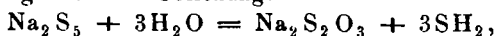


Die eben erwähnte, beim Erwärmen von Natriumpentasulfid erhaltene Lösung nach der Gleichung:



mag vielleicht als Zwischenprodukte die Körper $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_2$ erzeugen.

Um mich zu vergewissern, ob dies der Fall ist, analysirte ich derartig bereitete Lösungen und auch solche nach zehnstündigem und nach zwanzigstündigem Kochen, und erhellt es daraus, dass sich sofort Sulfite bilden und die Zusammensetzung des Sulfids selbst unverändert bleibt. Zur Analyse wurde das letztere jedes Mal mit Cadmiumcarbonat niedergeschlagen und dann im Niederschlage das Verhältniss von Schwefel zum Cadmium bestimmt.

Im Hinblick auf die Zusammensetzung von Natriumpentasulfid steht das Verhalten des letztgenannten Körpers durchaus mit der Annahme im Einklang, dass er Tetrasulfid ist. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher er in Monosulfid und darauf in Sulfat verwandelt werden kann (bei Anwendung von Silbersalz um das letzte Atom des doppelt gebundenen Schwefels zu ersetzen) weisen vornehmlich darauf hin. Die als Zwischenkörper gedachten Körper Di- und Trisulfid, welche allerdings nicht durch Ersatz des Schwefels im Tetrasulfid nachzuweisen waren, hoffe ich noch durch Oxydation niederer Sulfide zu erhalten. Wenigstens erhielt ich bisweilen eine Substanz, die wahrscheinlich diesen Körper repräsentirt und eine dunkelgrüne Lösung mit charakteristischen Absorptionsbändern giebt. Vielleicht gelingt es mir auch die Natur dieser interessanten Verbindungen nach dem Studium des Natriumtetrasulfids zu ergründen.

363. Em. Schöne: Ueber die Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat.¹⁾

(Eingegangen am 19. Juli; vorgetr. in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Durch frühere Arbeiten²⁾ habe ich den Beweis beigebracht, dass das Wasserstoffhyperoxyd ein normaler Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist. Hierdurch ist es erforderlich geworden die Frage über die Existenz des atmosphärischen Ozons einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. In der gegenwärtigen Mittheilung beabsichtige ich nur die Beweise, welche man von verschiedenen Seiten für

¹⁾ Die obige Mittheilung ist ein Auszug aus einer ausführlichen Abhandlung in russischer Sprache: „Zur Frage über das Vorkommen von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft“, welche als Festschrift zur Feier des Jahresaktes der land- und forstwirtschaftlichen Akademie in Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau im November 1877 gedruckt wurde.

²⁾ Schöne, diese Berichte VII, 1693 und XI, 482, 561, 874 und 1028.

die Existenz des atmosphärischen Ozons angeführt hat, einer kurzen Kritik zu unterziehen.

Es giebt drei Kategorien von Vertheidigern des atmosphärischen Ozons, als deren Vertreter man Schönbein, Houzeau und Andrews nennen kann.

Schönbein schliesst aus folgenden Reaktionen: 1) Aus Jodkalium wird freies Jod ausgeschieden und kaustisches Kali gebildet¹⁾; 2) Papiere, welche mit einer Lösung von schwefelsaurem Mangan getränkt sind, werden gebräunt in Folge der Bildung von Mn_2O_3 ²⁾; 3) Thalliumoxydul wird zu Thalliumoxyd³⁾ oxydirt. Schönbein giebt das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der Luft zu, ja er ist einer der ersten gewesen, welche es mit Sicherheit im Regen nachgewiesen haben. Er behauptet aber, dass diese Verbindung die ebengenannten Oxydationswirkungen nicht hervorbringe.

Allein sehr sorgfältige Untersuchungen, welche ich über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu den genannten Reagentien angestellt habe, haben gezeigt, dass diese Behauptung Schönbein's nicht im Einklang mit den Thatsachen steht. Meine Arbeiten bezüglich des Jodkaliums⁴⁾ und Thalliumoxyduls⁵⁾ habe ich bereits veröffentlicht. Was das Mangansulfat betrifft, so werden mit dieser Verbindung getränkte Papierstreifen, welche gleichzeitig mit einer langsam verdunstenden, schwachen Wasserstoffhyperoxydlösung z. B. unter eine auf geschliffener Glasplatte stehende Glasglocke gebracht werden, allerdings nicht gebräunt. Allein jede normale Luft enthält geringe Mengen Ammoniumcarbonat. Führt man nun auch nur eine Spur dieser Verbindung in die Glocke ein, so findet die Bräunung der Manganpapiere statt, und zwar nicht nur unter dem Einfluss des Wasserstoffhyperoxyddampfes, sondern auch, wenn auch langsamer, durch gewöhnlichen Sauerstoff allein. Also auch diese Reaktion liefert keinerlei Argument für die Existenz des atmosphärischen Ozons.

Der zweite Vertheidiger des atmosphärischen Ozons, Houzeau⁶⁾, sucht den Beweis auf dem Wege der Elimination zu führen. Es ist ihm in der That gelungen festzustellen, dass die Ausscheidung des Jods aus Jodkalium weder von freien Halogenen, noch von freien

¹⁾ Schönbein, Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege. Basel 1844; S. 103.

²⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 72, 463, und 75, 366.

³⁾ Schönbein, Sitzgsber. d. bayer. Akad. d. Wiss. 1864, II, 3, 263, ferner Zeitschr. f. Biologie 3, 101. — S. auch R. Böttger, Journ. f. pr. Chem. 95, 311; Huizinga, ebendas. 102, 193; Lamy, Bull. soc. chim. [2] 11, 210; endlich Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 161, 232.

⁴⁾ Schöne, Ann. Chem. Pharm. 195, 228, und diese Berichte XIII, 627.

⁵⁾ Schöne, Ann. Chem. Pharm. 196, 58.

⁶⁾ Houzeau, Compt. rend. 46, 89; 61, 40 und 1113; Ann. chim. phys. [4] 27, 13.

Säuren bewirkt werden kann (da sich gleichzeitig kaustisches Kali bildet), auch nicht von salpetriger oder Untersalpetersäure. Indessen Houzeau hat selbst gefunden, dass Wasserstoffhyperoxyd, namentlich in dampfförmigem Zustande, aus Jodkalium sowohl Jod ausscheidet, als kaustisches Kali bildet; es gelang ihm nicht, Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen aufzufinden, ohne Zweifel wohl nur deshalb, weil er sich dazu Reagentien bediente, welche nicht genug empfindlich waren.

Der Vertreter der dritten Kategorie endlich, Andrews¹⁾, ignoriert das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd gänzlich. Er (und später auch Corn. Fox²⁾) fand, dass Luft, welche auf Jodkalium reagirte, diese Fähigkeit verlor durch Erwärmung auf 260°, sowie auch durch Berührung mit Manganhyperoxyd, und er sieht hierin das experimentum crucis, welches beweisen soll, dass der Körper, welcher in der atmosphärischen Luft das Jodkalium zersetzt, in der That Ozon ist. Allein der Versuch Andrews' erklärt sich ebenso gut, ja noch besser, durch die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds.

Das einzige uns bekannte Reagens, durch welches man die Existenz des atmosphärischen Ozons mit Sicherheit beweisen könnte, ist metallisches Silber. Keiner der genannten Forscher hat jemals eine Schwärzung des Silbers in normaler (und von Schwefelverbindungen freier) Luft beobachtet. Auch Frémy³⁾) kam zu einem negativen Resultat und sprach eben deshalb seine Zweifel an der Existenz des atmosphärischen Ozons aus. Houzeau wand Frémy ein, dass die Schwärzung des Silbers nur deshalb nicht beobachtet werde, weil die Menge des Ozons in der Luft eine zu geringe sei: er fand, dass ein Gemisch von 50 L Luft mit 10 mg Ozon das Silber unverändert liess. Allein man sollte erwarten, dass selbst bei sehr geringem Gehalt der Luft an Ozon seine Wirkung auf Silber sich schliesslich geltend machen müsste, wenn man das letztere nur genügend lange Zeit in der Luft lässt. Ich habe auch mehrere Male in dem Parke der landwirthschaftlichen Akademie bei Moskau reines Silberblech wochenlang ausgehängt, wobei dafür gesorgt war, dass es dauernd mit reinem Wasser benetzt blieb: einmal vom 6. December 1874 bis zum 23. Januar 1875, also 7 Wochen, das zweite Mal im Frühling vom 29. April bis 2. Juni 1875, d. i. 5 Wochen, das dritte Mal im Sommer vom 22. Juni bis 3. August 1875 oder 6 Wochen. In den beiden letzteren Fällen war keinerlei Veränderung des Metalls zu constatiren. Das im Winter ausgehängt gewesene Blech zeigte auch keine Ver-

¹⁾ Andrews, Phil. Mag. [4] 34, 315, u. Pogg. Ann. 131, 659. — Nature, 8, 347 u. 364, oder Pogg. Ann. 152, 311.

²⁾ Corn. Fox, Ozone and Autozone, London 1873, 48 u. 216.

³⁾ Frémy, Compt. rend. 61, 939.

änderung der Oberfläche, wenn man senkrecht auf dieselbe blickte; bei der Betrachtung unter einem sehr spitzen Winkel liess sich jedoch ein höchst geringfügiger, bräunlicher Anflug bemerken, welcher beim Befeuchten mit einer angesäuerten Wasserstoffhyperoxydlösung verschwand. Da jedoch diese Lösung ebenso auf ein Silberblech wirkte, welches in schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwach gebräunt war, so konnte der in der freien Luft erhaltene, schwache Anflug auch von Fäulnisprodukten herrühren, zumal da während der Zeit des Aushängens der Wind zeitweis von der akademischen Farm her wehte. Ebenso wird die Beobachtung Lippincotts¹⁾ (in dem dichtbevölkerten und fabrikreichen England) zu erklären sein.

Aus dem Gesagten erhellt, dass wir bis jetzt keine chemische Reaktion besitzen, durch welche der Beweis für die Existenz des Ozons in der Luft beigebracht werden könnte.

Es ist vielfach auf den Geruch²⁾ hingewiesen worden, welcher in der Nähe von Orten beobachtet wurde, wo der Blitz einschlug. Schönbein und Andere schreiben ihn dem Ozon zu. So viel mir bekannt, ist keiner der Zeugen eines derartigen Ereignisses vorher mit dem Geruch des Ozons bekannt gewesen. Einige, welche nachher Gelegenheit hatten sich mit ihm bekannt zu machen, fanden Aehnlichkeit. Im August 1876 hatte ich selbst Gelegenheit, einen Geruch in Folge des Einschlagens des Blitzes in nächster Nähe zu beobachten. Ich kenne den Geruch des Ozons sehr genau, aber ich muss sagen, dass ich nicht die entfernteste Aehnlichkeit von ihm mit dem Blitzgeruch entdecken konnte; letzterer erinnerte am meisten an den, welchen man beim Abbrennen von Schiesspulver beobachtet. Und in der That kann eine Ozonisierung des atmosphärischen Sauerstoffs durch den Blitz nicht wohl zugegeben werden im Hinblick auf die Angaben von Frémy, Bequerel, Meissner,³⁾ Houzeau⁴⁾ und Saint-Edme,⁵⁾ welche die bereits von Cavendish constatirte Thatsache bestätigen, dass der elektrische Funke in einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff nur Untersalpetersäure erzeugt, während die Bildung von Ozon nur durch die sogenannte stille Entladung erfolgt.

Dagegen besitzt die gewöhnliche Luft, namentlich auf dem Lande, auf Bergen und im Winter häufig einen Geruch, der in hohem Grade an denjenigen des Ozons erinnert. Houzeau⁶⁾ giebt an, dass er, und auch Chevreul, Boussingault und Wurtz ihn oft beob-

1) Lippincott, Chem. News 17, 48 u. 60; s. auch Leeds ebendas. 38, 257.

2) Vgl. Corn. Fox, Ozone and Antozone, S. 3.

3) Meissner, Untersuch. ü. d. Sauerstoff; Göttingen 1863, S. 145.

4) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 27, 60.

5) Saint-Edme, Compt. rend. 78, 630.

6) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 27, 14.

achteten. Ich selbst habe ihn häufig bemerkt. Derselbe Geruch haftet den Kleidern von Personen an, welche, besonders im Winter, aus dem Freien in's Zimmer treten. Ozon besitzt die Eigenschaft sich thierischen Substanzen anzuheften.¹⁾ Die Chemiker bedienen sich häufig des Geruchs, um gewisse Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure, Ammoniak, Blausäure u. a., nachzuweisen. Ich würde auch bereit sein den genannten Geruch, wenn auch nicht als einen strengen Beweis, so doch als einen Hinweis auf die Existenz des atmosphärischen Ozons anzuerkennen, wenn nicht folgender Umstand es wieder zweifelhaft machte. Wie aus der folgenden Mittheilung ersichtlich ist, habe ich Beobachtungen mit Papieren, welche mit Thalliumoxydul getränkt waren, ausgeführt. Wenn nun die Papiere aus der freien Luft in einem verschlossenen Gefäss in's Zimmer gebracht wurden, so haftete ihnen nicht selten, besonders im Winter, der an Ozon erinnernde Geruch an; nun stand aber die Intensität desselben durchaus nicht im direkten Verhältniss zur Intensität der Färbung. Papiere, welche kaum gefärbt waren, zeigten ihn häufig weit stärker als tiefer gefärbte; auch das Entgegengesetzte kam vor. Es ist aber wohl kaum zuzugeben, dass ein so energisch durch Ozon oxydirbarer Körper, wie Thalliumoxydul, neben Ozon auf den Papieren längere Zeit unverändert bleiben könnte.

Man hat endlich auch auf die Existenz elektrischer Spannungen in der atmosphärischen Luft hingewiesen und daraus geschlossen, dass unter ihrem Einfluss der Sauerstoff der Luft sich theilweise ozonisiren müsse. Ehe wir jedoch so deduciren, müssen wir genauer über das Wesen der atmosphärischen Elektrizität unterrichtet werden, über welches wir — ich stütze mich auf einen Ausspruch von W. Thomson — vor der Hand noch durchaus im Unklaren sind.

Die Abwesenheit stichhaltiger Beweise schliesst selbstverständlich die Möglichkeit des Vorkommens des Ozons in der atmosphärischen Luft keineswegs aus. Ich stelle diese Möglichkeit a priori auch durchaus nicht in Abrede — trotz der streng bewiesenen Gegenwart des dampfförmigen Wasserstoffhyperoxyds in der Luft.

Das letztere zersetzt sich allerdings mit dem Ozon, indessen, wie Andere und ich²⁾ gezeigt haben, langsam. Wenn daher dauernde Quellen für beide oxydirenden Substanzen beständen — und diese Quellen könnten sein: für das Wasserstoffhyperoxyd die Sonnenstrahlen, für das Ozon die atmosphärische Elektrizität — so würde es keine Schwierigkeiten haben, die gleichzeitige Existenz beider Körper in unserer Atmosphäre zuzulassen.

¹⁾ Vgl. Houzeau, l. c. und Schöne, diese Berichte VI, 1224.

²⁾ Schöne, Ann. Chem. Pharm. 196, 240. — S. daselbst die übrige Literatur darüber.

Berlin, den 12. Juli 1880.

P. S. „Erst nach meinem Vortrag in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 12. Juli hatte ich Gelegenheit mich mit dem neuesten, vortrefflichen Werk von C. Engler, *Historisch-kritische Studien über das Ozon*, Halle 1879, bekannt zu machen. Hr. Engler hält den Beweis für den Ozongehalt normaler Luft für erbracht (S. 46) und stützt sich dabei, wie es scheint, vorzugsweise auf die Reaktion der Houzeau'schen Jodkaliumlaktuspapiere, d. h. darauf, dass kautstisches Kali gebildet wird. Allein Houzeau¹⁾ hat selbst constatirt, dass seine Papiere durch den Dampf des Wasserstoffhyperoxyds ebenso gebläut werden, wie durch Ozon; und diese Thatsache habe ich durch eigene Versuche bestätigt²⁾. Daher ist diese Reaktion nicht beweisend für den Ozongehalt der Luft, weil die letztere Wasserstoffhyperoxyd sicher enthält. Was den Beweis durch Deduktion aus dem Vorhandensein von Ozonquellen in der atmosphärischen Luft betrifft, so verweise ich auf die vorstehende und folgende Mittheilung, möchte jedoch bezüglich der Ozonbildung bei Verbrennungsprocessen noch hinzufügen, dass die über Flammen von Kohlenwasserstoffen u. s. w. erhaltene Reaktion mit Jodkalium auch durch die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd erklärt werden kann; denn wasserstofffreie Brennstoffe, wie Holzkohle, geben nach Thau die Jodkaliumreaktion nicht. Dass aber beim Brennen von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Körpern unter gewissen Umständen sich Wasserstoffhyperoxyd bilden kann, ist mehrfach beobachtet, z. B. von H. Struve, Rud. Böttger u. A. (ich bin hier leider nicht im Stande, die Literatur hierüber anzuführen).“⁴

Carlsbad, 17. Juli 1880.

364. Em. Schöne: Ueber Beobachtungen in der atmosphärischen Luft mit Thallimpapieren³⁾.

(Eingegangen am 19. Juli; vorgetr. in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Es ist bekannt, ein wie hohes und allgemeines Interesse Schönbein hervorgerufen hat für die Frage über die Gegenwart des Ozons in der atmosphärischen Luft, nicht nur unter den Chemikern, sondern auch unter den Meteorologen, Physiologen, Medicinern und Hygienikern.

¹⁾ Houzeau, *Ann. chim. phys.* [4] 13, 114 Anm., und *Compt. rend.* 66, 45; auch *Ann. chim. phys.* [4] 27, 9 ff.

²⁾ Schöne, *Ann. Chem. Pharm.* 195, 239.

³⁾ Ueber das in dieser Mittheilung Enthaltene habe ich bereits in den ersten Tagen des Januars dieses Jahres auf der Versammlung russischer Naturforscher einen Vortrag gehalten, welche zu jener Zeit in St. Petersburg stattfand.