				Atome berechnet	
Kohlenstoff	24,81	24,38	24,27	12	24,44
Wasserstoff	5,24	5,27	5,26	15	5,08
Wismuth	69,95	70,47	70,47	1 *)	70,48

entsprechend der Formel Bi Ae_3 .

Das Bismäthyl ist dünnflüssig, schwach gelblich, von 1,82 spec. Gew., hat einen sehr unangenehmen, dem des Stibäthyls ähnlichen Geruch und verursacht selbst in geringsten Mengen heftiges Brennen auf der Zunge. Es raucht stark an der Luft, entzündet sich mit kleiner Explosion und verbreitet dicke gelbe Dämpfe. Rauchende Salpetersäure und Chlor zersetzen es unter Feuererscheinung. Es löst sich gar nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in wasserfreiem Alkohol. In einer Retorte für sich erhitzt, beginnt es schon unter 50° zu sieden, die Dämpfe brennen ohne Wismuthoxyd zu liefern, aber in der Retorte setzt sich Wismuth ab. Wird die Temperatur bis 160° gesteigert, so wird durch eine heftige Explosion der Apparat zertrümmert. In chemischer Beziehung gleicht es dem Stibäthyl, doch sind seine Verbindungen weniger beständig, als die des letztern. In alkoholischer Lösung verbindet es sich leicht unter Wärmeentwicklung mit Jod und Brom, aber nach einiger Zeit scheidet sich Jodwismuth ab. Es löst sich in verdünnter Salpetersäure, aber beim Verdampfen der Lösung bleibt reines salpetersaures Wismuthoxyd im Rückstand.

LI.

Aus einigen im Mai und Juni 1852 der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I.

Ueber die Natur und den Namen des Ozons.

Die Herren Ed. Becquerel und Fremy haben neulich durch eine Reihe von Versuchen bestätigt, was früher schon

*) $\text{Bi} = 208$, $\text{C} = 6$, $\text{H} = 1$.

Andere gefunden, dass nämlich Ozon aus reinstem wie nur immer bereiteten Sauerstoffgas sich erzeuge, wenn man durch letzteres electrische Funken schlagen lässt.

Desshalb treten auch die genannten französischen Physiker der Ansicht bei, welche das Ozon als allotropisirten Sauerstoff betrachtet und schlagen vor dasselbe „*Oxygène électrisé*“ zu nennen.

Ich halte diese Bezeichnung für unpassend und zwar aus folgenden Gründen:

1. Wie nun zur Genüge bekannt ist, lässt sich der Sauerstoff nicht bloß durch Electricität, sondern auch durch gewichtige Materien, z. B. durch Phosphor ozonisiren, d. h. so erregen, dass er schon in der Kälte viele Oxydationswirkungen hervorbringt, welche unter sonst gleichen Umständen das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht zu bewerkstelligen vermag.

Nach meinen Beobachtungen kommt bei der Umwandlung des Sauerstoffgases in Ozon durch Phosphor keine Electricität zum Vorschein, eben so wenig bei der Oxygenation des Terpenthinöls u. s. w., woraus zu erhellen scheint, dass die Bildung des Ozons auf chemischem Wege mit der Electricität (unmittelbar wenigstens) nichts zu thun habe.

Ich habe neulich zu zeigen gesucht, dass 1000 Grm. Phosphor 1720 Grm. gewöhnlichen Sauerstoffgases in Ozon überführen können, und zwar unter geeigneten Umständen ziemlich rasch. Wollte man eine solche Menge Sauerstoffes durch electrische Funken ozonisiren, so wäre hiezu wahrscheinlich die Electricität eines Gewitters erforderlich; denn durch die heftigsten electrischen Entladungen, welche wir künstlich in Sauerstoffgas oder atm. Luft veranstalten, werden verhältnissmässig nur äusserst kleine Gewichtsmengen Ozon gebildet.

Würde daher bei der Berührung des Phosphors mit Sauerstoffgas oder atm. Luft Electricität entbunden und wäre diese Electricität die Ursache der Ozonbildung, welche unter den erwähnten Umständen stattfindet, so müssten in einem Ballon, worin unter dem Einflusse des Phosphors viel Ozon sich erzeugte, die lebhaftesten electrischen Erscheinungen sich wahrnehmen lassen, müssten wir ein kleines Gewitter in einem solchen Gefässe haben.

Von alle Dem geschieht aber Nichts: die Ozonbildung geht

ganz ruhig und geräuschlos vor sich und es kann, wie schon gesagt, durch kein Mittel das Stattfinden eines elektrischen Vorganges nachgewiesen werden. Mir wenigstens ist diess noch nicht gelungen. Wenn aber aus gewöhnlichem Sauerstoffgas auch ohne Mithülfe der Elektrizität Ozon gebildet werden kann, so scheint mir der dafür vorgeschlagene Namen „*Oxygène électrisé*“ durchaus nicht zu passen: denn wollte man diese Materie nach den Mitteln benennen, durch welche sie aus Sauerstoffgas sich erzeugen lässt, so dürfte man sie auch „*Oxygène phosphorisé*“ u. s. w. heissen.

2. Dass der Sauerstoff selbst noch in manchen seiner Verbindungen die eminent oxydirenden Eigenschaften des Ozons besitzt, ist eine wohl bekannte Thatsache, wesshalb es mir wünschenswerth zu sein scheint, den erregten Zustand des Sauerstoffes auch noch im Namen der Verbindung, worin jener enthalten ist, andeuten zu können. Wie soll diess aber geschehen, falls der einfache und kurze Name „Ozon“ in den langen und zusammengesetzten „Elektrisirter Sauerstoff“ umgetauft wird.

Wenn man z. B. das Bleisuperoxyd ozonisirtes Bleioxyd, das Stickstoffsuperoxyd ozonisirtes Stickoxyd nennt, so scheinen mir diess keine so üblen Namen zu sein und mit den für diese Verbindungen von mir vorgeschlagenen Formeln $\text{PbO} + \text{O}$, $\text{NO}_2 + 2\text{O}$ im Einklang zu stehen.

Da die oben genannten Physiker selbst behaupten, dass das Ozon nichts anderes als allotropisirter Sauerstoff sei, so können sich an den bisherigen und die etwa davon abgeleiteten Namen keine irrthümlichen Vorstellungen über die Natur dieses Körpers mehr knüpfen. Bis also ein besserer als der Becquerel'sche Name vorgeschlagen sein wird, werde ich fortfahren, den bisherigen zu gebrauchen, es natürlich Jedem überlassend, das Ozon zu benennen wie er will, da es auf den Namen weniger als auf die Sache ankommt. Haben uns auch die Arbeiten der Herren Becquerel und Fremy nichts wesentlich Neues über die Eigenschaften und Natur des Ozons kennen gelehrt, so gewähren doch einige Angaben dieser Physiker ein eigenthümliches Interesse und ich nehme mir die Freiheit, eine derselben hervorzuheben. Es ist diejenige, nach welcher selbst in einer verschlossenen und mit gewöhnlichem Sauerstoffgas gefüllten Glasröhre

sich Ozon erzeugt, wenn man auf deren Aussenseite elektrische Funken schlagen lässt.

Diese Ozonezeugung ist offenbar die Wirkung einer elektrischen Induction von Aussen durch das Glas in den eingeschlossenen Sauerstoff gehend.

Eine gleiche Inductionswirkung findet im grossen Maassstabe bei jedem Blitzschlage statt, wie ich hievon selbst einen schönen Fall zu beobachten Gelegenheit gehabt habe.

Vor einer Anzahl von Jahren schlug der Blitz in eine kleine auf der hiesigen Rheinbrücke stehende Kapelle. Alle Räume meiner Wohnung, welche einige hundert Schritte von besagtem Gebäude entfernt ist, wurden im Augenblick der heftigen Entladung mit einem starken Ozonqualm erfüllt und eben so die benachbarten Häuser, so dass jeder Bewohner derselben glaubte, der Blitz hätte in die eigene Wohnung geschlagen.

Und was hierbei noch besonderer Erwähnung verdient, ist der Umstand, dass der Ozongeruch eben so gut in den Zimmern auftrat, welche zur Zeit des Blitzschlages verschlossen waren, als in denjenigen Räumen des Hauses, welche der äussern Luft freien Zugang gestatteten.

Wie mir scheint, beweisen diese Thatsachen zur Genüge, dass das Ozon nicht durch Luftströmungen vom Orte des Blitzschlages in besagte Häuser geführt, sondern in diesen selbst erzeugt wurde.

Diese Ozonbildung betrachtete und beschrieb ich damals als eine Inductionswirkung des Blitzes, der die Kapelle getroffen und ich habe keinen Grund, von meinen frühern Ansichten abzugehen; dieselbe ist in der That ganz die Gleiche im Grossen, welche die französischen Physiker im Kleinen erhielten: unsere verschlossenen mit atmosph. Luft gefüllten Häuser sind ihre verschlossenen sauerstoffhaltigen Röhren; der Blitz, welcher die Kapelle unserer Rheinbrücke getroffen, die elektrischen Funken, welche sie auf ihre Röhre schlagen liessen.

Indem Herr de la Rive die Arbeit der Herren Becquerel und Fremy in der *Bibliothèque universelle* bespricht, stellt derselbe eine neue Hypothese in der Absicht auf, die durch Electricität und andere Mittel bewerkstelligte Umänderung des gewöhnlichen Sauerstoffgases in Ozon zu erklären.

Der berühmte Genfer Physiker ist nämlich der Meinung, dass im gewöhnlichen Sauerstoffgas die Atome dieses Elementes nicht Jedes von Jedem getrennt, sondern zu Gruppen von Atomen, zu sogenannten Molekülen verbunden seien. Da nun bei der chemischen Verbindung zweier Körper einzelnes Atom des einen — an einzelnes Atom des anderen Stoffes sich lagere, die Cohäsion der zu Molekülen vereinigten Sauerstoff-Atome aber der chemischen Verbindung derselben mit den Atomen anderer Körper entgegenwirke, so erkläre sich hieraus die chemische Unthätigkeit, welche das Sauerstoffgas unter den gewöhnlichen Umständen gegen die Mehrzahl der oxydirbaren Substanzen zeige. Der Elektrizität, dem Phosphor u. s. w. komme das Vermögen zu, die Sauerstoffmoleküle in Einzelatome zu zersplütern, d. h. die Cohäsion der zu einem Sauerstoffmolekül verbundenen Atome aufzuheben und diess sei der Grund, wesshalb die Elektrizität u. s. w. die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases erhöhe und dasselbe befähige, schon in der Kälte mit den meisten oxydirbaren Materien sich chemisch zu vereinigen.

Dieser Ansicht gemäss wäre somit das Ozon als atomisirter — das gewöhnliche Sauerstoffgas aber als molecularisirter Sauerstoff zu betrachten.

Wie anschaulich und leicht verständlich auch diese Hypothese für Jedermann sein muss, so kann ich doch nicht umhin, einige Bedenken darüber zu äussern.

1. Gemäss dieser Annahme hat man sich das gewöhnliche Sauerstoffgas als eine Materie zu denken, fest und flüssig zugleich. Die Sauerstoffmoleküle müssen als feste Körperchen betrachtet werden, insofern man sie aus einer Anhäufung von Einzelatomen entstehen und letztere durch eine starke Cohäsion verbunden sein lässt. Da aber der gewöhnliche Sauerstoff gasförmig ist, so muss die fragliche Hypothese weiter annehmen, dass jedes einzelne Sauerstoffmolekül auf jedes andere ihm gleiche Molekül abstossend wirke.

Wie kommt es nun, möchte man fragen, dass die Sauerstoffmoleküle sich abstossen, während die ein solches Molekül zusammensetzenden Einzelatome sich gegenseitig stark anziehen? Wenn 10, 100, 1000 Sauerstoffatome zu einem festen Körperchen zusammentreten, warum vereinigt sich nicht jede Zahl

solcher Atome zu einem grössern festen Körper, warum ist der Sauerstoff gasförmig?

2. In der Kälte bleibt das Ozon unverändert, durch die Hitze wird es in gewöhnliches Sauerstoffgas übergeführt, in welchem Zustande es auch nach erfolgter Abkühlung verharret. Herr de la Rive muss diese Umwandlung durch die Annahme erklären, dass der in einzelne Atome zersplitterte Sauerstoff (das Ozon) in der Hitze wieder zu Molekülen gerinne, die Wärme also die Cohäsion der Sauerstoffatome hervorrufe. Sonst pflegt man der Wärme eine entgegengesetzte Wirkungsweise zuzuschreiben und anzunehmen, dass dieses Agens die Atome der Körper auseinander treibe.

3. Das Ozon riecht, das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht, jenes ist ein heftiges Gift, dieses eine unerlässlich nothwendige Bedingung zur Unterhaltung des thierischen Lebens. Wie diese grosse Verschiedenheit physiologischer Wirkungsweise aus einer blossen Verschiedenheit des mechanischen Zusammenhangszustandes der Sauerstoffatome hervorgeht, das fällt mir, ich gestehe es offen, sehr schwer zu begreifen.

4. Es ist Thatsache, dass dem Sauerstoff durch chemische Vergesellschaftung mit gewissen Substanzen die nämlichen oxydirenden Eigenschaften gegeben werden, welche das gewöhnliche Sauerstoffgas für sich allein unter dem Einflusse der Elektricität des Phosphors u. s. w. erlangt. Indem z. B. mit einem Aequivalent Stickoxyd (NO_2) zwei Aequivalente Sauerstoffgas sich verbinden, treten diese in einen Zustand chemischer Erregtheit ganz ähnlich demjenigen, in welchem sich das Ozon befindet.

Wie hat man sich nun im vorliegenden Falle die Ueberführung des passiven Sauerstoffes in activen nach der Hypothese des Herrn de la Rive zu erklären?

Wahrscheinlich muss man annehmen, dass NO_2 das mit ihm zusammentreffende gewöhnliche Sauerstoffgas demolekularisire, d. h. in den atomisirten Zustand versetze.

Herr Hunt stellte vor einigen Jahren über die Natur des Ozons eine Hypothese auf, welche genau das Gegenstück zu der des Genfer Physikers bildet.

Der amerikanische Physiker hält nämlich das gewöhnliche Sauerstoffgas für atomisirt, das Ozon dagegen für molekularisirt

und giebt sogar die Zahl der Sauerstoffatome an, welche in einem Ozonmolekül vorhanden sind.

Da Herr Hunt keine thatsächlichen Gründe irgend einer Art für diese Hypothese gegeben, so habe ich mir zu seiner Zeit erlaubt, sie eine müssige zu nennen und bemerkt, dass man mit dem gleichen Rechte von einer entgegengesetzten Ansicht ausgehen und behaupten könnte: das gewöhnliche Sauerstoffgas sei molekularisirter — und das Ozon atomisirter Sauerstoff.

Auch jetzt noch halte ich beide Hypothesen für gleichwerthig. So lange wir das Ozon nicht im reinen Zustande kennen und namentlich nichts Genaueres über dessen Cohärenzverhältnisse, spec. Gewicht u. s. w. wissen, dürfte es gerathen sein, alles Theoretisirens über die Ozoneerzeugung sich zu enthalten, vor Allem aber der Aufstellung von Hypothesen, welche sich selbst wieder auf Hypothesen stützen, wie z. B. diejenige ist, welche die Existenz von Atomen voraussetzt.

Was mich selbst betrifft, so wage ich nicht, auch nur die entfernteste Vermuthung über die Ursache der eben so räthselhaften als merkwürdigen Eigenschaftsveränderung des Sauerstoffes auszusprechen. Das will ich jedoch nicht verhehlen, dass es mir noch nie zu Sinn gekommen ist, diese Ursache in mechanischen Zusammenhangsverhältnissen von Sauerstoffatomen zu suchen, was zu thun mir freilich schwer fallen müsste, da ich beschränkt oder vermessen genug bin, an der Richtigkeit der Dogmen unserer heutigen Atomistik zu zweifeln.

II.

Ueber die quantitative Bestimmung des Ozons.

Da das Ozon schon in der Kälte mit dem Silber zu Superoxyd sich verbindet, während das gewöhnliche Sauerstoffgas gleichgültig gegen dieses Metall sich verhält, so habe ich früher die in einem gegebenen Luftvolumen enthaltene Ozonmenge durch das Gewicht des Silbersuperoxydes zu bestimmen gesucht, welches diese Luft mit metallischem Silber lieferte.

Gaben z. B. 60 Liter künstlich ozonisirter Luft 100 Milligramme Superoxyd, so nahm ich an, dass jene 13 Milligramme Ozon enthalten haben, von der Voraussetzung ausgehend, dass letzteres nichts anderes als allotropisirter Sauerstoff sei.

Da diese Bestimmungsweise ausser ihrer Langwierigkeit noch andere Nachtheile mit sich führt, so bemühte ich mich, eine zweckmässigere Methode aufzufinden und ich glaube, dass mir diess gelungen ist. In neuerer Zeit bediene ich mich nämlich der Indigolösung anstatt des Silbers und vielfache Versuche haben mich überzeugt, dass dieses Mittel rasch zum Ziele führt und genaue Ergebnisse liefert; denn mit Hülfe der Indigolösung lässt sich der Ozongehalt einiger Liter Luft in wenigen Minuten bis zu einem kleinen Bruchtheile eines Milligrammes bestimmen, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Dieses Verfahren beruht auf dem Vermögen des Ozons, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau mit chlorähnlicher Energie zu zerstören, welches Vermögen das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht besitzt, wie auch auf der Eigenschaft der Indigotinctur in kleinster Menge schon grosse Volumina Wasser zu bläuen. Zu unserem Zwecke ist vor allem eine genau titrirte Indigolösung erforderlich und ich finde es bequem, eine solche anzuwenden, von welcher 10 Grm. durch einen Milligramm Sauerstoff zerstört werden. Kaum wird nöthig sein zu bemerken, dass diese Probeflüssigkeit noch bis zur Undurchsichtigkeit blau gefärbt ist.

Um mir dieselbe zu bereiten, verfähre ich in folgender Weise: 100 Grm. Indigolösung (nach der Berzelius'schen Vorschrift dargestellt) werden mit der gleichen Menge Salzsäure versetzt und nahezu bis zum Sieden erwärmt. In das erhitze Gemisch giesse ich unter Schütteln in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung chlorsauren Kalis von bekanntem Salzgehalt (ein Procent) bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind zur Zerstörung der Indigolösung z. B. 100 Milligrammen Chlorats angewendet worden, so nehme ich an, dass diese Wirkung (mittelbar wenigstens) von den in der verbrauchten Salzmenge enthaltenen 39 Milligrammen Sauerstoff hervorgebracht worden sei und somit ein Milligramm Sauerstoffgas $\frac{100}{39}$ Grm. der geprüften Indigotinctur zu zerstören vermöge.

Um nun diese Tinctur so zu titriren, dass genau 10 Grm. derselben durch ein Milligrm. Sauerstoff entbläut werden, vermische ich 100 Theile besagter Indigolösung mit 290 Theilen Wasser und bewahre die Probeflüssigkeit in gefüllten und verschlossenen Flaschen zum Gebrauche auf.

Soll die Menge des Ozons bestimmt werden, welches in der Luft eines z. B. 30 Liter fassenden Ballons enthalten und darin mit Hülfe des Phosphors möglichst reichlich erzeugt worden ist, so wäge ich 300 Grm. Probeflüssigkeit ab, hievon etwa die Hälfte in das ozonhaltige Gefäss giessend. Der verschlossene Ballon wird einige Minuten lang lebhaft geschüttelt, dann eine kleine Probe der Flüssigkeit herausgenommen, um zu sehen, ob diese entfärbt sei. Ist diess der Fall, so führe ich einen Streifen befeuchteten Jodkaliumpapiers in das Gefäss ein und, färbt sich derselbe noch blau, so giesst man weiter Indigolösung in den Ballon und verfährt wie vorhin angegeben. Nach einigen Operationen dieser Art wird alles Ozon verschwunden sein, was man an dem Weissbleiben des erwähnten Reagenspapiers erkennt, und in der Menge der hierbei zerstörten Indigolösung werden wir nun auch das Maass für das im Ballon vorhanden gewesene Ozon haben.

Sind z. B. 250 Grm. der Probeflüssigkeit entbläut worden, so wird das Gewicht des Ozons, welches diese Wirkung hervorgebracht, $\frac{250}{10} = 25$ Milligramm. betragen, wobei aber, wie man sieht, der ozonhaltigen Luft, welche durch die 250 Grm. verbrauchter Indigolösung verdrängt worden, keine Rechnung getragen ist.

Beträgt das auf die Temperatur von 0° und den Barometerstand von 76 Centimeter zurückgeführte Volumen der geprüften Luft 30 Liter und das Gewicht des darin gefundenen Ozons 30 Milligramme, so enthält diese Luft $\frac{1}{1298}$ Ozon, da unter den angegebenen Umständen ein Liter atmosph. Luft 1298 Milligramme wiegt und auf dieses Luftquantum ein Milligramm. Ozon kommt.

Meine neuen Versuche haben dargethan, dass atmosph. Luft durch Phosphor leicht bis zu $\frac{1}{1300}$ ozonisirt werden kann, und würde auf den Phosphor das Ozon nicht so energisch oxydierend einwirken, so liesse sich ein noch viel höherer Grad von Ozonisation erreichen. Ist aber einmal die atmosph. Luft bis zu etwa einem Dreizehnhundertel mit Ozon beladen, so scheint die Erzeugung dieses Körpers dem Verbräuche desselben nahezu gleich zu sein und tritt leicht die Entzündung des ozonerzeugenden Phosphors ein in Folge der lebhaften Oxydation, welche derselbe durch den von ihm allotropisirten Sauerstoff erleidet.

Schon oft habe ich die so grosse Aehnlichkeit hervorgehoben, welche zwischen den Wirkungen des Chlors und Ozons besteht; eine solche zeigt sich auch darin, dass dieses wie jenes schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch mit dem Phosphor verbindet. Es ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen, dass dieser Körper im reinen Ozongas wie im Chlor schon in der Kälte sich schnell entzünden würde.

Da, wie bereits erwähnt, meine titrirte Indigolösung noch bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut ist, so lässt sie sich noch stark verdünnen, um immer noch auffallend gefärbt zu erscheinen. Ich gebrauche daher noch zwei andere verdünntere Probenflüssigkeiten, die so titirt sind, dass 10 Grm. der einen durch $\frac{1}{10}$ Milligramm. Sauerstoff und 10 Grm. der andern Flüssigkeit durch $\frac{1}{100}$ Milligramm. Sauerstoff entbläut werden.

Man sieht leicht ein, dass mit Hülfe dieser gefärbten Flüssigkeiten noch kleine Bruchtheile eines Milligramms Ozon: der zehnte, hundertste, zweihundertste, ja wenn nöthig selbst noch der vierhundertste Theil eines Milligrammes sich bestimmen lassen. Diese so stark verdünnten Indigolösungen wende ich an, wenn es sich darum handelt, kleinere und sehr schwach mit Ozon beladene Luftvolumina auf dieses Agens zu prüfen.

Schüttle ich z. B. ein Liter schwach ozonisirter Luft mit meiner titrirten Indigolösung und werden von dieser hierbei fünf Gramme völlig entbläut, so folgt hieraus, dass in dieser Luft $\frac{1}{200}$ Milligramm Ozon vorhanden gewesen sei.

Da $2\frac{1}{2}$ Grm. dieser Probenflüssigkeit immer noch ein merkliches Volumen hat und deutlich blau gefärbt erscheint, und die Entbläuerung derselben durch $\frac{1}{400}$ Milligramm Ozon bewerkstelligt wird, so begreift man, dass noch der zweihundertmillionste Theil eines Pfundes Ozon nachgewiesen werden kann und erhellt ferner hieraus, dass die Indigolösung eins der empfindlichsten Ozonreagentien ist, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben. Dieser so ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen lassen sich auch mittelst des gelösten Indigoblaues eine Reihe das Ozon betreffende Thatfachen ermitteln, zu deren Kenntniss wir ohne diesen Farbstoff wohl nicht gelangen könnten.

So z. B. habe ich gefunden, dass 500,000fach mit atmosph. Luft verdünntes Ozon noch ganz deutlich riecht. Vermochte z. B. ein Liter künstlich ozonisirter atmosph. Luft noch $2\frac{1}{2}$

Grm. meiner schwächsten Indigolösung zu entfärben, so musste diese Luft $\frac{1}{400}$ Milligrm. Ozon, folglich $\frac{1}{1298} \times 400 = \frac{1}{519200}$ enthalten und ich finde, dass eine solche Luft noch ganz deutlich riecht. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass der bezeichnete Verdünnungsgrad noch ziemlich weit von der Grenze der Riechbarkeit entfernt ist und man wird wohl deshalb nicht zu weit gehen, wenn man annimmt, dass noch ein Milliontel Ozon durch die Nase in der atmosph. Luft erkannt werden kann. Diese Angaben zeigen, dass das reine Ozon eine intensiv riechende Substanz sein muss und lassen begreifen, dass atmosph. Luft, die nur $\frac{1}{300}$ dieser Materie enthält, noch einen so starken Geruch besitzt.

III.

Ueber die mittelbare Bleichkraft des Quecksilbers.

Es ist unlängst von mir gezeigt worden, dass das Quecksilber die Fähigkeit besitzt, das gewöhnliche Sauerstoffgas so zu erregen, dass es frische Guajactinctur bläut, Jodzink zersetzt u. s. w., überhaupt Oxydationswirkungen hervorbringt, ähnlich denen, welche das Ozon veranlasst.

Da letzteres bekanntlich die organischen Farbstoffe zerstört, so lag die Vermuthung nahe, dass diess auch der unter den erregenden Einfluss des Quecksilbers gestellte Sauerstoff thun werde, und, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird, verhält sich die Sache in Wirklichkeit so.

Schüttelt man in einer etwas geräumigen sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche 200 Grm. Quecksilber mit etwa 10 Grm. Wasser, durch Indigolösung oder ein indigoschwefelsaures Alkali noch deutlich gebläut, nur kurze Zeit lebhaft zusammen, so erscheint es gerade so entfärbt, als ob dasselbe mit Ozon, Chlor, oxygenirtem Terpenthinöl u. s. w. behandelt worden wäre. Erhöhung der Temperatur beschleunigt diese Farbenzerstörung.

In ähnlicher Weise lässt sich auch durch Cochenille oder Campeschenholz etwas geröthetes, durch Lackmustinctur gebläutes Wasser entfärben, woraus zu schliessen sein dürfte, dass das mit Quecksilber in Berührung gesetzte Sauerstoffgas die meisten wo nicht alle blauen und rothen organischen Farbstoffe zu zerstören vermag. Dass Indigolösung u. s. w., mit Phosphor und

Sauerstoffgas geschüttelt, entfärbt werde, ist neulich von mir umständlichst erwähnt worden; wir dürfen daher sagen, dass das Quecksilber (nur in viel schwächerem Grade) wie der Phosphor auf die Pflanzenfarben wirke, d. h. beide Körper, ähnlich so vielen unorganischen und organischen Materien, ein mittelbares Bleichvermögen besitzen.

Wären Platin, Gold und Silber bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Körper, so würden beim Schütteln derselben mit Sauerstoffgas und wässrigen Lösungen organischer Farbstoffe letztere ebenfalls zerstört werden.

Schon vor Jahren gab ich an, dass feuchtes, durch Indigolösung gefärbtes Papier da, wo es von frischem Platinschwamm berührt wird, sich im Laufe von 24 Stunden bleiche.

IV.

Ueber die mittelbare Bleichkraft des Stibäthyls.

Voriges Jahr stellten Herr Löwig und ich im Züricher Laboratorium einige Versuche mit Stibäthyl an in der Absicht, dessen Bleichkraft zu prüfen, und es ergab sich, dass diese merkwürdige Verbindung noch energischer als selbst der Phosphor die Indigolösung zerstörte. Wir führten eine kleine Menge Stibäthyl in verhältnissmässig viel Indigotinctur ein, schüttelten das Ganze mit atmosph. Luft zusammen und fanden, dass unter diesen Umständen der Farbstoff in wenigen Secunden zerstört war.

Das Stibmethyl, Kokodyl und andere Verbindungen ähnlicher Art werden ohne Zweifel wie das Stibäthyl wirken. Diese Materien sind bekanntlich so leicht oxydirbar, dass sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in atmosph. Luft entzünden; und man darf sie daher für noch kräftigere Sauerstofferreger als den Phosphor selbst ansehen und eben hievon auch ihr so grosses mittelbares Bleichvermögen ableiten.

V.

Ueber den Einfluss einiger Salze auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases.

1 Eisenoxydulsalze. Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur Eisenfeile mit einer wässrigen Lösung vollkommen oxydfreien schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxyduls und

Sauerstoffgas oder atmosph. Luft zusammen, so bildet sich ziemlich rasch sich ausscheidendes Eisenoxyd, viel rascher, als diess beim Schütteln des gleichen Metalls mit reinem Wasser und Sauerstoffgas geschieht, wobei noch zu bemerken ist, dass unter sonst gleichen Umständen die Oxydation des Eisens um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur der Salzlösung ist, so dass beim Siedepunkt derselben in kurzer Zeit verhältnissmässig viel Eisenoxyd sich bildet.

Bei dieser Oxydation des Eisens erleidet die Salzlösung keine Veränderung, woraus zu erhellen scheint, dass das Oxydulsalz keine andere Rolle als diejenige eines Sauerstofferregers spiele.

Da die Lösungen der Eisenoxydulsalze bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen unter Bildung von Oxydsalzen und wir ferner wissen, dass das dritte Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes im chemisch erregten Zustande sich befindet und desshalb viele metallische Substanzen, namentlich aber das Eisen, durch Eisenoxydsalzlösungen unter Bildung von Oxydulsalzen oxydirt werden, so möchte man geneigt sein anzunehmen: die erwähnte rasche Oxydation des Eisens finde so statt, dass erst das Eisenoxydulsalz in Oxydsalz übergeführt werde und letzteres dann den erregten Theil seines Sauerstoffes an das metallische Eisen abtrete.

Allein die Thatsache, dass die Menge des unter den erwähnten Umständen sich bildenden Oxydes viel grösser ist, als die Menge des Oxydes, welche sich in gleicher Zeit beim Schütteln der Eisenoxydulsalzlösung mit Sauerstoffgas bei Abwesenheit der Eisenfeile erzeugt, scheint zu beweisen, dass der Vorgang ein anderer als der vorhin erwähnte sei, d. h. dass noch ein anderer erregender Einfluss als derjenige des Oxydulsalzes mitwirke.

Das Eisen selbst dürfte dabei eine thätige Rolle spielen, und möglich ist es, dass alles mit Oxydulsalzlösung und Eisen in Berührung stehende Sauerstoffgas, welches in unserem Versuche zur Bildung des Eisenoxydes verwendet wird, unmittelbar an das Metall tritt, ohne vorher auch nur theilweise mit dem Oxydulsalze sich verbunden zu haben.

2. *Jodzink.* Zinkfeile mit blosssem Wasser und Sauerstoffgas geschüttelt oxydirt sich nur langsam, wird aber dem Wasser Jodzink beigelegt, so erfolgt unter sonst gleichen Umständen die

Oxydation des besagten Metalls verhältnissmässig sehr rasch und zwar um so schneller, je höher die Temperatur. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass hierbei das Zinksalz unverändert bleibt, Erwähnung verdient aber die Thatsache, dass die Jodzinklösung, nachdem man sie erst mehrere Minuten lang mit Metall und Sauerstoff geschüttelt und dann einige Zeit ruhig stehen gelassen hat, deutlich gelb gefärbt erscheint, was von freiem Jod herrührt, wie man sich leicht hievon mit Hülfe des Stärkekleisters überzeugen kann. Kaum brauche ich zu sagen, dass bei wieder holtem Schütteln der Flüssigkeit mit der Zinkfeile diese Färbung wieder verschwindet.

Diese Jodausscheidung giebt der Vermuthung Raum, dass das in unserem Versuch auftretende Zinkoxyd nicht durch unmittelbare Oxydation des dabei angewendeten Zinkes, sondern aus dem Jodzink entstehe, dadurch nämlich, dass der unter den erwähnten Umständen erregte Sauerstoff mit dem Zinke des Jodzinkes sich vereinigt unter Abscheidung von Jod.

Beim Schütteln verbaünde sich dieses Jod sofort wieder mit dem vorhandenen Zink zu Jodzink, von welchem Salz also immer wieder eben so viel gebildet, als hievon von dem erregten Sauerstoff zerlegt würde, so dass es also den Anschein haben müsste, als ob das gelöste Jodsalz keine Veränderung erleide und das metallische Zink unmittelbar von dem anwesenden Sauerstoff oxydirt werde.

Da ich die sogenannten einfachen Salzbilder gemäss der ältern Lehre für Superoxyde noch nicht isolirter Radikale: des Muriums, Bromiums und Jodiums und die Chlor-, Brom- und Jodmetalle für Verbindungen von Muriumoxyd (die wasserfreie Salzsäure der ältern Chemiker) u. s. w. mit Metalloxyden ansehe, so muss ich natürlich den Vorgang in anderer als der erwähnten Weise erklären.

Jodzink ist nach dieser Ansicht Jodiumoxyd + Zinkoxyd; ersteres wird in unserem Versuch zu Jodiumsuperoxyd (Jod) oxydirt und das Zinkoxyd nicht gebildet, sondern ausgeschieden. Das Jodiumsuperoxyd mit dem vorhandenen metallischen Zink zusammentreffend giebt an dieses seinen erregten Sauerstoff ab, um wieder Jodzink zu bilden.

Das Jodiumoxydhydrat (Jodwasserstoffsäure) und Eisenoxydhydrat sind ziemlich kräftige Sauerstofferreger und wandeln sich

deshalb schon in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas jenes! in Jodiumsuperoxyd, dieses in Eisenoxyd um; und wie das Eisenoxydul noch im Salzzustande erregend auf den Sauerstoff wirkt, so in einigen Fällen auch das an andere Metalloxyde gebundene Jodiumoxyd. Das Eine z. B. als Eisenoxydulsulphat, das Andere als Jodzink. Nach meinen Erfahrungen wird eine farblose Lösung des letztern Salzes in Berührung mit Sauerstoff allmählich gelb, äusserst langsam in der Dunkelheit, viel rascher aber im Sonnenlicht, welche Färbung von frei gewordenem Jod herrührt.

Dass unter den gleichen Umständen in einer Eisenoxydul-lösung sich Eisenoxyd (Eisenoxydsalz) erzeugt, ist wohl bekannt.

Anwesenheit von metallischem Eisen in der Eisenlösung, Anwesenheit von metallischem Zink in der Jodzinklösung befördert die Bildung von Eisen- und Zinkoxyd, wie ich anzunehmen geneigt bin, zum Theil in Folge eines erregenden Einflusses, den die genannten Metalle selbst auf das mit ihnen in Berührung gesetzte gewöhnliche Sauerstoffgas ausüben.

VI.

Ueber Eisenoxydsalze.

Lösungen säuerlicher Eisenoxydsalze, z. B. des salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Eisenoxydes werden bekanntlich beim Vermischen mit einer gehörigen Menge Wassers farblos. So beschaffene Flüssigkeiten (wie natürlich auch die concentrirten Lösungen) färben sich bei Zusatz wässriger schwefliger Säure braunroth, entfärben sich aber nach und nach von selbst wieder, rascher in der Wärme, langsamer in der Kälte.

Ich finde, dass mit der genannten Säure noch $\frac{1}{10000}$ Salzes in einer Lösung deutlich sich erkennen lässt, weshalb man dieselbe als Reagens auf Eisenoxydsalze anwenden könnte.

Giesst man z. B. auf Eisenvitriolkrystalle concentrirte schweflige Säure. so färbt sich diese augenblicklich braungelb, falls jene auch nur kleine Mengen Eisenoxydsalzes enthalten, während sie bei vollkommener Reinheit des Oxydulsalzes farblos bleibt. Die durch schweflige Säure gefärbten Eisenoxydsalzlösungen werden durch einige Tropfen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Salzsäure augenblicklich wieder farblos,

eben so durch Schütteln mit fein zertheiltem Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, ja selbst Silber.

Da letztere Reactionen auf eine Ueberführung der Oxydsalze in Oxydulsalze beruhen, so kann damit bequem die reducirende Wirkung der erwähnten Metalle auf die Eisenoxydsalze oder das oxydirende Vermögen der letztern augenscheinlich gemacht werden.

Aehnlich der schwefligen Säure wirken auch die arsenige Säure, Weinsäure, Zitronensäure u. a. m. auf die farblosen Eisenoxydsalzlösungen ein, und eben so färben sich Weingeist und Holzgeist beim Vermischen mit solchen Lösungen gelb, oder was das Gleiche ist, färben sich gleiche Volumina Weingeist und Wasser durch gleiche Mengen einer concentrirten Eisenoxydsalzlösung, z. B. Eisenchlorid, verschieden stark, Weingeist (oder Holzgeist) viel stärker als Wasser. Eine dicke farblose Lösung arabischen Gummis lieferte mit einer farblosen Eisenoxydlösung ebenfalls ein noch deutlich gelb gefärbtes Gemisch.

Worauf alle diese Färbungen beruhen, weiss ich nicht zu sagen. Es mögen sich unter den erwähnten Umständen schweflige Säure, arsenigsaure u. s. w. Eisenoxydsalze bilden und von diesen zunächst die gelbe Färbung herrühren.

Dass Eisenoxydhydrat mit wässriger schwefliger Säure eine anfänglich braunroth aussehende Flüssigkeit liefert, ist bekannt und ich finde, dass diese Färbung durch einige Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w., wie auch durch Schütteln mit den oben erwähnten Metallen wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Aber warum ist selbst eine sehr verdünnte Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd u. s. w. noch so stark gefärbt? Für die Beantwortung dieser Frage dürfte der Umstand beachtenswerth sein, dass alle die unsere Eisenoxydsalzlösungen färbenden Substanzen oxydirbare Materien sind, welche die Oxydsalze allmählich in Oxydulsalze verwandeln und als Sauerstoff-erreger wirken, wie diess meine vorjährigen Versuche gezeigt haben.

Sollte die von ihnen verursachte Färbung etwa von einem erregenden Einfluss herrühren, den sie auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes ausüben, mit dem sie chemisch

vergesellschaftet werden, d. h. sollten sie die Färbung in gleicher Weise veranlassen, wie diess die Wärme thut?

VII.

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu einigen Jodmetallen.

Wässrige schweflige Säure mit Jodkalium, Jodnatrium, Jodzink, Jodeisen zusammengebracht, färbt sich sofort stark gelb, welche Färbung beim Verjagen der Säure durch Hitze oder bei Zusatz von Kali oder Ammoniak wieder verschwindet. Eben so werden Jodkaliumkrystalle u. s. w. in gasförmiger schwefliger Säure gelb, entfärben sich aber in der Luft von selbst wieder. Worauf diese Reaction beruht, weiss ich nicht anzugeben.

LII.

Ueber die Eigenschaften des Schwefels.

Von

Ch. Sainte-Claire Deville.

(*Compt. rend.* XXXIV. 14, 534.)

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel. — In der Sitzung der Akademie vom 17. Januar des Jahres 1848 lehrte ich eine Varietät von Schwefel kennen, welche in Schwefelkohlenstoff, bekanntlich dem besten Lösungsmittel des gewöhnlichen Schwefels, unlöslich ist. Seit dieser Zeit haben Fordos und Gélis*) dieselbe Varietät durch andere Verfahrungsweisen dargestellt.

Die jetzt mitzutheilenden Untersuchungen bestätigen eben sowohl die Genauigkeit meiner frühern Zahlen, als auch meine Muthmaassung, dass diese Modification von einer Erhärtung herrührt, welche der schmelzende oder dampfförmige Körper bei

*) S. d. Journ. LIII, 102.