

Ueber
den Unterschied zwischen activem und gewöhn-
lichem Sauerstoffe;

von

R. Clausius.

(Vorgetragen in der naturf. Gesellschaft am 19. Oct. 1863.)

In einer im März 1858 mitgetheilten Abhandlung „über die Natur des Ozon“¹⁾ habe ich von dieser Modification des Sauerstoffes eine Erklärung gegeben, welche mit meinen kurz vorher veröffentlichten Ansichten über den innern Zustand der Körper, insbesondere der Gase im Zusammenhange stand. Damals waren unsere Kenntnisse vom activen Sauerstoffe noch viel geringer, als jetzt. Der Gegensatz zwischen Ozon und Antozon war noch nicht entdeckt. Man wusste nur, dass der Sauerstoff durch verschiedene Processe in einen erregten Zustand gebracht werden kann, in welchem er stärker oxydirend wirkt, als gewöhnlicher Sauerstoff, und diesen so veränderten Sauerstoff nannte man Ozon. Neben der oxydirenden Wirkung war eben damals von Schönbein zum ersten Male auch eine desoxydirende Wirkung beobachtet, nämlich die Desoxydation von Bleisuperoxyd, und die

¹⁾ Poggendorff's Annalen Bd. CIII, S. 644; Arch. des sciences phys. et nat. Sér. II, T. II, p. 150; Philosophical Magazine, Ser. IV, Vol. XVI, p. 45.

Veröffentlichung dieser Beobachtung¹⁾ war es, welche mir zur Mittheilung meiner Ansichten über das Ozon Veranlassung gab.

Seitdem sind viele und wichtige experimentelle Untersuchungen über den activen Sauerstoff gemacht. Schönbein selbst hat seine Epoche machende Entdeckung des Ozon durch den Nachweis des Unterschiedes zwischen Ozon und Antozon vervollständigt. Unter den andern Arbeiten muss ich vorzugsweise die höchst interessante Schrift von G. Meissner „Untersuchungen über den Sauerstoff“ hervorheben, ferner die fortgesetzten Untersuchungen von Andrews und Tait²⁾, und die schönen von von Babo³⁾ und Soret⁴⁾ angestellten Beobachtungen.

Die Resultate dieser neuern Untersuchungen haben den Haupttheil meiner Erklärung in auffälliger Weise bestätigt; in zwei Punkten aber, welche von nur untergeordneter Bedeutung sind, stimmen sie nicht ganz mit derselben überein. Diese Abweichungen können vielleicht bei manchen Lesern Bedenken gegen die Richtigkeit meiner Erklärung erregen, da es nicht immer leicht ist, das Wesentliche einer Erklärung vom Unwesentlichen zu unterscheiden, und diese Unterscheidung im vorliegenden Falle noch dadurch erschwert wird, dass ich selbst in meiner ersten Darstellung auf einen unwesentlichen Punkt ein grösseres

¹⁾ Philosophical Magazine. Januarheft 1858. S. 24.

²⁾ Philosophical Transactions of the Royal Soc. of London for 1860, p. 113.

³⁾ Berichte der naturf. Gesellschaft zu Freiburg i. Br. Bd. III. Heft I.

⁴⁾ Comptes rendus T. LVII. p. 604 (October 1863.)

Gewicht gelegt habe, als nöthig war. Ich halte es daher für zweckmässig, noch einmal auf den Gegenstand zurückzukommen, um mich darüber auszusprechen, bis wie weit ich meine Erklärung auch jetzt noch für richtig halte, und in welchen Puncten dagegen, meiner Ansicht nach, durch die neuern Untersuchungen kleine Aenderungen nothwendig geworden sind.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen,“¹⁾ habe ich den Schluss gezogen, dass im gewöhnlichen Sauerstoffe die Atome nicht ganz vereinzelt, sondern je zwei zu Molecülen verbunden sind, ein Schluss, welcher auch mit den von Gerhardt über die Constitution der Gasmolecüle geäusserten Ansichten übereinstimmt, nur dass Gerhardt sich gerade über den Sauerstoff weniger bestimmt ausgesprochen hat, als ich, indem er nur sagt:²⁾ „Das freie Sauerstoffatom ist aus mehreren (wenigstens zwei) Atomen zusammengesetzt.“ Auf diesem früher von mir gezogenen Schlusse fussend, gab ich von dem in gewöhnlichem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoffe, welchen man damals ohne Unterschied Ozon nannte, die Erklärung, dass er aus einzelnen, also nicht paarweisen zu Molecülen verbundenen Atomen bestehe, welche sich unter den gewöhnlichen Molecülen zerstreut befinden.

Indem ich diese Erklärung mit den damals bekannten Thatsachen verglich, und dazu zunächst die

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. C, S. 353.

²⁾ Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, in deutscher Uebersetzung herausgegeben von Wagner, Bd. IV, S. 612.

wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon betrachtete, fand ich Gelegenheit, auch auf den Zustand der beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle enthaltenen Atome näher einzugehen, und meine Ansicht darüber zu äussern. Ich sagte nämlich, dass man sich den Process, welcher stattfindet, wenn durch Berührung von atmosphärischer Luft mit feuchtem Phosphor Ozon entsteht, vielleicht folgendermaassen denken könne: ¹⁾ „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoffe verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre zwei Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird, und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung verschiedenartiger Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüles positiv electricisch und der andere negativ electricisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier gleichartiger Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electricisch wird. Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecüle entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 646.

das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert fortfliegen kann.“

In diesen Sätzen und wiederholt noch im weiteren Verlaufe der Abhandlung ist, so viel ich weiss, zum ersten Male und zu einer Zeit, wo noch keine experimentellen Data vorlagen, die dazu nöthigten, die Ansicht ausgesprochen, dass die beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle enthaltenen Atome entgegengesetzt electriche Zustände haben. Diese Ansicht ist durch die bald darauf gemachte Entdeckung, dass es zwei Arten von activem Sauerstoffe gibt, welche Schönbein durch die Worte Ozon und Antozon unterschieden hat, und dass diese beiden sich zu gewöhnlichem Sauerstoffe verbinden können, in merkwürdiger Weise bestätigt.

Was den Umstand anbetrifft, dass der active Sauerstoff sowohl oxydirend als auch desoxydirend wirken kann, so gab ich davon folgende Erklärung. Ungepaarte Atome können in Verbindungen mit andern Stoffen leichter eintreten, als solche, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit andern Stoffen geeignet zu werden, jene werden daher stärker oxydirend wirken, als diese. Denkt man sich ferner ein Oxyd, resp. Superoxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgibt, in Berührung mit einem Gase, in welchem sich Sauerstoffatome befinden, die das Bestreben haben, sich mit zweiten Atomen zu verbinden, so werden diese dem Oxyde die schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch gleichzeitig das Oxyd reducirt und der active Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt wird.

In Bezug auf diese doppelte Wirkung der Oxydation und Desoxydation verglich ich den activen Sauerstoff, wie er in gewöhnlichem Sauerstoffe enthalten sein kann, mit demjenigen Sauerstoffe, welcher sich in gewissen Superoxyden oder in Oxyden edler Metalle lose gebunden befindet, und indem ich Wasserstoffsuperoxyd als Beispiel wählte, sagte ich¹⁾: „Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgibt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffsuperoxyd ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Moleculen vereinigen.“

Ich stellte dann die Frage auf, weshalb die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren Sauerstoffatome sich nicht eben so leicht unter sich vereinigen können, wie die Sauerstoffatome einer Verbindung sich mit denen einer anderen Verbindung vereinigen. Unter den Gründen, welche ich zur Beantwortung als möglich bezeichnete, kommt auch der vor, dass die Sauerstoffatome verschiedener Verbindungen sich in verschiedenen electricischen Zuständen befinden können, und der electricische Unterschied die Atome der einen Verbindung zur Vereinigung mit den Atomen der andern Verbindung geneigter machen kann, als zur Vereinigung unter sich selbst.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII. S. 650.

Ueber die gegenseitige Reduction zweier Superoxyde hat Brodie in einer in den Londoner Phil. Trans. für 1850 veröffentlichten schönen Abhandlung, welche mir bei der Abfassung meines Aufsatzes unbekannt war, eine Ansicht ausgesprochen, welche in einem Punkte der von mir ausgesprochenen ähnlich ist, in anderen Punkten aber wesentlich von ihr abweicht. Brodie nimmt an, dass der Sauerstoff der beiden Verbindungen, welche auf einander einwirken, verschiedene chemische Zustände habe. Er sagt, der Sauerstoff sei in den Verbindungen „chemically polar“, und unterscheidet den positiv polaren und den negativ polaren Zustand. Zwei Quantitäten Sauerstoff, welche sich in diesen beiden Zuständen befinden, suchen sich unter einander chemisch zu verbinden, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden können. Die Frage, worauf die chemische Verschiedenheit der beiden Sauerstoffmengen beruht, und wie die Molecüle beschaffen sind, entscheidet er nicht, sondern erklärt diese Frage am Schlusse seiner Abhandlung ausdrücklich für eine offene. Seine Ansicht scheint sich indessen dahin zu neigen, dass die Stoffe, welche in der Chemie als einfache betrachtet werden, selbst noch wieder aus anderen zusammengesetzt sind, „that they consist of yet other and further elements.“ Vom Sauerstoffe speciell sagt er: „On this view, the real fact which lay hid under these phenomena, might be the synthesis of the oxygen from the ultimate and further elements of which the oxygen consisted.“

Meine Erklärung dagegen führt die Erscheinungen ganz bestimmt auf eine einfache Molecularconstitution zurück, indem sie davon ausgeht, dass die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffes zweiatomig

sind, und dass die Atome das Bestreben haben, sich, wenn sie frei sind, wieder paarweise zu Moleculen zu vereinigen. Wenn zwischen zwei Sauerstoffatomen ein electricischer Gegensatz besteht, so wird dadurch ihre Vereinigung befördert, aber selbst, wenn dieser Gegensatz nicht besteht, so ist die Tendenz zur Vereinigung doch vorhanden, und der electricische Gegensatz bildet sich dann bei der Vereinigung von selbst. Auf diese Weise erklärt es sich, dass die Sauerstoffatome einer Verbindung sich zwar leichter mit den Sauerstoffatomen einer anderen Verbindung, welche einen anderen electricischen Zustand haben, vereinigen, dass aber unter geeigneten Umständen, z. B. bei erhöhter Temperatur, auch die Sauerstoffatome einer einzelnen Verbindung aus dieser austreten und sich untereinander zu Moleculen vereinigen können, und dass dadurch Sauerstoff von derselben Art entsteht, wie wenn zwei in verschiedenen Verbindungen enthaltene Sauerstoffmengen zusammen treten. Brodie's Ansicht, nach der nur solche Sauerstoffmengen, welche entgegengesetzte chemische Polarität haben, sich unter einander zu verbinden suchen, lässt diesen letzten Vorgang unerklärt, und auch in den übrigen Vorgängen bleibt eine grössere Unbestimmtheit, als bei meiner Erklärung.

Nach dem bisher Gesagten kann ich dasjenige, was ich von meiner in der früheren Abhandlung ausgesprochenen Ansicht auch jetzt, nach den neueren Entdeckungen, noch glaube unverändert festhalten zu dürfen, kurz in folgende zwei Sätze zusammenfassen, von denen der eine dort von vorne herein den Hauptpunct meiner Erklärung bildete, und der andere im

Verlaufe der Auseinandersetzungen als ein wahrscheinlicher Satz mit zu Hülfe genommen wurde:

1) Gewöhnlicher Sauerstoff besteht aus gepaarten, activer Sauerstoff aus ungepaarten Atomen.

2) Die beiden Atome, welche ein Molecül gewöhnlichen Sauerstoffes bilden, befinden sich in entgegengesetzten electricischen Zuständen.

Ich gehe nun dazu über, die beiden Punkte zu besprechen, in welchen ich glaube, meine ursprünglich ausgesprochene Ansicht ändern zu müssen.

Zu jener Zeit war, wie schon erwähnt, nichts davon bekannt, dass es ausser dem Ozon noch eine zweite Art von activem Sauerstoffe gebe, und vom Ozon wusste man noch nicht, dass in seinem Verhalten zu dem in verschiedenen Verbindungen befindlichen Sauerstoffe irgend ein Unterschied der Art stattfinde, wie in dem Verhalten einer Electricität zu der gleichartigen oder zu der entgegengesetzten Electricität. Ich glaubte es daher als eine Thatsache betrachten zu müssen, dass ein solcher Unterschied nicht bestehe. Da nun einerseits nach meiner Ansicht über den Zustand der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle voranzusetzen war, dass die Atome eines Molecüles im Momente, wo sie sich trennen, entgegengesetzt electricisch seien; da ich aber andererseits es für eine durch Beobachtungen festgestellte Thatsache hielt, dass der durch diese Trennung entstandene active Sauerstoff bei seinem weiteren Fortbestehen keine Eigenschaften besitze, welche diesem electricischen Gegensatze entsprechen, so machte ich die Annahme, dass der electropositive oder electronegative Zustand,

welchen die Atome im Momente der Trennung haben, sich nachher verliere, und die Atome electricisch neutral werden. Man wird aber zugestehen, dass diese Annahme nicht durch die meiner Erklärung zu Grunde liegende Idee nothwendig bedingt war, sondern dass es nur eine Nebenannahme ist, die zu Hülfe genommen werden musste, um dem damals vorausgesetzten Sachverhalte zu genügen. Sie kann daher, soweit die verbesserten Kenntnisse über den Sachverhalt es erfordern, aufgegeben und abgeändert werden, ohne dass die Grundidee meiner Erklärung davon berührt wird.

Es kommen in der Chemie häufig Fälle vor, wo eine gegebene Quantität Sauerstoff sich vollständig mit einem andern Stoffe verbindet, und zwar so, dass alle Atome dieses Sauerstoffes in der Verbindung in gleicher Weise enthalten sind, und daher auch alle einen und denselben electricischen Zustand, in den meisten Fällen den electronegativen, haben müssen. Wenn nun der obigen Annahme gemäss in dem Sauerstoffe, bevor er die Verbindung mit dem andern Stoffe eingeht, die Hälfte der Atome electropositiv und die andere Hälfte electronegativ ist, so muss beim Entstehen der Verbindung die eine Hälfte der Atome ihren electricischen Zustand ändern. Ebenso kommen umgekehrt Fälle vor, wo Sauerstoff aus einer Verbindung ausgeschieden wird, und wo im Momente der Ausscheidung, wie man voraussetzen darf, alle Atome gleichen electricischen Zustand haben, während nachher, nachdem der frei gewordene Sauerstoff in seinen gewöhnlichen Zustand übergegangen ist, die Atome der Annahme nach zur Hälfte positiv und zur Hälfte negativ sind. Hiernach darf man die electri-

sche Verschiedenheit der Sauerstoffatome nicht so auffassen, als ob es zwei Arten von Sauerstoffatomen gäbe, von denen die einen ein- für allemal electropositiv und die anderen ein- für allemal electronegativ sind, sondern man muss die Möglichkeit des Ueberganges aus dem einen Zustande in den anderen zugestehen.

Darin liegt zugleich die Möglichkeit ausgesprochen, dass die Atome, wenigstens momentan, sich auch in Zwischenzuständen befinden und unter andern auch unelectricisch sein können. Ob aber die Uebergänge immer plötzlich stattfinden, oder ob die Atome auch in jenen Zwischenzuständen für längere Zeit verharren und von einem zum anderen allmähig übergehen können, ist damit noch nicht entschieden, sondern kann nur aus Beobachtungsdaten geschlossen werden.

Beim Ozon im engern Sinne sprechen die von Schönbein in neuerer Zeit beobachteten Thatsachen dafür, dass die activen Atome, welche das Ozon bilden, electronegativ sind, und diesen electricischen Zustand so lange, wie das Ozon als solches besteht, unveränderlich beibehalten. Wie sich das Antozon in Bezug auf die Beständigkeit seines electricischen Zustandes verhält, lässt sich aus den bisher bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entnehmen.

Der zweite Punct, in welchem ich glaube meine ursprünglich gegebene Erklärung etwas ändern zu müssen, hängt mit den Volumenänderungen zusammen, welche der Sauerstoff dadurch erleidet, dass ein Theil desselben aus dem gewöhnlichen in den activen Zustand oder umgekehrt übergeht.

In der schon citirten Abhandlung „über die Art

der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, habe ich alle Volumenverhältnisse gasförmiger Körper auf den einen Satz zurückgeführt, „dass bei gleicher Temperatur die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.“ Wenn dieser Satz richtig ist, so müssen von allen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke in gleichen Räumen gleich viele Molecüle sein. Betrachtet man nun eine gewisse Menge gewöhnlichen Sauerstoffes, so sind darin meiner Ansicht nach die Atome paarweise zu Molecülen verbunden. Werden bei der Erregung dieses Sauerstoffes eine Anzahl von Molecülen in ihre Atome zerlegt, so fragt es sich nun, wie sich diese einzelnen Atome verhalten, ob sie vereinzelt bleiben und für sich allein ihre Bewegungen machen, so dass jedes dieser Atome in dem Gase die Rolle eines Molecüles spielt, oder ob sie irgend welche andere Verbindungen eingehen.

Ich habe bei meiner ersten Erklärung angenommen, dass die getrennten Atome vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, so dass also in erregtem Sauerstoffe mehr Molecüle enthalten seien, als in derselben Quantität Sauerstoff im unerregten Zustande, und daraus schloss ich, dass der Sauerstoff im erregten Zustande ein grösseres Volumen einnehme, als im unerregten. Es existirten damals freilich schon Versuche über die Dichtigkeit des Ozon von Andrews und Tait¹⁾, welche das jener Annahme widersprechende Resultat gegeben hatten, dass ozon-

¹⁾ Proceed. of the R. Soc. of London Vol. VIII. p. 498, und Pogg. Ann. Bd. CII, S. 625.

haltiger Sauerstoff, wenn das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird, dabei an Volumen zunimmt; diese Versuche standen aber damals noch so isolirt da, und schienen mir wegen ihrer Schwierigkeit so viele mögliche Fehlerquellen zu enthalten, dass ich, ohne die Geschicklichkeit und Sorgfalt jener Forscher in Zweifel zu ziehen, doch glaubte, meinen Bedenken an der Zuverlässigkeit des Resultates noch Raum geben und meine Annahme festhalten zu dürfen.

Seitdem haben dieselben beiden Forscher ihre Untersuchung des Gegenstandes fortgesetzt, und auch von Babo und Soret haben Beobachtungen darüber angestellt. Durch diese Untersuchungen, bei deren Beschreibungen die betreffenden Autoren immer nur von Ozon und nicht von zwei Arten von activem Sauerstoffe sprechen, hat sich jenes früher gefundene Resultat, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein geringeres Volumen einnimmt, als dieselbe Menge Sauerstoff, wenn sie sich durchweg im gewöhnlichen Zustande befindet, vollkommen bestätigt, und als specielles Ergebniss hat sich noch herausgestellt, dass die Differenz zwischen den beiden Volumen gerade so gross ist, als ob der Theil des Sauerstoffes, welcher sich im Zustande von Ozon befindet, gar nicht existirte.

Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise meine Erklärung, dass der active Sauerstoff sich vom gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass er aus ungepaarten Atomen besteht, mit dieser in Bezug auf das Volumen gefundenen Thatsache in Einklang zu bringen ist. Man muss es nach diesen Beobachtungen als ausgemacht betrachten, dass die ungepaarten Atome, aus welchen das Ozon besteht, nicht vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, sondern

sich irgendwie an die Molecüle des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffes anschliessen und mit ihnen zusammen complicirtere Molecüle bilden. Um aber dabei doch das Wesentliche meiner Erklärung aufrecht zu erhalten, muss man über die Constitution der so entstandenen complicirteren Molecüle bestimmte Annahmen machen.

Man muss nämlich zunächst annehmen, dass die complicirteren Molecüle nicht aus mehreren Atompaaren bestehen, wie wenn mehrere gewöhnliche Sauerstoffmolecüle sich unter einander verbunden hätten, sondern dass die Atome, welche den activen Sauerstoff bilden, als ungepaarte Atome in den Molecülen enthalten sind. Der einfachste Fall der Art ist der, wenn jedes der complicirteren Molecüle aus einem Atompaare und einem damit verbundenen activen Atome besteht; sollten aber mehrere active Atome in ihm vorkommen, so müssten diese sich in solchen Lagen befinden, dass sie keine unter sich verbundenen Paare bilden, sondern als einzelne Atome an dem Molecüle haften, und als solche auch von ihm ausgeschieden werden können. Ferner muss man, um die starke oxydirende Wirkung des activen Sauerstoffes zu erklären, annehmen, dass es leichter ist, jene ungepaarten Atome von den Molecülen zu trennen, als zwei zu einem Paare verbundene Atome von einander zu scheiden, dass also im Verhältnisse zu der Kraft, mit welcher zwei gepaarte Atome sich gegenseitig festhalten, die ungepaarten Atome nur lose gebunden sind.

Hiernach besteht die zweite Aenderung, welche ich glaube mit meiner Erklärung vornehmen zu müssen, einfach darin, dass ich, anstatt die ungepaarten

Atome als vollkommen frei zu betrachten, nur sage, sie können möglicher Weise entweder frei oder lose gebunden sein.

Der Fall, wo ein Atom an irgend ein Molecül lose gebunden ist, ist von dem, wo es frei ist, in chemischer Beziehung sehr wenig verschieden, und es hätte um so näher gelegen, ihn bei meiner ersten Erklärung gleich mit in's Auge zu fassen, als ich selbst schon den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff mit solchem Sauerstoffe verglich, der in Superoxyden oder Oxyden edler Metalle lose gebunden vorkommt. Ich muss es daher als eine Unachtsamkeit von meiner Seite eingestehen, dass ich damals auf den Punct, dass die Atome ganz frei seien, irgend ein Gewicht legte, und aus diesem Grunde das Resultat der ersten Beobachtungen von Andrews und Tait für unwahrscheinlich hielt, und nicht vielmehr von vorne herein jene beiden Fälle als gleich möglich bezeichnete. Wenn man die Alternative stellt, dass die ungepaarten Atome frei oder lose gebunden sein können, so umfasst die Erklärung nicht nur den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff und den, welcher in irgend einer chemischen Verbindung in solcher Weise enthalten ist, dass er leicht in andere Verbindungen übertritt, und in sofern activ genannt werden kann, sondern auch den Sauerstoff in status nascens.

Ich will nun noch einige Bemerkungen darüber machen, wie man sich meiner Ansicht nach die in reinem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle, welche die activen Atome enthalten, etwa constituirt denken kann. Dabei muss ich aber ausdrücklich hervorheben, dass ich das, was hierüber zu

sagen ist, nicht als nothwendig mit zu meiner Erklärung gehörig betrachte, sondern glaube, dass man die Erklärung, soweit sie im Vorigen enthalten ist, annehmen kann, selbst wenn man über die Specialitäten der Molecularconstitution noch verschiedener Ansicht sein sollte. Ich will daher, bevor ich zu diesen Bemerkungen übergehe, das Wesentliche meiner Erklärung in der den neueren Entdeckungen angepassten Form noch einmal kurz zusammenfassen: Die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffes sind zweiatomig und enthalten je ein electropositives und ein electronegatives Atom. Der active Sauerstoff besteht aus ungepaarten Atomen, welche entweder frei oder lose gebunden sein können, und je nachdem diese Atome electronegativ oder electropositiv sind, bilden sie Ozon oder Antozon.

Alle oben genannten Beobachter, welche gefunden haben, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein kleineres Volumen einnimmt, als gewöhnlicher, sind darüber einig, dass im ersteren complicirtere Molecüle vorkommen müssen, als im letzteren. In der That ist dieses auch, wie schon gesagt, als ein unmittelbares Ergebniss jener Beobachtungen anzusehen, sofern man den Satz, dass das Volumen eines Gases der Anzahl seiner Molecüle proportional ist, als feststehend betrachtet. Ueber die Art, wie man sich die Zusammensetzung der Molecüle zu denken habe, sind sie aber verschiedener Ansicht.

Andrews und Tait knüpfen ihre Betrachtung an Versuche, welche sie mit zusammengesetzten Gasen, besonders mit Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd angestellt haben. Als sie innerhalb dieser Gase dieselben

electrischen Entladungen stattfinden liessen, durch welche sie die Erregung des Sauerstoffes bewirkt hatten, beobachteten sie ebenso, wie bei diesem, Volumenverringerung, welche sie daraus erklären, dass die Bestandtheile der betreffenden Gase unter dem Einflusse der Entladungen theilweise aus ihren bisherigen Verbindungen gelöst und in andere Verbindungen übergeführt werden, welche ein geringeres Volumen einnehmen. Hiervon ausgehend, sprechen sie die Vermuthung aus, dass auch der Sauerstoff nicht, wie man bis jetzt annimmt, ein einfacher, sondern ein chemisch zusammengesetzter Stoff sei, dessen Bestandtheile sich ebenfalls in verschiedener Weise unter einander verbinden können. Diese Erklärungsweise weicht von den sonst verbreiteten Ansichten so sehr ab, dass man, wie ich glaube, nur dann auf sie eingehen dürfte, wenn keine andere Erklärung möglich wäre.

von Babo schliesst sich einer früher von Wetzien¹⁾ ausgesprochenen Ansicht an, welche meiner Erklärung entgegengesetzt ist, indem sie dahin geht, dass der gewöhnliche Sauerstoff aus einfachen Atomen und das Ozon aus zweiatomigen Molecülen bestehe, und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln. Dieser Ansicht kann ich in keiner Weise beipflichten, da schon die Vergleichung des Volumens des Sauerstoffes mit den Volumen seiner Verbindungen mich ganz unabhängig vom Ozon zu der Annahme geführt hatte, dass der Sauerstoff aus zweiatomigen Molecülen bestehen müsse, und ich ferner nicht einsehe, wie sich die Wirkungen

¹⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. Bd CXV. S. 128.

des Ozon und die gegenseitige Verbindung von Ozon und Antozon zu gewöhnlichem Sauerstoffe erklären sollen, wenn die Molecüle des Sauerstoffes als einatomig vorausgesetzt werden. Ich muss natürlich, bevor ich weiter auf die Beurtheilung dieser Ansicht eingehen kann, abwarten, welche Gründe von Babo für dieselbe beibringen wird.

Soret spricht über die Art der Zusammensetzung der Molecüle keine bestimmte Ansicht aus. Er erklärt es zuerst als ein Ergebniss der Beobachtungen, dass das Ozon Molecüle von mehr Atomen haben müsse, als der gewöhnliche Sauerstoff, und indem er dann anführt, dass eine grosse Anzahl von Chemikern und Physikern jetzt annehmen, dass beim gewöhnlichen Sauerstoffe die Molecüle schon zweiatomig seien, sagt er, dass man dieser Annahme gemäss den Molecülen des Ozon mehr als zwei Atome zuschreiben müsse. Er erörtert dann zunächst als Beispiel den einfachsten Fall, dass ein Molecül aus drei Atomen bestehe, und fährt dann fort: „Il est clair que rien dans les faits connus ne prouve que l'ozone résulte du groupement de 3 atomes plutôt que de 4, 5 etc.; pour déterminer ce nombre il faudrait connaître la densité de ce corps.“ In einer Anmerkung sagt er, da nach den Versuchen von Sainte-Claire Deville und Troost und von Bineau die Dichtigkeit des Schwefeldampfes in der Nähe des Siedepunctes dreimal so gross sei, als bei sehr hohen Temperaturen, so existire vielleicht eine Analogie zwischen diesen beiden Zuständen des Schwefels und den beiden allotropen Zuständen des Sauerstoffes, in welchem Falle man beim Ozon eine solche Molecularconstitution voraussetzen müsse, dass seine Dichtigkeit dreimal

so gross sei, als die des gewöhnlichen Sauerstoffes. Hiernach müssten also, wenn die gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle zweiatomig sind, beim Ozon die Molecüle sechsatomig sein.

Ich glaube nun, dass die oben angeführten, aus meiner Erklärung hervorgehenden Bedingungen, welche die in erregtem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle erfüllen müssen, Anhaltspuncte geben, um, wenn auch nicht mit Sicherheit über die Zusammensetzung dieser Molecüle zu entscheiden, so doch über den Grad der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Zusammensetzungsweisen gewisse Schlüsse zu ziehen. Ich will dabei zunächst das Ozon im engeren Sinne betrachten, welches durch sein chemisches und physikalisches Verhalten schliessen lässt, dass es aus electronegativen Atomen besteht. Da nun nach meiner Erklärung die activen Atome als ungepaarte Atome in den Molecülen enthalten sein müssen, und da sie ferner im vorliegenden Falle gleiche electriche Zustände haben müssen, so wird es aus diesen beiden Gründen viel wahrscheinlicher, dass in einem Molecül nur Ein Ozonatom enthalten ist, als dass mehrere solche in ihm vorkommen. Der von Soret beispielsweise angeführte Fall, wo die complicirteren Molecüle aus 3 Atomen bestehen, scheint mir daher mit den Fällen, wo sie aus 4, 5 etc. Atomen bestehen, nicht bloss gleichberechtigt zu sein, sondern sich vor ihnen durch eine bei Weitem grössere Wahrscheinlichkeit auszuzeichnen. Was den anderen von Soret speciell angeführten Fall betrifft, in welchem die Molecüle aus 6 Atomen bestehen müssten, so kann ich diesen von meinem Standpuncte aus nur als sehr unwahrscheinlich betrachten.

Wenn man annimmt, dass beim Ozon die activen Atome sich mit den gewöhnlichen Sauerstoffmoleculen zu neuen complicirteren Moleculen verbunden haben, so lässt sich daraus auch die Beständigkeit des Ozons, wenn es bei niederer Temperatur aufbewahrt wird, und insbesondere die Beständigkeit des electronegativen Zustandes der activen Atome leichter erklären, als bei der Annahme, dass die activen Atome vereinzelt bleiben. Wie nämlich überhaupt in chemischen Verbindungen jedes Atom einen gewissen electrischen Zustand hat, welcher nicht willkürlich und veränderlich ist, sondern zu den Eigenthümlichkeiten der Verbindung gehört, so kann man dieses auch von den zu einem Molecül vereinigten Sauerstoffatomen voraussetzen, und im vorliegenden Falle annehmen, dass die activen Atome als electronegative in den Moleculen enthalten seien und diesen electrischen Zustand so lange beibehalten müssen, wie sie sich in dieser Verbindung befinden.

Dabei ist es nicht nothwendig, dass der ozonhaltige Sauerstoff im Ganzen eine electroscopisch wahrnehmbare negativ electrische Spannung zeige. Man kann nämlich, wie man es ja auch bei anderen chemisch zusammengesetzten Moleculen thut, annehmen, dass die electrischen Zustände der einzelnen Atome eines Molecüles in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass das Molecül im Ganzen un-electrisch ist, indem nämlich die Mengen von freier positiver oder negativer Electricität, welche die einzelnen Atome eines Molecüles besitzen, als algebraische Summe gerade Null geben.

Ich muss nun noch von Antozon sprechen.

Meissner hat bei seinen Untersuchungen über den

Sauerstoff Beobachtungen gemacht, aus welchen er schliesst, dass bei der Erregung des Sauerstoffes durch electriche Induction neben dem Ozon noch ein anderer Stoff entsteht, welcher eine höchst merkwürdige Einwirkung auf den Wasserdampf ausübt, und dadurch seine Existenz verräth. Durch weitere Verfolgung des Gegenstandes glaubt er sich davon überzeugt zu haben, dass dieser Stoff nichts anderes ist, als die von Schönbein mit dem Worte Antozon bezeichnete Modification des Sauerstoffes.

Das Ergebniss, dass bei der Erregung des Sauerstoffes durch electriche Induction gleichzeitig mit dem Ozon auch Antozon gebildet wird, stimmt sehr gut mit meiner Annahme überein, dass jedes Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffes aus zwei entgegengesetzt electriche Atomen besteht, und ich möchte, gegenüber der etwas veränderten Art, wie Meissner die Sache aufzufassen scheint, dass nämlich die Atome erst durch die electriche Influenz die entgegengesetzt electriche Zustände annehmen, daran festhalten, dass der electriche Gegensatz zwischen den Atomen jedes Molecüles schon im Voraus stattfindet, wenn derselbe auch durch die Influenz möglicher Weise noch verstärkt werden kann. In Bezug auf die Trennung der beiden Atome stimme ich Meissner darin bei, dass sie sich am leichtesten daraus erklären lässt, dass ein electriche Körper auf die beiden Atome Kräfte ausübt, welche der Richtung nach entgegengesetzt sind.

Auch bei anderen Erregungsarten des Sauerstoffes hat Meissner Beobachtungen gemacht, welche den vorher erwähnten entsprechen, und ebenfalls auf die Bildung von Antozon schliessen lassen. Es fragt sich

nun, wie das Antozon, sofern es in reinem Sauerstoffe vorkommt, sich darin verhält.

Nach den Beobachtungen von Meissner ist das Antozon selbst in trockenem und kaltem Sauerstoffe weniger beständig, als das Ozon, indem es nicht, wie dieses, auf unbestimmte Zeit fortbesteht, sondern nach und nach verschwindet, d. h. sich in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Hieraus muss man wohl schliessen, dass die electropositiven Sauerstoffatome, falls sie sich überhaupt mit den Molecülen des gewöhnlichen Sauerstoffes zu complicirteren Molecülen verbinden, in dieser Verbindung noch weniger festgehalten werden, als die electronegativen. Ueber die Art der Molecularconstitution in antozonhaltigem Sauerstoffe eine bestimmte Behauptung aufzustellen, welche mehr aussagte, als das, was sich aus meinen obigen Bedingungen ergibt, die erfüllt sein müssen, damit die betreffenden Atome als activer Sauerstoff wirken können, würde mir bei den unvollkommenen Kenntnissen von den physikalischen Eigenschaften des antozonhaltigen Sauerstoffes für jetzt zu gewagt erscheinen.

Auch darüber, ob die Antozonatome in reinem Sauerstoffe ihren electropositiven Zustand ebenso unveränderlich beibehalten, wie in chemischen Verbindungen mit anderen Stoffen, z. B. in Wasserstoff-superoxyd und Bariumsuperoxyd, oder ob und unter welchen Umständen sie den electropositiven Zustand verlieren und sich dem unelectrischen Zustande nähern, kann, wie ich glaube, aus den bis jetzt bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Diese Frage wird wohl im Zusammenhange mit der vorher erwähnten, ob die

Atome des Antozon sich auch, wie diejenigen des Ozon, mit den gewöhnlichen Sauerstoffmolecülen zu complicirteren Molecülen verbinden, zu behandeln sein.

Wenn sich in reinem Sauerstoffe gleichzeitig Ozon und Antozon befindet, so kann dadurch möglicher Weise eine eigenthümliche Molecularconstitution entstehen, welche von denen, die stattfinden, wenn nur Ozon oder nur Antozon vorkommt, verschieden ist. Es ist nämlich denkbar, dass, wenn ein ursprünglich zweiatomiges Molecül sich mit einem electronegativen Atome verbunden hat, es gerade dadurch geneigt wird, sich nun auch noch mit einem electropositiven Atome zu verbinden, und dass dadurch vieratomige Molecüle entstehen, in welchen nur zwei Atome ein Paar bilden. Die beiden anderen Atome können sich in solchen Lagen befinden, dass sie unter sich nicht in directe Berührung kommen und daher keine Gelegenheit haben, sich zu einem Paare zu vereinigen. In diesem Falle würden die letzteren Atome den oben für activen Sauerstoff gestellten Bedingungen genügen, dass jedes wieder als einzelnes Atom von dem Molecüle getrennt werden kann, und zwar mit einer Kraft, die geringer ist, als die, welche nöthig ist, um die Atome eines Paares von einander zu trennen. Durch eine solche Anordnung der Atome liesse sich vielleicht die von Meissner gemachte Beobachtung erklären, dass Antozon in trockenem Sauerstoffe beständiger ist, wenn sich gleichzeitig auch Ozon im Sauerstoffe befindet, als wenn das Ozon nicht zugegen ist; welches Verhalten auf den ersten Blick dem Satze, dass Ozon und Antozon sich unter einander zu gewöhnlichem Sauerstoffe zu verbinden suchen, zu widersprechen scheint.