtbogen beruht.

Die Versuche Armstrong's und Anderer, vor allem aber die schöne Arbeit des Herrn Wiedemann, haben gezeigt, dass der voltasche Strom nicht nur elektrolytisch, sondern auch die elektrolytische Flüssigkeit von der positiven nach der negativen Elektrode hin, d. h. in seiner eigenen Richtung fortbewegt, und dass die übergeführten Mengen des Elektrolyten den Stromstärken proportional sind.

Die erwähnten Thatsachen lassen vermuthen, dass unter geeigneten Umständen allen Materien, welche sich auf der Bahn des Stromes befinden, diese Bewegung von der positiven nach der negativen Elektrode hin mitgetheilt werde, und deshalb dürfen wir vielleicht auch annehmen, dass dieselbe das Kation eines Elektrolyten bei seiner Elektrolyse erhalte.

Nehmen wir an: Durch die elektrische Entladung werde der Sauerstoff des an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens ozonisirt und in Folge hiervon dessen Verbindung mit dem Wasserstoff aufgehoben; und setzen wir ferner voraus: dieser Wasserstoff werde im Augenblicke seiner Abtrennung durch die besagte mechanische Stromwirkung gegen die negative Elektrode hin getrieben, so muss besagter Wasserstoff zunächst dem Sauerstoff des angrenzenden Wassertheilchens begegnen, insofern wir die Sauerstoffseiten aller zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchen der positiven Elektrode zu gerichtet uns denken müssen.

Dieser Sauerstoff aber, in Folge der von ihm erfahrenen Einwirkung der elektrischen Entladung muss meiner Hypothese gemäss, wie der Sauerstoff aller übrigen zwischen den Elektroden gelegenen Wassertheilchen, im ozonisirten Zustande sich befinden.

Warum, kann man hier mit Recht fragen, verbindet sich dieser ozonisirte Sauerstoff mit dem Wasserstoff des an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens; warum verbindet sich überhaupt der ozonisirte Sauerstoff irgend eines zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchens mit dem Wasserstoff des der positiven Elektrode zu gelegenen Nachbartheilchens; warum wird nicht der Sauerstoff aller Wassertheilchen und damit auch deren Wasserstoff frei?

Man sieht leicht ein, dass eine genügende Antwort auf diese Frage einen wesentlichen Theil des Räthsels der Elektrolyse des Wassers lösen, namentlich aber die Erklärung der Zersetzung und Bildung des zwischen den Elektroden liegenden Wassers enthalten würde.

Zum Behufe der Beantwortung der gestellten Frage scheint mir vor allem die sonderbare Thatsache in Betracht gezogen werden zu müssen, dass ein und eben dasselbe Agens in vielen Fällen gleichzeitig entgegengesetzte Wirkungen hervorbringt. So z. B. vermag die elektrische Entladung zu gleicher Zeit O in $\overset{\circ}{O}$ und $\overset{\circ}{O}$ in O überzuführen. Es vermag der elektrische Funke Wasser in

seine Bestandtheile zu zerlegen und aus diesen zu bilden; salzsaures Gas in seine Bestandtheile zu zersetzen und aus Chlor und Wasserstoff zu erzeugen.

Dieses gleichzeitige Hervorbringen entgegengesetzter Wirkungen durch ein und dasselbe Agens ist nach meinem Dafürhalten deshalb eine so wichtige Thatsache, weil sie uns zeigt, dass die Bedingungen für das Stattfinden z. B. der Ozonisation und Desozonisation des Sauerstoffes, der Zersetzung und Bildung des Wassers u. s. w. sich so ähnlich sind, dass sie sich vollkommen gleichen und es daher auch nur von einem Haar abhängen, d. h. der kleinste Unterschied in den obwaltenden Umständen entscheiden muss, ob die eine oder die andere Wirkung, ob z. B. die Ozonisation oder Desozonisation, Wasserzersetzung oder Wasserbildung erfolgt.

Der Wichtigkeit der vorliegenden Frage halber muss ich hier noch an etwas Anderes erinnern, an die Thatsachen nämlich, durch welche ich schon zu wiederholten Malen zu zeigen gesucht habe, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher unvernünftig sei, mit irgend einem Körper eine chemische Verbindung einzugehen, dass jeder Oxydation die Ozonisation oder chemische Erregung des gewöhnlichen Sauerstoffes vorangehen müsse, und dass diese Zustandsveränderung bewerkstelligt werde entweder durch die oxydirbare Substanz selbst, wie dies z. B. durch den gewöhnlichen Phosphor bei seiner langsamen Verbrennung in verdünntem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft geschieht; oder durch den allotropisirenden Einfluss eines dritten Körpers, welcher Fall z. B. bei der langsamen Verbrennung des Wasserstoffes in atmosphärischer Luft unter Beisein des Platins stattfindet; oder durch die Vermittlung des Lichts, der Wärme und der Elektrizität, wie wir derartige Beispiele in allen Oxydationen haben, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter dem Einflusse der eben genannten Agentien bewerkstelligt, z. B. in der Umwandlung des Schwefelbleies in Sulfat durch beleuchteten Sauerstoff, in der Oxydation vieler Elementarstoffe bei höherer Temperatur, in der Erzeugung der Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken.

Die Annahme, dass der Oxydation eines Stoffes durch gewöhnlichen Sauerstoff die Ozonisation des letztern vorgehen müsse, ist keineswegs eine so willkürliche, wie sie manchem Chemiker vielleicht erscheinen dürfte; denn sie wird, nach meinem Dafürhalten wenigstens, durch eine Reihe von Thatsachen zu einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhoben.

Eine dieser Thatsachen, und zwar nicht die unwichtigste, ist die, dass bei der Berührung des Phosphors mit atmosphärischer Luft oder gehörig verdünntem gewöhnlichen Sauerstoffgas zwar ein grosser Theil des unter diesen Umständen entstehenden $\overset{\circ}{\text{O}}$ sofort zur Oxydation oder langsamen Verbrennung des Phosphors verwendet wird, aber doch, wie meine Versuche gezeigt haben, ein anderer, nicht ganz kleiner Theil dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ unverbunden bleibt, worauf eben die Gewinnung des Ozons mittelst gewöhnlichen Phosphors und atmosphärischer Luft beruht.

Auch bei der Verbrennung des Knallgases entgehen nach meinen Beobachtungen und nach denen anderer Chemiker einige (durch feuchtes Jodkaliumstärkepapier nachweisbare) Spuren ozonisirten Sauerstoffes der Verbindung mit Wasserstoff; eben so bei der Bildung von Salpetersäure vermittelt elektrischer Funken, die man durch ein Gemenge von Stick- und gewöhnlichem Sauerstoffgas schlagen lässt, woher der sogenannte elektrische Geruch rührt, welcher immer bei den in atmosphärischer Luft stattfindenden elektrischen Entladungen zum Vorschein kommt.

Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass gewöhnlicher Sauerstoff in Berührung mit Camphenölen oder Aether und unter den Einfluss des Lichtes gesetzt, erst ozonisirt wird, hierauf mit besagten Oelen u. s. w. als $\overset{\circ}{\text{O}}$ sich vergesellschaftet und dann erst die Oxydationen zu bewerkstelligen beginnt, in Folge deren sich Harze u. s. w. bilden.

Durch den unter den erwähnten Umständen auftretenden und nachweisbaren ozonisirten Sauerstoff wird uns, wie ich glaube, die wesentlichste Bedingung der Oxydation

welche durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt wird, ziemlich klar enthüllt, d. h. gezeigt, dass jeder Oxydation durch O die Ozonisation dieses Körpers vorausgehen muss.

Ist aber diese Bedingung für die Oxydation eine unerlässliche und beruht die Elektrolyse des Wassers oder irgend eines andern Oxyelektrolyten auf einer Ueberführung von O in $\overset{\circ}{\text{O}}$, so muss man zu der auffallenden Annahme kommen, dass die Bedingungen für die Zersetzung und Bildung des Wassers u. s. w. wesentlich die gleichen sind.

Und in der That tritt die Gleichheit dieser Bedingungen für die Analyse und Synthese des Wassers nirgends augenfälliger auf, als gerade in der Elektrolyse dieser Verbindung; denn gewiss ist, dass die gleichzeitig erfolgende Zersetzung und Bildung des zwischen den Elektroden liegenden Wassers von einer und eben derselben Ursache, nämlich von dem voltaschen Strom oder der elektrischen Entladung bewerkstelligt wird.

Dass das Anion jedes Theilchens dieses Wassers in dem Augenblick, wo Sauerstoff an der positiven Elektrode auftritt, d. h. wo die Vereinigung des Wasserstoffs eines Wassertheilchens mit dem Sauerstoff des nächsten der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens zu Wasser erfolgt, im ozonisirten Zustande sich befindet, zeigt man leicht durch die Unterbrechung der Stetigkeit des zwischen den Elektroden befindlichen Wassers mittelst eines leitenden und schwierig oxydirbaren Körpers, z. B. des Platins.

An der der negativen Elektrode zugekehrten Seite des eingeschobenen Metalles wird Sauerstoff auftreten, weil dieser, durch das Platin verhindert, nicht mit dem Wasserstoff des nächsten der positiven Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich verbinden kann; und da dieser Sauerstoff im Augenblicke seiner Entbindung die gleichen eminent oxydirenden Eigenschaften besitzt, welche dem an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoff zukommen, so dürfen wir auch den Schluss ziehen, dass beide Sauerstofftheile im gleichen, d. h. ozonisirten Zustande sich be-

finden. Was aber von diesen zwei Sauerstofftheilen gilt, gilt auch vom Sauerstoff aller übrigen Wassertheilchen.

Wenn jetzt für gewiss zu erachten ist, dass der Sauerstoff aller zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchen gleichzeitig in einem und demselben Zustande sich befindet, d. h. in dem Zustande, der diesen Elementarstoff eben so geschickt macht, mit Wasserstoff sich zu verbinden, als sich von letzterem Körper abzutrennen, so ist dieser Zustand einem instabilen Gleichgewichte zu vergleichen, welches durch den geringfügigsten Umstand gestört werden kann.

Nehmen wir nun an: der Wasserstoff des der positiven Elektrode zunächst gelegenen Wassertheilchens werde im Augenblicke der Ozonisation des in besagtem Wassertheilchen enthaltenen Sauerstoffes vermöge der oben erwähnten mechanischen Stromwirkung gegen die negative Elektrode hingerückt, so ist es denkbar, dass dieser, auch dem Wasserstoff aller übrigen zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchen gleichzeitig ertheilte Bewegungsanstoß den vorhin erwähnten instabilen Gleichgewichtszustand des ozonisirten Sauerstoffes zu stören, d. h. die zwischen den Elektroden gelegenen Wassertheilchen zu zerlegen und wieder zu bilden vermöge.

Und mit diesem gleichzeitig erfolgenden Rücken des Wasserstoffes aller Wassertheilchen gegen die negative Elektrode hin dürfte auch das in der gleichen Richtung stattfindende Weiterrücken der neugebildeten Wassertheilchen in unmittelbarem Zusammenhange stehen, wie auch das von Herrn Wiedemann ermittelte Gesetz, welchem gemäss die Menge des der negativen Elektrode zugeführten Wassers eben so, wie die Menge des elektrolysirten Wassers selbst der Stromstärke proportional ist.

Nach den entwickelten Ansichten würde somit die gewöhnliche Elektrolyse eines Oxyelektrolyten bestimmt werden einerseits durch die Ozonisation seines Sauerstoffes, andererseits durch die Bewegung, welche der ozonisirende Strom in seiner eigenen Richtung dem Kation des Elektrolyten ertheilt, und hätte man nicht nöthig anzunehmen, dass der Strom auch dem Sauerstoff des

Elektrolyten eine Bewegung ertheile in einer Richtung, entgegengesetzt derjenigen, nach welcher das Kation getrieben wird.

Das Wandern des Sauerstoffes gegen die positive Elektrode hin würde demnach nur ein scheinbares oder relatives, d. h. ein Zurückbleiben sein, veranlasst durch das wirkliche Wandern des Kations gegen die negative Elektrode hin.

Die Frage, warum der Strom unter gegebenen Umständen Materien in seiner eigenen Richtung mit sich fortführe, weiss ich eben so wenig zu beantworten als den Grund anzugeben, weshalb die elektrische Entladung gleichzeitig ozonisire und desozonisire, bei der Wasserbildung $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O übergeführt werde und bei der Wasserzersetzung das Umgekehrte geschehe. — Für jetzt handelt es sich vorerst mehr um die Ermittlung der thatsächlichen Bedingungen, unter welchen die Bildung und Zersetzung des Wassers und anderer Elektrolyten stattfindet, als um das Begreifen dieser Bedingungen selbst, d. h. der allotropischen Modificationen u. s. w., welche der Sauerstoff bei der Synthese und Analyse des Wassers u. s. w. erleidet. Wenden wir uns nun zur Elektrolyse der zusammengesetzten Elektrolyten.

Es ist bekannt, dass alle Sauerstoffsalze, insofern sie geschmolzen oder in Wasser gelöst sind, durch den voltaischen Strom zerlegt werden, gleichgültig, welches ihre stöchiometrische Zusammensetzung sei.

Manche Physiker betrachten diese Salze als Elektrolyten, in welchen die Basis das Kation, die Säure das Anion sei und nehmen deshalb an, dass der voltaische Strom wie das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff, so die Salze in Säure und Basis zerlege.

Da nun bei der Elektrolyse eines in Wasser gelösten Sauerstoffsalzes an der positiven Elektrode neben der Säure auch noch Sauerstoff, an der negativen Elektrode neben der Basis Wasserstoff erscheint, so müssen diese Physiker annehmen, dass ausser dem Salze auch noch Wasser zersetzt werde. In dem Falle, wo an der nega-

tiven Elektrode nicht die Basis, sondern deren metallisches Radikal und kein Wasserstoff auftritt, müssen die gleichen Physiker annehmen, dass das basische Kation des Salzes im Augenblicke seiner elektrolytischen Abtrennung durch das gleichzeitig abgeschiedene Kation des Wassers (Wasserstoff) reducirt werde und somit das auftretende Metall ein sekundärer Ausscheidling sei. Von dieser Annahme ist mit Recht behauptet worden, dass sie mit dem Gesetz der feststehenden elektrolytischen Action des Stromes im Widerspruche stehe.

Was nämlich diesen Punkt betrifft, so ist es Thatsache, dass derselbe Strom, welcher ein Aequivalent Wasser zersetzt, durch eine Lösung von Natronsulfat u. s. w. geleitet, ebenfalls ein Aequiv. Wasser, aber überdies auch noch ein Aequiv. Salz zerlegt.

In der Salzlösung würde also der Strom das Doppelte der Arbeit verrichten, welche er in dem blossen Wasser vollbringt, eine Annahme, die eben so unstatthaft erscheinen muss, als die Behauptung, dass eine und eben dieselbe Kräfteinheit das eine Mal eine einfache, das andere Mal eine doppelte Wirkung hervorzubringen vermöge.

Der verstorbene englische Chemiker Daniell hat es bekanntlich versucht, den hervergehobenen Widerspruch zu beseitigen und die mit Sauerstoffsalzen erhaltenen elektrolytischen Ergebnisse mit dem vorhin erwähnten Gesetz in Einklang zu bringen.

Humphry Davy, um seine Ansicht über die chemische Natur der oxydirten Salzsäure der ältern Chemiker mit der Analogie in Uebereinstimmung zu setzen, welche so offenbar zwischen den Sauerstoff- und sogenannten Haloidsalzen besteht, hat sich genöthigt gesehen, eine ins Weite gehende Hypothese zu ersinnen, sowohl über die Constitution der Säuren, als über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze.

Alle Sauerstoffsäuren mussten Wasserstoffsäuren, alle Sauerstoffsalze Haloidsalze: Schwefelsäurehydrat Oxysulphionwasserstoffsäure, schwefelsaures Kali Oxysulphionkalium werden, wie das Muriumsäurehydrat und muriumsäure

Kali zur Chlorwasserstoffsäure und zum Chlorkalium gemacht wurden.

Die fruchtbare Einbildungskraft des britischen Chemikers schuf Hunderte zusammengesetzter Salzbildner, d. h. eben so viele, als es Säuren gab, und diese so verschiedenartigen Halogenia mussten zu dem Wasserstoff und den Metallen in demselben Verhältnisse stehen, in welches er sein Chlor zu diesen Körpern setzte. Um einige wenige hypothetische Stoffe aus der Chemie zu verbannen, stand der Urheber der Chlorthorie nicht an, Legionen Neuer in die Wissenschaft einzuführen.

Daniell nun hat sich bemüht, zu zeigen, dass die Elektrolyse der Sauerstoffsalze einen thatsächlichen Beweis für die Richtigkeit der Hypothesen seines berühmten Landsmannes liefere.

Daniell sagt: weil z. B. einfach schwefelsaures Natron nach der Davy'schen Salztheorie = Na_2SO_4 und Na das Kation und SO_4 das Anion dieses Elektrolyten sei, so müsse der Strom gemäss dem erwähnten Gesetz auf ein Aequiv. Natrium an der negativen Elektrode ein Aequiv. Oxyd-sulphion (SO_4) an der positiven Elektrode ausscheiden. Da aber das letztere nicht für sich bestehen könne, so nehme es im Momente seiner elektrolytischen Abscheidung ein Aequiv. Wasserstoff vom anwesenden Wasser auf, um HSO_4 zu bilden und mache dadurch ein Aequiv. Sauerstoff an der positiven Elektrode frei. Das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Natrium zersetze ebenfalls Wasser und entbinde, indem es sich zu NaO oxydire, ein Aequiv. Wasserstoff.

Nach Daniell sind somit das Aequiv. Sauerstoff an der positiven Elektrode und das Aequiv. Wasserstoff an der negativen Elektrode entbunden, gewöhnliche chemische Ausscheidlinge, und die an den Elektroden auftretende Säure und Basis ebenfalls sekundäre Erzeugnisse, so dass in diesem Falle von Elektrolyse gar keine wirklichen Jone zum Vorschein kämen und alle an den Elektroden auftretenden Materien einen abgeleiteten Ursprung hätten.

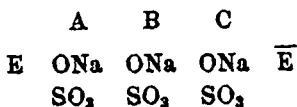
Nur bei der Elektrolyse derjenigen Sauerstoffsalze, die ein weniger leicht oxydirbares Metall, z. B. Blei, Kupfer u. s. w.

enthalten, kommt nach Daniell ein wirkliches Jon, nämlich das metallische Kation: Blei, Kupfer u. s. w. zum Vorschein, weil dasselbe das Wasser nicht zerlegen kann.

Es muss zugegeben werden, dass die Ergebnisse der Elektrolyse der Sauerstoffsalze mit der Davy'schen Salztheorie nicht im Widerspruch stehen, die Behauptung Daniell's aber, dass dieselben allein durch besagte Hypothese in Einklang mit dem Gesetz der feststehenden elektrolytischen Action des Stromes gebracht werden können, muss ich entschieden in Abrede stellen und ihnen deshalb auch die spezifische Beweiskraft absprechen, welche der verstorbene Chemiker darin gesehen. Da ich aus schon anderwärts entwickelten Gründen die Chlorhypothese Davy's für unbegründet halte, so kann ich natürlich auch dessen Ansichten über die Constitution der Säuren, Salze u. s. w. nicht beipflichten und muss sonach die Elektrolyse der Sauerstoffsalze anders erklären, als dies Daniell gethan hat, so aber jedoch, dass meine Theorie mit dem erwähnten Gesetz nicht in Widerspruch treten darf; weil ich selbst der Meinung bin, dass jede Erklärungsweise, die demselben entgegenläuft, nicht die richtige sein kann.

Ich gehe einfach von der Annahme aus, dass wie in allen Sauerstoffsalzen, so auch z. B. im schwefelsauren Natron der Strom nur auf den Sauerstoff der Basis wirke und mit der Säure nichts zu thun habe, oder was das Gleiche sagen will, dass der elektrolysirende Einfluss des Stromes nur auf die Basis des Salzes, im gewählten Beispiel also auf das Natriumoxyd sich beschränke und somit bei der Elektrolyse des Natronsulfates das Natrium allein von der positiven gegen die negative Elektrode hin wandere.

Veranschaulichen wir das Gesagte durch folgendes Schema:



Sind $\bar{E}\bar{E}$ die Elektroden, A, B, C drei in Wasser gelöste Theilchen einfach schwefelsauren Natrons, so wird

bei der Elektrolyse dieses Salzes das Na des A nach B, da Na des B nach C wandern, das Na des C an \bar{E} und das O des A an \bar{E} auftreten.

Wenn aber das O des A an E ausgeschieden und das Na des gleichen A nach B gewandert ist, so wird nothwendiger Weise das SO_2 des A an \bar{E} ebenfalls frei geworden sein, ohne dass der Strom auf dieses SO_2 irgend einen Einfluss auszuüben brauchte.

Was das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Na betrifft, so wird es dort Wasser zersetzen, Wasserstoff ausscheiden und zu Natron oxydirt werden müssen, und leicht sieht man auch ein, dass auf ein an der positiven Elektrode entwickeltes Aequiv. Sauerstoff dort ein Aequiv. Schwefelsäure und an der negativen Elektrode ein Aequiv. Natron und ein Aequiv. Wasserstoff auftreten, ohne dass man zur Erklärung dieser Thatsache der Annahme bedürfte, dass der Strom ein Aequiv. Natronsulfat und ein Aequiv. Wasser elektrolysirt hätte.

Dass bei der Elektrolyse eines Kupfer-, Bleisalzes u. s. w. auch nach meiner Theorie kein Wasserstoff, sondern nur metallisches Kupfer, Blei u. s. w. auftreten muss, ist überflüssig zu bemerken. Wenn nun, wie ich glaube, meine Erklärung dem mehrfach erwähnten Gesetz eben so gut genügt, als dies die Daniell'sche thut, und wenn jene die Annahme so vieler hypothetischen Salzbildner oder zusammengesetzter Anione überflüssig macht, deren Existenz von Daniell vorausgesetzt werden muss, so erachte ich dies als einen nicht ganz geringen Vorzug, den meine Theorie vor derjenigen des englischen Chemikers zum Voraus hat; denn man darf mit Recht fordern, dass in der Wissenschaft keine Verschwendung mit Erklärungsgründen und Hypothesen getrieben werde.

Wie schon bemerkt, lassen sich alle flüssigen Sauerstoffsalze elektrolysiren, welche stöchiometrische Zusammensetzung dieselben nur immer haben mögen. Ich bin daher sehr geneigt zu glauben, dass auch diese auffallende Thatsache dahin deutet, dass bei der Elektrolyse der

Sauerstoffsalze die Säuren derselben in keiner unmittelbaren Beziehung zum Strome stehen, d. h. nicht die Rolle des Anions spielen und nur die Basen elektrolytisch werden.

Da für mich die sogenannten Haloidverbindungen, gemäss den Lehren der älteren Chemie, sauerstoffhaltige Materien sind, so muss ich auch die Elektrolyse der Ersteren, wie diejenige der Letzteren erklären.

Die trockene Chlorwasserstoffsäure, das Chlorkalium u. s. w. sind Muriumsäurehydrat, muriumsaurer Kali u. s. w., es wird bei der Elektrolyse des Ersteren das Wasser, bei derjenigen des Andern das Kali zerlegt, und ist in beiden Fällen das an der positiven Elektrode auftretende Chlor oder Muriumsuperoxyd als sekundäres Erzeugniss zu betrachten, hervorgegangen aus der Vereinigung des dort ausgeschiedenen ozonisirten Sauerstoffes mit der daselbst ebenfalls frei gewordenen Muriumsäure.

Den im ersten Falle an der negativen Elektrode entwickelten Wasserstoff sehe ich als das Kation des elektrolytischen Wassers, das im zweiten Falle an der gleichen Elektrode auftretende Kali und Wasserstoffgas, ersteres als sekundäres Gebilde, das letztere als Ausscheidling an, entstanden durch Wasserzersetzung, welche das dort frei gewordene Kalium bewerkstelligt.

Vermag das Metall eines Haloidsalzes das Wasser nicht zu zersetzen, so scheidet sich jenes aus der wässrigen Lösung im metallischen Zustande ab, wie dies z. B. bei der Elektrolyse des gelösten muriumsaurer Kupferoxydes (Chlorkupfers) geschieht.

Es ist eine wohlbekanntes Thatsache, dass auch vermittelst elektrischer Funken viele chemischen Verbindungen aufgehoben werden können, wobei der flüssige Zustand derselben nicht wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse eine wesentliche Bedingung der Zersetzung ist, wie daraus erhellt, dass sich auf diesem Wege auch feste und luftige Körper zerlegen lassen.

Ziemlich allgemein wird angenommen, dass diese Art elektrischer Zersetzung ihrer nächsten Ursache nach von der gewöhnlichen Elektrolyse verschieden, d. h. nicht als unmittelbar durch Elektrizität bewerkstelligt, sondern als

eine Wirkung der Wärme zu betrachten sei, welche, wie bei jeder, so auch bei derjenigen elektrischen Entladung, welche wir im Funken haben, zum Vorschein kommt.

Und es sind hauptsächlich zwei Gründe für diese Annahme geltend gemacht worden: Die Thatsache, dass manche zusammengesetzten Körper durch die Wärme gerade so wie durch den elektrischen Funken zerlegt werden, und der Umstand, dass bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Bestandtheile der zerlegten Materie von einander getrennt auftreten, während sie bei der durch den Funken bewerkstelligten Zersetzung neben einander zum Vorschein kommen.

Es ist allerdings wahr, dass häufig die gleichen Körper, welche durch den elektrischen Funken zersetzt werden, sich auch durch Erhitzung zerlegen lassen; allein immer ist dies doch nicht der Fall. Wie heftig man z. B. salzsaures Gas auch erhitzen mag, nie wird dasselbe selbst nur spurenweise in Wasserstoff und Chlor, und eben so wenig die Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxydgas zerlegt werden, während der elektrische Funken beide Gase in der angegebenen Weise wenigstens theilweise zersetzt. Was die Zerlegung des Wassers mittelst glühender Platindrähte betrifft, wie sie Herr Grove bewerkstelligt hat, so lässt sich noch fragen, ob bei derselben ausser der Wärme nicht auch die Natur des Metalles eine Rolle spiele; denn meines Wissens ist das Wasser bis jetzt noch durch keinen andern glühenden Körper als durch Platin in Sauerstoff- und Wasserstoffgas zersetzt worden.

Wenn ich nun auch nicht in Abrede stellen will, dass in manchen Fällen die Funkenelektrizität deshalb zerlegend wirke, weil sie Wärme erzeugt, so sehe ich doch nicht ein, warum diese Elektrizität nicht auch unmittelbar chemische Zersetzungswirkungen soll hervorbringen können.

Alle Physiker nehmen mit gutem Grunde an, dass die gewöhnliche Elektrolyse eine unmittelbare Stromwirkung und die Wärme dabei nicht wesentlich theilhaftig sei. Da nun der Strom nichts anderes, als ein elektrischer Entladungsact ist, wie der elektrische Funken, warum sollte denn durch diesen nicht eben so gut als durch jenen ein

zusammengesetzter Körper in seine Bestandtheile zerlegt werden können?

Ich bin deshalb auch geneigt, zu glauben, dass zwischen der durch den voltaschen Strom und dem elektrischen Funken bewerkstelligten chemischen Zersetzung einer zusammengesetzten Materie, z. B. des Wassers, kein wesentlicher Unterschied bestehe, mit Bezug nämlich auf die nächste Ursache beider Arten von Zersetzung.

Der Versuch ist meines Wissens zwar noch nicht angestellt worden, aber ich zweifle nicht daran, dass beim Durchschlagen elektrischer Funken durch vollkommen reinen Wasserdampf einiger Sauerstoff und Wasserstoff zum Vorschein kämen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen aus salzsaurem Gas Chlor und Wasserstoff frei werden.

Dass flüssiges Wasser durch Funkenelectricität zerlegt wird, haben mehrere Physiker, und namentlich der genaue Wollaston dargethan, und wie wohl bekannt, treten in diesem Falle die Bestandtheile des Wassers neben einander auf, wodurch sich diese elektrische Zersetzung von der Wasserelektrolyse allerdings auffallend genug unterscheidet.

Der oben entwickelten Ansicht gemäss bin ich geneigt, zu vermuthen, dass auch die durch den elektrischen Funken bewerkstelligte Wasserzersetzung auf einer Allotropie beruhe, welche der Sauerstoff des Wassers unter dem Einflusse der elektrischen Entladung erleidet. Dieser Sauerstoff müsste also nach meiner Hypothese im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff im ozonisirten Zustande sich befinden, und ich zweifle nicht, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in Wasserdampf aufgehangen, der lebhaft elektrisirt worden wäre, sich bläuen würde.

Da aber, wie schon mehrfach erwähnt worden, der elektrische Funken den Sauerstoff eben so gut desozonisirt als ozonisirt, Wasser zerlegt und bildet, so ist es unmöglich, auch eine noch so kleine Menge Wasserdampfes durch ein wie lange nur immer dauerndes Funkenspiel vollständig in ozonisirten Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen, und muss auch unter diesen Umständen, wie bei

der gewöhnlichen Elektrolyse, gleichzeitig Ozonisation und Desozonisation des Sauerstoffes, Wasserzersetzung und Wasserbildung stattfinden.

Vollkommen trockenes salzsaures Gas lässt sich erfahrungsgemäss ziemlich leicht, wenn auch nur theilweise in Chlor und Wasserstoff zerlegen.

Da für mich das Chlor Muriumsperoxyd und das trockne salzsaure Gas Muriumsäurehydrat ist, so muss ich, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse der Salzsäure, annehmen, dass der Sauerstoff des Wassers dieses gasförmigen Säurehydrates, durch den elektrischen Funken ozonisiert, mit der ihres Wassers beraubten Muriumsäure zu dem sogenannten Chlor sich verbinde und der Wasserstoff des zerlegten Hydratwassers frei auftrete.

Was diesen Wasserstoff betrifft, so kann er aus leicht ersichtlichen physikalischen Gründen nicht, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse des Wassers oder der Salzsäure geschieht, wandern, sondern muss an der gleichen Stelle auftreten, wo er den mit ihm früher verbundenen Sauerstoff verlässt, oder, was dasselbe ist, da, wo das Chlor gebildet wird.

Dass auch beim Elektrisiren des salzsauren Gases letzteres sich zersetzt und wieder bildet, hat unstreitig denselben Grund, weshalb unter den gleichen Umständen das reine dampfförmige Wasser in seine Bestandtheile zerfällt und aus diesen wieder entsteht.

Versteht sich von selbst, dass ich mir die durch elektrische Funken bewirkte Zerlegung der gasförmigen Brom- und Jodwasserstoffsäure, des festen Jodkaliums u. s. w. wie die oben erwähnten Zersetzungen des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure erkläre, d. h. von der Ozonisation des Sauerstoffes des in ihnen enthaltenen Wassers, Kalis u. s. w. ableite.

Bekanntlich werden durch den elektrischen Funken manche chemischen Verbindungen zerlegt, die weder mittelst des voltaschen Stromes noch mit Hülfe der stärksten Hitze sich zersetzen lassen, wie z. B. die Kohlensäure, deren Gas, wie schon bemerkt, unter dem Einfluss elektrischer Funken in Sauerstoff- und Kohlenoxydgas zerfällt.

In Uebereinstimmung mit meiner Hypothese betrachte ich auch diese Zersetzung als einen Act der Ozonisation der Hälfte des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs.

Der Grund, weshalb der voltasche Strom nicht wie der Funken auf diese Säure zerlegend einwirkt, dürfte zunächst in dem grossen Unterschied, welcher zwischen der Intensität beider Arten von elektrischer Entladung besteht, zu suchen sein, oder, um die Sache anders auszudrücken, in dem Umstande, dass bei Anwendung des Funkens während eines gegebenen Zeitmoments in einem Kohlensäuretheilchen grössere Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten sich ausgleichen, als dies bei der Einwirkung der kräftigsten voltaschen Säule auf ein gleiches Säuretheilchen der Fall ist, was natürlich auch mit dem schlechten Leitungsvermögen von CO_2 zusammenhängt.

Es wird wohl kaum nöthig sein, zu sagen, dass ich meine Ansichten über die nächste Ursache der durch den elektrischen Funken bewerkstelligten Zersetzungen sauerstoffhaltiger Verbindungen auch auf die elektrischen Zerlegungen anderweitig zusammengesetzter Materien übertragen, d. h. diese Zersetzungen von der Allotropie eines oder des andern Bestandtheiles solcher nicht sauerstoffhaltigen Substanzen ableiten möchte.

Ausser dem Sauerstoff kennen wir bereits einige andere für Elemente gehaltene Stoffe, welche in verschiedenen allotropischen Zuständen existiren können, wie z. B. den Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Phosphor. Diese That-sachen geben der Vermuthung Raum, dass noch viele anderen, vielleicht alle einfachen Körper solcher verschiedenen Modificationen fähig sind. Es ist nun ein bemerkenswerther Umstand, dass die gasförmigen Verbindungen der oben genannten Materien mit Wasserstoff durch den elektrischen Funken unter Ausscheidung von Kohlenstoff, Phosphor u. s. w. zerlegt werden. Möglicher Weise könnten diese Zersetzungen darauf beruhen, dass die genannten Elemente aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff sich ausscheiden in Folge einer Allotropie, welche in ihnen die elektrische Entladung verursacht entweder unmittelbar oder auf secundärem Wege, d. h. durch die hierbei er-

zeugte Wärme; denn nehmen wir an, dass Kohlenstoff, Phosphor u. s. w. nur in einem bestimmten allotropischen Zustande mit Wasserstoff verbunden sein könnten, so müssten die besagten Stoffe aus einer solchen Verbindung austreten, sobald durch irgend eine Ursache dieser bestimmte Zustand des Kohlenstoffes u. s. w. in einen andern übergeführt würde.

2. *Thermolyse.* Mit diesem Wort soll jede chemische Zersetzung bezeichnet sein, welche durch die Wärme bewerkstelligt wird.

Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass die grössere Zahl der unorganischen Verbindungen, welche unter dem Einflusse der Wärme zerlegt werden, sauerstoffhaltige Materien sind, wie z. B. die Oxyde der edlen Metalle, alle Superoxyde, die Säuren des Chlors, Broms, Jods, Stickstoffs, Mangans, Chroms u. s. w.

Die meisten dieser Verbindungen haben mit dem freien ozonisirten Sauerstoff die Eigenschaft gemein, die Guajakinctur zu bläuen, Indigolösung zu zerstören und sonstige Oxydationswirkungen hervorzubringen, deren der gewöhnliche Sauerstoff unfähig ist.

Hieraus zu schliessen, wie ich dies gethan, dass der Sauerstoff, welcher diese Reactionen verursacht, im ozonisirten Zustande sich befinde, dürfte daher keine sehr gewagte Folgerung sein.

Wenn aber die Oxyde des Platins, Goldes, Silbers, Quecksilbers u. s. w. als Verbindungen dieser Metalle mit $\overset{\circ}{\text{O}}$ angesehen werden dürfen und es gestattet ist, die Superoxyde des Mangans, Bleies u. s. w. als Verbindungen zu betrachten, deren Sauerstoff theilweise im gewöhnlichen, theilweise im ozonisirten Zustande existirt, und wenn es Thatsache ist, dass das freie $\overset{\circ}{\text{O}}$ bei einer gewissen Temperatur in O übergeführt wird, so könnte möglicher Weise die nächste Ursache der Sauerstoffausscheidung, welche bei der Erhitzung der erwähnten Verbindungen stattfindet, in der Umwandlung des $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O liegen.

Sind die Oxyde des Goldes, Platins u. s. w. wirklich $\text{Au}\overset{\circ}{\text{O}}_3$, $\text{Pt}\overset{\circ}{\text{O}}_2$ u. s. w., die Superoxyde des Mangans, Bleies

u. s. w. $\text{MnO} + \overset{\circ}{\text{O}}$, $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ u. s. w., und können jene Metalle oder MnO , PbO mit gewöhnlichem Sauerstoff als solchem keine Verbindungen eingehen, so müsste die Ueberführung des $\overset{\circ}{\text{O}}$ der genannten Oxyde und Superoxyde in O , durch welche Mittel auch eine solche Zustandsveränderung herbeigeführt werden möchte, eine Zerlegung derselben in Gold, Platin und gewöhnlichen Sauerstoff, oder in Bleioxyd u. s. w. und O zur Folge haben.

Würde die Materie, welche mit dem ozonisirten Sauerstoff vergesellschaftet ist, auf diesen selbst keinen Einfluss ausüben bezüglich des Hitzegrades, bei welchem er in O übergeht, so müsste das gebundene wie das freie $\overset{\circ}{\text{O}}$ bei der gleichen Temperatur in O verwandelt werden. Ginge also das freie $\overset{\circ}{\text{O}}$ z. B. bei 250° in O über, so müssten unter der eben erwähnten Voraussetzung alle Materien, die $\overset{\circ}{\text{O}}$ enthalten, auch bei 250° gewöhnliches Sauerstoffgas entbinden lassen, also z. B. $\text{Ag}\overset{\circ}{\text{O}}$, $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ u. s. w. bei dieser Temperatur in Ag und O oder in PbO und O zerfallen.

Eine solche Einflusslosigkeit dürfte schon *a priori* wenig wahrscheinlich sein; wenn aber diese Materien auf irgend eine Weise den Hitzegrad verändern, bei welchem das mit ihnen verbundene $\overset{\circ}{\text{O}}$ desozonisirt wird, d. h. wenn dieser Grad bald höher, bald niedriger liegt, als derjenige, bei welchem freies $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O übergeht, so werden verschiedenartige $\overset{\circ}{\text{O}}$ haltige Substanzen auch verschiedene Temperaturen bedürfen, um O aus sich entwickeln zu lassen, und in der That lehrt die Erfahrung, dass dem so sei.

Wird aber wirklich das mit verschiedenen Materien vergesellschaftete $\overset{\circ}{\text{O}}$ bei sehr verschiedenen Temperaturen in O übergeführt, so muss auch der Fall möglich sein, dass eine solche Desozonisation selbst bei den höchsten Hitzegraden, welche wir hervorbringen können, noch nicht stattfindet. Die Superoxyde des Muriums, Bromiums und Jodiums (Chlor, Brom und Jod) wie auch das Eisenoxyd ($2\text{FeO} + \overset{\circ}{\text{O}}$) können bekanntlich die heftigste Glühhitze aushalten, ohne sich zu zersetzen, ja selbst die Untersal-

petersäure ($\text{NO}_2 + \overset{\circ}{\text{O}}_2$) muss stark erhitzt werden, bevor sie O entwickelt.

Findet sich jedoch mit den drei erstgenannten Superoxyden ein Körper in Berührung, welcher eine starke Neigung hat, mit der niedrigsten Oxydationsstufe ihrer Radicale sich zu verbinden, so wird unter dem Einfluss der Wärme das $\overset{\circ}{\text{O}}$ jener Superoxyde in O verwandelt und entbunden. Muriumsuperoxyd und Wasser setzen sich bei höherer Temperatur in Muriumsäurehydrat und O, Muriumsuperoxyd und Kali in muriumsaurer Kali und O um.

Wie aus Vorstehendem erhellt, geht also meine Ansicht dahin, dass die vollständige oder theilweise Thermolyse sauerstoffhaltiger Verbindungen auf einer durch die Wärme bewerkstelligten Desozonisation des in ihnen enthaltenen $\overset{\circ}{\text{O}}$ beruhe.

Es ist kaum nöthig, zu sagen, dass ich geneigt bin, auch die Thermolyse nichtsauerstoffhaltiger Verbindungen, z. B. derjenigen des Kohlenstoffs u. s. w. mit Wasserstoff von allotropischen Modificationen abzuleiten, die der eine oder andere Bestandtheil derselben unter dem Einflusse der Wärme erleidet.

Wählen wir als Beispiel das Terpentinöl. Es ist wenig wahrscheinlich, dass in dieser farblosen Flüssigkeit der Kohlenstoff so existirt, wie wir ihn in der Kohle haben. Faraday und andere Physiker haben dargethan, dass der durchsichtige farblose Kohlenstoff, wie er im Demant erscheint, bei starker Erhitzung schwarz und undurchsichtig, d. h. allotropisirt wird, und somit ein Verhalten zeigt ganz ähnlich dem durchsichtigen und farblosen Phosphor, welcher mit Hülfe der Wärme sich ebenfalls in einen undurchsichtigen und dunkel gefärbten Körper überführen lässt. Befände sich nun der Kohlenstoff des Terpentinöls in einem demantartigen Zustande, wäre dieser Zustand eine wesentliche Bedingung seiner Verbindbarkeit mit Wasserstoff und vermöchte die Wärme, wie den farblosen freien, so auch den ähnlich beschaffenen, an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff zu allotropisiren, so müsste dieser bei einem gehörigen Hitzgrade als schwarzer Kohlenstoff aus-

geschieden werden, was bekanntlich geschieht. Und mit Bezug auf die Temperatur, bei welcher der gebundene farblose Kohlenstoff in den gewöhnlichen schwarzen übergeht, könnte die mit jenem vergesellschaftete Materie ebenfalls einen Einfluss ausüben, so dass der demantartige Kohlenstoff verschiedener Verbindungen auch bei verschiedenen Temperaturen allotropisirt würde, also auch bei einer niedrigeren, als diejenige ist, bei welcher der freie durchsichtige Kohlenstoff in undurchsichtigen sich verwandelt.

Die merkwürdige Thatsache, dass alle organischen Verbindungen bei höherer Temperatur unter Kohlenausscheidung sich zersetzen, dürfte vielleicht in Beziehung stehen zu der Fähigkeit des Kohlenstoffes, in verschiedenen allotropischen Zuständen zu existiren.

3. *Photolyse.* Unter Photolyse verstehen wir jede chemische Zersetzung, welche durch das Licht bewerkstelligt wird.

Die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen reinen Photolysen ist eine sehr kleine, der gemischten aber, d. h. solcher, welche durch die gemeinschaftliche Wirksamkeit des Lichtes und gewichtiger Materien zu Stande gebracht werden, eine merklich grössere.

Wie bei der Elektrolyse und Thermolyse muss auch bei der Photolyse wieder der Umstand hervorgehoben werden, dass alle durch das Licht zersetzbaren Substanzen zu der Classe der Sauerstoffverbindungen gehören, falls wir nämlich, der ältern Lehre der Chemie folgend, das Chlor, Brom und Jod für oxydirte Substanzen ansehen.

Bei den Verbindungen, welche für alle Chemiker sauerstoffhaltige Materien sind und unter dem Einflusse des Lichtes gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln, sehen wir abermals, dass sie ozonisirten Sauerstoff enthalten, wie z. B. Gold-, Silber-, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd u. s. w.

Mir vorbehaltend, später die Ergebnisse von Versuchen mitzutheilen, mit welchen ich eben beschäftigt bin in der Absicht, die Wirkungen des Lichts auf alle Verbindungen, die nach meiner Ansicht $\overset{\circ}{\text{O}}$ enthalten, zu ermitteln, will

ich einstweilen nur so viel sagen, dass aller Grund vorhanden ist, die Zahl derartiger, durch Licht zersetzbarer sauerstoffhaltiger Materien für grösser zu halten, als man sie bis jetzt genommen hat, und es mir sehr wahrscheinlich geworden, dass in der Regel das Licht aus derselben Verbindung O entwickelt, aus welcher die Wärme diese Materie frei macht. Es bedarf jedoch kaum ausdrücklicher Erwähnung, dass die durch Licht bewirkte Zersetzung viel langsamer, als die durch Wärme verursachte, vor sich geht.

Meine Ansicht über die nächste Ursache der reinen Photolyse ist, wie man sieht, ganz übereinstimmend mit derjenigen, nach welcher ich mir die Elektrolyse und Thermolyse erkläre. Ich nehme nämlich an, dass, wie die Elektrizität und Wärme, so auch das Licht entgegengesetzte Wirkungen hervorzubringen vermöge: ozonisirende und desozonisirende, welche gedoppelte Wirksamkeit wir sogar bei gewichtigen Materien antreffen, wie z. B. am Gold, Platin, Silber und Quecksilber, welche Metalle das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ in O verwandeln, aber auch O bestimmen, Oxydationen ähnlich denen des $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu veranlassen.

Wie wenig wir auch dermalen noch diese Doppelwirksamkeit eines und ebendesselben Agens begreifen, so dürfen wir, wie schon bemerkt, doch für sicher halten, dass dieselbe keine Zufälligkeit sei und beide Thätigkeiten in einem solchen innigen Zusammenhange stehen, dass die eine ohne die andere gar nicht vorhanden sein könnte.

Dass das Licht einen merklich starken Einfluss auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt und diesen befähigt, Oxydationswirkungen hervorzubringen ähnlich denjenigen, welche das $\overset{\circ}{\text{O}}$ bewerkstelligt, ist jetzt bekannt genug. Mit Bezug auf chemisches Verhalten ist daher der beleuchtete Sauerstoff dem durch Elektrizität ozonisirten ähnlich, wenn auch an Wirksamkeit untergeordnet.

Wenn aber das Licht eine solche Wirkung hervorbringt, so lässt sich aus den oben angeführten Gründen vermuthen, dass es unter gegebenen Umständen auch das

Entgegengesetzte bewerkstelligen, d. h. $\overset{\circ}{O}$ in O überführen könne. Ob das freie $\overset{\circ}{O}$ durch blossen Lichteinfluss in O verwandelt werde, darüber haben mir meine Versuche noch keine vollkommen genügende Gewissheit gewährt; einige Ergebnisse scheinen jedoch der Vermuthung Raum zu geben, dass das Licht allerdings, wenn auch sehr langsam, diese Zustandsveränderung bewerkstellige.

Ich habe bereits erwähnt, dass z. B. das Gold- und Silberoxyd als $Au\overset{\circ}{O}_3$ und $Ag\overset{\circ}{O}$ angesehen werden dürften, insofern sie eine Reihe Oxydationswirkungen verursachen gleich denen, welche das freie $\overset{\circ}{O}$ hervorbringt.

Da wir nun, wie oben bemerkt, kein Gold- oder Silberoxyd kennen, in welchem der Sauerstoff anders, als im ozonisirten Zustande, existirt, so dürfen wir auch annehmen, dass gewöhnlicher Sauerstoff als solcher mit diesen Metallen gar keine Verbindung eingehen kann und folglich diese Oxyde zersetzt werden müssten, wenn das $\overset{\circ}{O}$ derselben durch irgend eine Ursache in O übergeführt würde.

Besitzt nun auch das Licht wie die Wärme das Vermögen, $\overset{\circ}{O}$ zu desozonisiren, so müssen besagte Oxyde Photolyten sein, d. h. unter dem Einflusse des Lichtes wie unter demjenigen der Wärme in Metall und O zerfallen. Es würde somit die Photolyse dieser Verbindungen wie die Thermolyse derselben oder die Elektrolyse des Wassers auf einer Zustandsveränderung des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs beruhen; nur wäre die in den beiden ersten Fällen bewirkte Allotropie die entgegengesetzte von derjenigen, welche in dem letztern Falle stattfände, da in jenen $\overset{\circ}{O}$ in O und in diesem O in $\overset{\circ}{O}$ übergeführt würde.

Wie bei der Elektrolyse häufig secundäre Erzeugnisse entstehen in Folge der chemischen Einwirkung der ausgeschiedenen Jone auf die elektrolytische Materie selbst, so auch bisweilen bei der Photolyse.

Bei der Elektrolyse des Wassers, des muriumsauren Kalis (Chlorkaliums) u. s. w. entsteht an der positiven Elektrode Wasserstoffsperoxyd, Muriumsperoxyd (Chlor) u. s. w., bei der Photolyse des muriumsauren Silberoxydes

(Chlorsilbers) ebenfalls Muriumsperoxyd; denn es wird unter diesen Umständen der aus dem Oxyd durch das Licht abgetrennte Sauerstoff nicht frei, sondern tritt mit der Muriumsäure, welche an das zersetzte Oxyd gebunden war, zu Chlor zusammen. — Von Photolysen gemischter Art, d. h. von solchen Zersetzungen, welche durch die gemeinschaftliche Wirksamkeit des Lichtes und einer gewichtigen Substanz bewerkstelligt werden, giebt es mehrere, und ein schlagendes Beispiel liefert uns das Verhalten des Muriumsperoxydes zum Wasser. So lange beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur in der Dunkelheit sich befinden, wirken sie nicht auf einander ein, thun dies aber wohl unter Lichteinfluss, wobei O sich entbindet und Muriumsäurehydrat gebildet wird.

Nach meinem Dafürhalten bewirkt der desozonisirende Einfluss des Lichtes auf das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des Muriumsperoxydes in Verbindung mit der grossen Neigung des Wassers, mit Muriumsäure ein Hydrat zu bilden, die Umwandlung von $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O, d. h. die Zersetzung des Muriumsperoxydes.

Wenn ich in Vorstehendem versucht habe, es wahrscheinlich zu machen, dass die nächste Ursache der Elektrolyse, Thermolyse und Photolyse in allotropischen Modificationen liege, welche der eine oder andere Bestandtheil der zerlegten Verbindung unter dem Einflusse der Elektrizität, Wärme und des Lichtes erleide, dass also eine elektrolytische, thermolytische und photolytische Verbindung diejenige sei, deren einer Bestandtheil wenigstens durch das eine oder das andere der genannten Agentien allotropisirt werden kann, so muss ich natürlich bei einer solchen Ansicht vermuthen, dass auch die Verbindungen von Elementarstoffen, welche durch die Vermittelung der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes zu Stande gebracht werden, auf Allotropien beruhen möchten und ich erlaube mir nun, diese Vermuthung etwas einlässlicher zu entwickeln.

1. *Elektrosynthese.* Darunter soll jede chemische Verbindung verstanden sein, welche unter dem Einflusse der

elektrischen Entladung zwischen einfachen Körpern geschlossen wird.

Vorerst sei bemerkt, dass in den meisten, wo nicht in allen Fällen von Elektrosynthesen der Sauerstoff der eine Bestandtheil ist, welcher in die Verbindung eingeht, ein Umstand, der nach meinem Dafürhalten alle Beachtung verdient. Wenn die Erfahrung lehrt, dass kein einziger Elementarstoff fähig ist, mit gewöhnlichem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung einzugehen und ausser Zweifel steht, dass der durch die elektrische Entladung ozonisirte Sauerstoff mit der Mehrzahl der einfachen Körper, z. B. selbst mit Silber schon in der Kälte sich vereinigt, ja unter gegebenen Umständen sogar das chemisch indifferenteste aller Elemente, den Stickstoff, zu Salpetersäure oxydirt, so scheint es mir so gut als gewiss zu sein, dass die nächste Ursache der Oxydationen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einflusse bewerkstelligt, in einer Ueberführung von O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ liege.

In dieser Beziehung scheint mir der Cavendish'sche Versuch hinsichtlich der Salpetersäurebildung aus N und O mittelst des elektrischen Funkens höchst lehrreich zu sein. —

Gewöhnliches Sauerstoff- und Stickgas, wie lange man sie auch bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, selbst in Berührung mit den kräftigsten Salzbasen zusammen sein lässt, werden sich nie chemisch verbinden, während der elektrische Funken dieselben bei Anwesenheit von Wasser oder einer alkalischen Basis zu Salpetersäure vereinigt.

Es wäre nun möglich, dass die elektrische Entladung diese Wirkung hervorbrächte, indem sie sowohl auf N als O irgendwie verändernd einwirkte; es lässt sich aber, glaube ich, genügend beweisen, dass die besagte Säurebildung einzig und allein durch den allotropisirenden Einfluss bestimmt wird, welchen der Funken auf $\overset{\circ}{\text{O}}$ ausübt, d. h. dadurch, dass mittelst des Funkens O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ übergeführt wird.

Nach meinen Versuchen bildet sich ein Nitrat, z. B.

salpetersaurer Kalk, wenn ein Gemenge von $\overset{\circ}{\text{O}}$ und N mit einer alkalischen Lösung, z. B. mit Kalkwasser geschüttelt wird, wobei $\overset{\circ}{\text{O}}$ verschwindet.

Diese Thatsache beweist, dass $\overset{\circ}{\text{O}}$ mit N ohne Mithülfe der Elektrizität zu NO_2 zusammentreten kann und da der elektrische Funken O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überführt, so reicht diese Einwirkung desselben auf O hin, um daraus die im Cavendish'schen Versuche stattfindende Salpetersäurebildung genügend zu erklären. Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft sich bildende sogenannte phosphatische Säure nachweisbare Mengen von Salpetersäure enthalte, und da unter diesen Umständen ozonisirter Sauerstoff auftritt, so stehe ich nicht an, die Bildung dieser Salpetersäure der durch $\overset{\circ}{\text{O}}$ bewerkstelligten Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs zuzuschreiben. Die von Davy zuerst ermittelte Thatsache, dass sich bei der Elektrolyse von Wasser, welches einigen Stickstoff gelöst enthält, Salpetersäure an der positiven Elektrode bildet, ist, wie ich glaube, ein weiterer Beweis der Richtigkeit meiner Annahme, dass beim Zusammentreffen von $\overset{\circ}{\text{O}}$, N, HO oder einer kräftigen Salzbasis NO_2 entstehe.

Im Cavendish'schen Versuch ist es der elektrische Funken, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft der vorletztgenannte Körper und bei dem Davy'schen Versuch der volta'sche Strom, welcher O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überführt und damit mittelbar auch die Salpetersäurebildung bewerkstelligt.

Nach meinen Erfahrungen vermag der ozonisirte Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten metallischen Substanzen und so namentlich auch mit dem Arsen sich zu verbinden.

Lässt man auf dünne, mit Hülfe der Marsh'schen Methode auf Porcellan gebrachte Flecken dieses Metalles innerhalb der atmosphärischen Luft oder reinen Sauerstoffgases elektrische Funken schlagen, so verschwindet das Arsen ziemlich rasch unter Bildung von Arsensäure, wäh-

rend, wie wohl bekannt, diese Oxydation in nicht elektrisirtem Sauerstoffgas unterbleibt. Es waltet für mich daher kein Zweifel, dass auch diese Elektrosynthese zunächst dadurch bewerkstelligt wird, dass der elektrische Funken O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ verwandelt.

Eben so erkläre ich mir alle die übrigen oxydirenden Wirkungen, welche der reine gewöhnliche Sauerstoff oder die atmosphärische Luft unter dem Einflusse elektrischer Funken hervorbringt: die Verwandlung des Bleies oder Bleioxyds in Superoxyd, die Ausscheidung von Jod aus Jodmetallen, die Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe u. s. w.

Was die vermittelt eines elektrischen Funkens bewerkstelligte Verbindung des Sauerstoffes mit dem Wasserstoffe betrifft, so wird dieselbe von den Chemikern nur als eine mittelbare Wirkung der Elektrizität angesehen, d. h. als eine Thermosynthese betrachtet. Es mag dem so sein, allein möglicher Weise könnte diese Wasserbildung doch im Zusammenhang stehen mit der Ozonisation des Sauerstoffes, unmittelbar herbeigeführt durch die elektrische Entladung.

Jedenfalls scheint mir gewiss zu sein, dass die meisten Oxydationen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einfluss verursacht, von der Ozonisation dieses Körpers zunächst bedingt werden.

2. *Thermosynthese.* Darunter soll jede chemische Verbindung verstanden sein, welche elementare Stoffe unter dem Einflusse der Wärme mit einander eingehen.

Dass die Wärme häufig chemische Verbindungen dadurch einleitet, dass jenes Agens die Cohäsion der Stoffe vermindert oder aufhebt, kann wohl nicht bezweifelt werden; eben so gewiss ist es aber auch, dass in einer grossen Anzahl von Fällen die Wärme noch auf eine andere Weise wirkt, da nämlich, wo die schon flüssigen oder luftigen Elemente noch erhitzt werden müssen, damit sie die Fähigkeit zur chemischen Verbindung erlangen. Wasserstoff und Sauerstoff, obgleich gasförmig, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Wasser, eben so

wenig das Quecksilber und Schwefel von 110° zu Zinnober, obwohl der Schwefel bei dieser Temperatur am dünnflüssigsten erscheint. Die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt erst bei der Rothgluth und diejenige des Quecksilbers mit dem Schwefel bei einem Hitzegrade, wobei der letztgenannte Körper zäh ist.

Wie in den angeführten und noch vielen andern Fällen die chemische Verbindung durch die Wärme bestimmt wird, darüber wissen wir durchaus nichts. Gemäss der gewöhnlichen Annahme, nach welcher die Gasförmigkeit der Stoffe deren Affinität entgegen wirkt, sollte man erwarten, dass die Erhitzung die chemische Verbindung der Wasserelemente eher erschwere, als begünstige.

Bei der Dunkelheit, in welche die angedeutete Wirkungsweise der Wärme noch gehüllt ist, sei es mir gestattet, einige Ansichten über die nächste Ursache derjenigen Thermosynthesen zu äussern, welche in einer directen Oxydation bestehen.

Als Ausgangspunkt dieser Erörterung wähle ich den durch seine Oxydationsverhältnisse so höchst merkwürdigen Phosphor, weil ich geneigt bin, zu vermuthen, dass dessen Thermosynthese mit dem Sauerstoff das Vorbild der directen, mittelst Wärme bewerkstelligten Oxydation aller übrigen Stoffe sei.

Dieser Körper oxydirt sich nach meinen Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur in stagnirendem Sauerstoff nicht im Mindesten, fängt aber an dies zu thun bei 24° und wie dies schon anderwärts angegeben worden, beginnt eben bei dieser Temperatur die Ozonisation des Sauerstoffes, welche immer lebhafter wird, je höher der Erwärmungsgrad geht, wie auch damit die Schnelligkeit der Oxydation des Phosphors wächst. Bei 60° , und je nach Umständen noch merklich unter dieser Temperatur tritt die rasche Verbrennung ein.

Wir können wohl kaum mehr daran zweifeln, dass die langsame Verbrennung des Phosphors in Sauerstoffgas von der Ozonisation des letztgenannten Körpers bedingt ist und diese Zustandsveränderung unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors selbst und der Wärme zu Stande

kommt, oder, was dasselbe besagen will, dass diese Verbrennung durch ozonisirten und nicht gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt wird.

Wenn nun bei 60° der Phosphor rasch in gewöhnlichem Sauerstoffgas sich oxydirt, wenn die Erfahrung lehrt, dass jener Körper in reichlich mit ozonisirtem Sauerstoff beladenen Gasgemengen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich entflammen kann, und es Thatsache ist, dass der Phosphor um so rascher O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ überführt, je mehr sich seine Temperatur derjenigen von 60° nähert, sollte hieraus nicht sehr wahrscheinlich werden, dass die bei diesem Wärmegrad erfolgende rasche Verbrennung des Phosphors in gewöhnlichem Sauerstoffgas zunächst veranlasst werde in Folge der raschen Ozonisation, welche dieses Gas unter dem gedoppelten Einfluss des Phosphors und der Wärme erleidet, dass also der raschen Verbrennung dieses Körpers die Ozonisation vorausgehe, d. h. die rasche Oxydation des Phosphors eben so gut als die langsame durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt werde?

Nach meinen Untersuchungen ist der amorphe Phosphor als solcher durchaus unfähig, bei irgend einer Temperatur den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, bekanntlich zeigt jene Substanz aber auch nicht die Erscheinung der langsamen Verbrennung und findet die rasche Oxydation derselben keineswegs schon bei 60° statt, sondern tritt erst bei einer Temperatur ein, bei welcher sie in ihren gewöhnlichen Zustand übergeht, so dass also nie der amorphe, sondern immer der gewöhnliche Phosphor verbrennt.

Dieses so auffallende Verhalten des Schrötterschen Phosphors scheint mir in Bezug auf die vorliegende Frage von eigenthümlicher Bedeutung zu sein und ebenfalls zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass die nächste Ursache der Thermosynthese des Phosphors und Sauerstoffs in einer gemeinschaftlich von jenem Körper und der Wärme auf das gewöhnliche Sauerstoffgas hervorgebrachten ozonisirenden Wirkung liege.

Zu den vielen chemischen Aehnlichkeiten, welche

zwischen Phosphor und Arsen bestehen, gehört auch die, dass letzterer Körper die Erscheinung der langsamen Verbrennung zeigt, freilich erst bei einer Temperatur, bei welcher dessen Verdampfung beginnt, nämlich bei 180 bis 200°, während die langsame Verbrennung des Phosphors schon bei einem viel niedrigern Wärmegrad eintritt.

Geht nun, wie wir glauben annehmen zu dürfen, der langsamen Verbrennung des letzterwähnten Körpers die Ozonisation des Sauerstoffes voraus und wird der Phosphor nur durch $\overset{\circ}{O}$ oxydirt, so scheint mir die Vermuthung nicht eine allzugewagte zu sein, dass auch die langsame Verbrennung des Arsens, welche derjenigen des Phosphors bis zur Verwechslung ähnlich ist, durch $\overset{\circ}{O}$ bewerkstelligt werde und somit die nächste Ursache der Thermosynthese des Arsens und Sauerstoffes ebenfalls in dem ozonisirenden Einflusse liege, den das Metall und die Wärme auf O ausübt.

Versteht sich von selbst, dass man sich auch die rasche Verbrennung des Arsens in gewöhnlichem Sauerstoffgas wie diejenige des Phosphors zu deuten hätte.

Wie wohl bekannt, besitzt der Dampf des gewöhnlichen Aethers die Eigenschaft, bei einer Temperatur von 140° die langsame Verbrennung zu erleiden und meine Versuche haben dargethan, dass auch hierbei O in $\overset{\circ}{O}$ übergeführt wird, wie aus den eminent oxydirenden Wirkungen erhellt, welche der in langsamer Verbrennung begriffene Aetherdampf hervorbringt. Feuchtes Jodkaliumstärkepapier wird darin augenblicklich, wie in ozonisirtem Sauerstoffgas, aufs Tiefste gebläut, Schwefelblei rasch zu Sulfat oxydirt, mit Indigo gefärbte Leinwand gebleicht, durch schweflige Säure gebleichte Blumen wieder gefärbt u. s. w. Und wie ich des ferneren gezeigt, finden sich noch merkliche Mengen ozonisirten Sauerstoffes in den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers vor. Ja selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur übt der Aether einen, wenn auch schwachen, doch noch merklichen ozonisirenden Einfluss auf O aus, was von mir anderwärts mitgetheilt worden.

Es ist mir daher wahrscheinlich, dass die langsame Verbrennung des Aethers gerade so, wie diejenige des Phosphors zu Stande komme.

Stibmethyl, Stibäthyl, Kakodyl und ähnliche Verbindungen entflammen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, zeigen also, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, einen noch viel höhern Grad von Oxydirbarkeit, als der Phosphor selbst; meine mit Herrn Löwig angestellten Versuche haben aber auch dargethan, dass Stibmethyl u. s. w. O in $\overset{0}{O}$ überführen, wie dies die Thatsache beweist, dass die Indigolösung mit grosser Energie zerstört wird, wenn man sie mit Stibmethyl u. s. w. und gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zusammenschüttelt. Die genannten Verbindungen verhalten sich daher in dieser Beziehung gerade so wie der gewöhnliche Phosphor, von welchem meine Versuche gezeigt haben, dass er die Indigolösung beim Schütteln mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft rasch zerstört und dies in Folge des von ihm auf O ausgeübten ozonisirenden Einflusses thut. Stibmethyl, Stibäthyl u. s. w. unterscheiden sich vom Phosphor nur dadurch, dass die Wirksamkeit der erstern diejenige des letztern noch übertrifft.

Die angeführten Thatsachen machen mich deshalb geneigt, zu vermuthen, dass die nächste Ursache der ausserordentlichen Oxydirbarkeit des Stibmethyls, Kakodyls u. s. w. in dem ausgezeichneten Ozonisationsvermögen liege, welches diese Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzen.

Es wäre nach meinem Dafürhalten sehr interessant, das Verhalten zu ermitteln, welches die eben erwähnten Substanzen bei möglichst niedern Temperaturgraden gegen das gewöhnliche Sauerstoffgas zeigen; denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselben z. B. schon bei 60—80° unter Null die Erscheinung der langsamen Verbrennung und der damit zusammenhängenden Ozonisation des Sauer-

stoffes in ähnlicher Weise verursachen, wie dies der Phosphor erst bei 24° über Null thut.

Die Thatsache, dass bei der raschen Verbrennung des Wasserstoffs in gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft deutliche Spuren ozonisirten Sauerstoffgases sich nachweisen lassen, deutet, wie ich glaube, darauf hin, dass der Sauerstoff unmittelbar vor seiner Verbindung mit Wasserstoff im ozonisirten Zustande sich befindet. Lässt man z. B. Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft so verbrennen, dass eine mehrere Zoll lange Flamme entsteht und führt man durch die äusserste Spitze derselben einen stark mit Wasser benetzten (zum Behufe des Schutzes vor Verbrennung) Streifen Jodkaliumstärkepapier, so wird letzteres stark blau gefärbt und ich habe früher schon nachgewiesen, dass darin bei angemessener Versuchsweise noch andere dem ozonisirten Sauerstoff zukommende Oxydationswirkungen hervorgebracht werden, wie z. B. die Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe, die Zerstörung der Indigotinctur u. s. w.

Wenn es aber auch nur von einer einzigen oxydirbaren Materie mit Sicherheit sich erweisen liesse, dass sie im Verein mit der Wärme ozonisirend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirkte und dadurch ihre Oxydation eingeleitet würde, was nach meiner Meinung vom Phosphor behauptet werden kann, so gäbe diese Thatsache der Vermuthung Raum, dass auch noch anderen, vielleicht allen oxydirbaren Substanzen dieses Vermögen zukomme und bei jeder sogenannten directen, unter dem Einflusse der Wärme bewerkstelligten Oxydation das Gleiche geschähe, was bei derjenigen des Phosphors stattfindet.

3. *Photosynthese.* Darunter verstehe ich chemische Verbindungen, welche durch den Einfluss des Lichtes bewirkt werden.

Mir ist keine einzige directe Verbindung von Elementarstoffen bekannt, die durch die Vermittelung des Lichtes zu Stande gebracht würde; denn die Photosynthese des Wasserstoffs und Chlors kann ich, bei meiner Ansicht über die Natur des letzterwähnten Körpers nicht für einen solchen Fall ansehen.

Ob unter dem Einflusse des Lichtes die leicht oxydirbaren metallischen Stoffe sich in Sauerstoffgas allmählich oxydiren, ist meines Wissens noch nicht näher untersucht worden. Was das Arsen betrifft, so sah ich dünne, mit Hülfe der Marsh'schen Methode auf Porcellanscherben angebrachte Flecken dieses Metalles in stark beleuchtetem Sauerstoff nach und nach verschwinden, während ich nicht bemerken konnte, dass unter sonst gleichen Umständen aber im Dunkeln gehaltene Flecken derselben Art eine ähnliche Veränderung erlitten hätten. Ich möchte jedoch aus dieser vereinzelt Thatsache noch keine bestimmte Folgerung ziehen. Anders verhalten sich viele zusammengesetzten Materien oxydirbarer Natur, wie z. B. manche Schwefelverbindungen HS, SO₂, SPb, S₃As, Camphenöle, Aether, Indigoblau, Guajak u. s. w.

Bekannt ist, dass Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas im Sonnenlichte rascher als in der Dunkelheit in Schwefel und Wasser sich umsetzen. Aehnlich verhalten sich Gemenge von Selen-, Arsen- und Antimonwasserstoff mit Sauerstoffgas.

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass mit Schwefelblei oder Schwefelarsen gefärbtes Papier, dem Sonnenlicht und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ausgesetzt, sich ziemlich rasch bleicht, wobei das Schwefelblei zu Sulfat, das Schwefelarsen zu arseniger Säure und Schwefelsäure oxydirt wird. Wässrige schweflichte Säure in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oxydirt sich im Sonnenlichte etwas rascher zu Schwefelsäure, als sie dies in der Dunkelheit thut. Durch Indigolösung gebläutes Wasser mit beleuchtetem Sauerstoffgas geschüttelt, wird allmählich gebleicht, was auf einer Oxydation des Indigoblaues zu Isatin beruht, während unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit eine solche Wirkung nicht hervorgebracht wird, wenigstens nicht in bemerklichem Grade. Frisch bereitete und stark verdünnte Guajakinctur in starkem Sonnenlicht mit gewöhnlichem Sauerstoffgas geschüttelt, bläut sich merklich, was in der Dunkelheit nicht geschieht.

Meine Versuche haben ferner dargethan, dass unter dem Einflusse des Lichtes die Camphenöle, Aether u. s. w. ungleich schneller Sauerstoff aufnehmen, als dies in der Dunkelheit erfolgt, dass der aufgenommene Sauerstoff ozonisiert und anfänglich als solcher im Terpentinöl u. s. w. vorhanden ist, wie aus der Thatsache erhellt, dass er auf andere oxydirbaren Materien, selbst auf Silber z. B. übertragen werden kann.

Die erwähnten Oxydationswirkungen gleichen vollkommen denen, welche der freie ozonisierte Sauerstoff auch bei vollkommenster Abwesenheit des Lichtes hervorbringt und unterscheiden sich von letztern nur durch die grössere Langsamkeit, mit der sie bewerkstelligt werden.

Diese Thatsachen beweisen, dass das Licht auf das gewöhnliche Sauerstoffgas chemisch erregend, d. h. ähnlich einwirkt, wie dies die Elektricität und die Wärme thut, und geben der Vermuthung Raum, dass der wirklichen Oxydation der vorher erwähnten Materien die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffgases vorausgehe.

Diese Vermuthung scheint mir durch das so merkwürdige Vermögen der Camphenöle und des Aethers, unter dem Einflusse des Lichtes eine merklich grosse Menge Sauerstoffes in sich anhäufen zu lassen und demselben die oxydirenden Eigenschaften des freien ozonisierten Sauerstoffes zu ertheilen, zur Gewissheit erhoben zu werden. In der Dunkelheit findet nach meinen Versuchen die Aufnahme und die damit so innig zusammenhängende Ozonisation des Sauerstoffes höchst langsam statt; eine solche erfolgt jedoch, was zu beweisen scheint, dass das Terpentinöl, Aether u. s. w. wie der Phosphor auch in der Dunkelheit einen ozonisirenden Einfluss auf gewöhnliches Sauerstoffgas ausüben; kommt zu diesem Einfluss noch derjenige des Lichtes, so tritt besagte Wirkung ungleich schneller ein. Hieraus dürfte wahrscheinlich werden, dass letztere das Produkt zweier Factoren ist, des Terpentinöles u. s. w. selbst und des Lichtes in ähnlicher Weise, in der die oxydirbaren Materien im Verein mit der Wärme den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermögen, wie wir

dies weiter oben bei der Besprechung der Thermosynthese des Phosphors und Sauerstoffs zu zeigen gesucht haben.

Dieser Ansicht gemäss würde also das Terpentinöl u. s. w. und das Licht erst eine Ozonisation des Sauerstoffes veranlassen und erfolgten die eigentlichen Oxydationswirkungen erst nach stattgefundenener Zustandsveränderung dieses Elements.

Bei grosser Kälte und starker Beleuchtung habe ich Terpentinöl so stark ozonisirt, dass das darin angehäuften O im Stande war, $2\frac{1}{4}$ Mal so viel Indigolösung zu zerstören, als dies ein gleiches Gewicht des besten käuflichen Chlorkalkes zu thun vermochte. Liess ich ein so beschaffenes Oel abgeschlossen von der atmosphärischen Luft sechs Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hatte es schon die Hälfte seiner indigozerstörenden Kraft, d. h. seines ozonisirten Sauerstoffes verloren, welcher letztere offenbar zur Bildung von Colophonium, Ameisensäure u. s. w. verwendet wurde. Versteht sich von selbst, dass bei erhöhter Temperatur die Bleichkraft des ozonisirten Oeles viel rascher abnahm. — Die Bläuung der frischen Guajak tinktur beruht, wie ich dies anderwärts darzuthun versucht habe, auf der Verbindung des ozonisirten Sauerstoffes mit dem Harz, einer Verbindung, derjenigen ähnlich, welche das Jod mit der Stärke eingeht. Die Richtigkeit dieser Annahme erhellt aus der einfachen Thatsache, dass die frische Guajaklösung durch ozonisirten Sauerstoff gebläut, durch alle Substanzen, welche letzteren aufnehmen, wieder entfärbt werden kann.

Der Sauerstoff befindet sich somit im blauen Harze ganz in dem gleichen Zustand, worin dieser Elementarkörper im ozonisirten Terpentinöl, Aether u. s. w. existirt. Und wie das mit diesen Flüssigkeiten vergesellschaftete O nach und nach auf deren constituirende Bestandtheile oxydirend einwirkt und die Zusammensetzung derselben verändert, so auch der an das Guajak gebundene ozonisirte Sauerstoff auf das Harz, woher es kommt, dass die durch O gebläute Guajak tinktur von selbst sich wieder entfärbt und durch hinreichend oft wiederholte Ozonisa-

tionen das Vermögen einbüsst, sich weiter bläuen zu lassen.

Da gewöhnliches Sauerstoffgas in der Dunkelheit die Guajaktinctur nicht färbt, diese Wirkung aber im kräftigen Sonnenlichte hervorbringt (freilich nur in einem schwachen Grade), so dürfen wir wohl schliessen, dass unter den letzterwähnten Umständen O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ übergeführt werde und dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ als solches erst eine lockere Verbindung mit dem Harze eingehe, dann aber sofort beginne, eigentliche Oxydationswirkungen auf das Guajak hervorzubringen.

Ich kann nicht umhin, hier noch die Thatsache in Erinnerung zu bringen, dass eine grosse Zahl oxydirbarer Materien unorganischer und organischer Art unter dem Einflusse des Lichtes in einem ziemlich ausgezeichneten Grade das Vermögen erlangen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu einer oxydirenden Wirksamkeit zu bestimmen, ähnlich derjenigen, welche dem ozonisirten Sauerstoff zukommt.

Wie schon erwähnt, vermag zwar das beleuchtete Sauerstoffgas schon für sich allein das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxydiren, fügt man aber dem Sauerstoff schweflichte Säure zu, so bringt er nach meinen Versuchen ungleich rascher diese oxydirende Wirkung auf den Farbstoff hervor, woraus erhellt, dass das Licht im Verein mit SO_2 einen stark erregenden oder ozonisirenden Einfluss auf O ausübt und eben dieser Einfluss die nächste Ursache der erwähnten Oxydation des Indigos ist. Wie die schweflichte Säure, verhalten sich deren lösliche Salze, wie auch viele organische Materien, z. B. Terpentinöl, Aether, Weinsäure u. s. w.

Die angeführten Thatsachen machen mich daher geneigt zu vermuthen, dass die nächste Ursache der unter dem Einflusse des Lichtes mit Hülfe des gewöhnlichen Sauerstoffes bewerkstelligten Oxydationen in einer allotropischen Modification dieses O liege.

Aus der voranstehenden Arbeit erhellt überhaupt, dass ich den nächsten Grund der Elektrolyse, Thermolyse, Photolyse, Elektrosynthese, Thermosynthese und Photosynthese

in der Fähigkeit der Elementarkörper und namentlich des Sauerstoffes suche, unter dem Einfluss der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes allotropisirt zu werden. Ich bin jedoch weit entfernt, die dargelegten Ansichten für etwas Anderes anzusehen, als für Das, was sie sind, für einen Versuch nämlich, bekannte Erscheinungsgebiete unter einen neuen Gesichtspunkt zu stellen.

Welchen Werth nun auch diese meine Arbeit haben mag, das Verdienst der Eigenthümlichkeit wenigstens dürfte ihr nicht abzusprechen sein; und eine neue Betrachtungsweise bekannter Thatsachen nützt der Wissenschaft häufig mehr, als sie ihr schadet, weil sie zu weiteren Forschungen dessen anzuregen pflegt, was man genau zu kennen glaubt.

Hat der in diesem Aufsatz entwickelte Hauptgedanke nur einigen Grund, d. h. beruhen gewisse chemische Verbindungen und Trennungen zunächst auf allotropischen Modificationen der dabei beteiligten Elementarstoffe, so ist er, denke ich, des Aussprechens werth gewesen und sieht man leicht ein, dass manche jetzt herrschenden Vorstellungen über chemische Affinität u. s. w. dadurch eine wesentliche Veränderung erleiden müssten.

X.

Ueber das Verhalten von schwächeren Säuren zum chromsauren Kali.

Von

E. Schweizer.

Vermischt man Behufs der Darstellung von einfach chromsaurem Kali die Lösungen gleicher Atome doppelt chromsauren und einfach kohlen-sauren Kalis, so entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig Kohlensäure und die Flüssigkeit bleibt röthlichgelb gefärbt; erst beim