

# Ueber einige Oxydationswirkungen des Ozons

Autor(en): **Schönbein, C.F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **34 (1849)**

PDF erstellt am: **26.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-89813>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## B e i l a g e 13.

---

### Ueber einige Oxydationswirkungen des Ozons.

Von

**C. F. Schönbein.**

Gleich beim Beginn meiner Untersuchungen über das Ozon fand ich, dass dasselbe durch die meisten metallischen Körper schon in der Kälte zerstört wird und die niedrigeren Oxydationsstufen vieler Metalle, mit Ozon in Berührung gesetzt, in die höhern sich verwandeln, z. B. die basischen Oxyde des Kobalts, Nickels, Mangans, Bleies und Silbers in die Superoxyde dieser Metalle. Ich fand ferner, dass aus den wässerigen Lösungen basischer Bleisalze und der gewöhnlichen Mangansalze die Superoxyde des Bleies und Mangans durch Ozon gefällt werden. Hieraus liess sich schliessen, dass die oxydirbaren Metalle in Berührung mit Ozon bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Maximum sich oxydiren und hierüber angestellte Versuche haben dargethan, dass dem wirklich so ist.

Einige mit Silber, Blei und anderen Metallen erhaltene Ergebnisse theilte ich schon vor einem Jahre der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Solothurn mit und da ich seither diesen Gegenstand weiter verfolgt habe, so stelle ich hier einige der hierauf sich beziehenden von mir unterdessen ermittelten Thatsachen zusammen.

#### I. Oxydation des Silbers.

Auf volta'schem Wege erhaltenes Silberpulver wird durch eine etwa drei Fuss lange Glasröhre gleichförmig vertheilt und darüber längere Zeit möglichst stark ozonisirte Luft geleitet,

nachdem diese vorerst durch Kalilösung, dann durch Chlorcalcium gegangen und somit von Säuren und Wasser befreit worden war. Ich ozonisire die zu diesem Versuche dienende Luft in grossen Ballonen in der von mir schon oft angegebenen Weise und bemerke noch, dass ich den Phosphor im Gefässe immer so lange verweilen lasse, bis ein in dasselbe eingeführter, mit Jodkaliumkleister behafteter Papierstreifen augenblicklich blauschwarz sich färbt. Bei einer Temperatur von 18 — 20° und Anwendung zwei Zoll langer Phosphorstücke, die zur Hälfte im Wasser liegen, sind etwa 8 Stunden nöthig, um die Luft eines 30 — 40 Liter fassenden Ballones bis zum Maximum zu ozonisiren. Um ohne Unterbrechung derartige Luft über Silber strömen lassen zu können, benütze ich 6 — 8 Ballone, von denen jeder, sobald dessen ozonisirte Luft über das Silber getrieben ist, sein Phosphorstück und Wasser wieder erhält zum Behufe der Erzeugung neuen Ozones.

Wer mit diesem oxydirenden Ozon arbeiten will, dem rathe ich die Anwendung der erwähnten Erzeugungsmethode an, da sie meiner vieljährigen Erfahrung zufolge die beste ist, welche wir bis jetzt kennen.

Das Strömen der ozonisirten Luft über das Silberpulver dauert nicht lange, ohne seine oxydirende Wirkung durch die eintretende Färbung des Metalles zu äussern, welche anfänglich bräunlich ist, bei hinreichend lange dauernder Operation aber endlich sammetschwarz wird. Da die Luft, welche über das Silber gegangen, immer noch einiges Ozon enthält, so benütze ich dieselbe zum Oxydiren anderer Stoffe, lasse ich sie z. B. durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes gehen, um das rothe Cyanid zu erhalten u. s. w.

Wegen der verhältnissmässig kleinen Menge des in unserer Luft vorhandenen Ozons, wie auch des Umstandes halber, dass ein merklicher Theil dieses Ozons unverwendet über das Silber wegströmt, wird es leicht begreiflich, dass die vollständige Oxydation selbst unbedeutender Quantitäten dieses Metalles ziemlich viel Zeit erfordert. Um z. B. nur zwei Gramme Silbers bis zum Maximum zu oxydiren, war ein vierzehntägiges Strömen

ozonisirter Luft über das Metall nothwendig. Bemerken will ich noch, dass das Silberpulver durch feuchte ozonisirte Luft ein wenig rascher als durch trockene oxydirt zu werden scheint. Das einfachste Mittel zu erkennen, ob das Silberpulver vollständig oxydirt sei, besteht darin, dass ein wenig der schwarzen Materie auf ein Uhrglas gebracht und mit einigen Tropfen reiner Salzsäure übergossen wird. Wandelt sich besagte Materie augenblicklich in eine blendend weisse Substanz um, die sich in wässerigem Ammoniak vollständig auflöst, so enthält die schwarze Materie keine Spur metallischen Silbers mehr und darf dieses Metall als vollständig bis zum Maximum oxydirt angesehen werden. Etwas rascher und bequemer gelangt man zu diesem Ziele, wenn das Silber im compacten Zustande der Einwirkung des Ozons ausgesetzt wird, welche Thatsache man sich nicht versehen sollte.

Ich pflege Bleche reinen Silbers von 6" Länge, 1" Breite und 1'" Dicke an Platindrähten in möglichst stark ozonisirte, von Säure gereinigte und luftdicht verschlossene Ballone aufzuhängen und finde, dass dieselben schon nach einer halben Stunde einen merklich starken grauschwarzen Anflug zeigen und nach 4—5 Stunden alles in dem Gefässe vorhandene Ozon zerstören. Wenn diess geschehen, so ist das Silberblech mit einer grauschwarzen Materie bedeckt, welche sich häufig mit Hülfe eines Messers in zolllangen Blättchen von der Breite des Bleches abschälen lässt. Sonderbarer Weise findet bisweilen die Bildung der grauschwarzen Materie am Silberblech so langsam statt, dass derselbe Tage lang im Ballon hängen kann, ohne dessen Ozongehalt gänzlich zu zerstören, in welchem Falle dann auch die Menge des erzeugten Oxydes gering ausfällt und dieses nicht in Blättchen vom Metallblech sich ablösen lässt. Auf welchen Ursachen diese Verschiedenheit des Verhaltens des Silbers beruht, habe ich noch nicht zu ermitteln vermocht.

Findet die Einwirkung des Ozons auf das Silberblech in gewöhnlicher Weise statt, so erhalte ich von jedem der oben erwähnten Stücke, das den Ozongehalt eines einzigen Ballons

erschöpft hat, ein Decigramm besagter schwarzer Materie, woraus erhellt, dass man von derselben mit Hülfe einiger Ballone und Silberbleche in wenigen Tagen schon merkliche Mengen erhalten kann.

Die Eigenschaften dieser Substanz sind folgende:

Sie ist samtschwarz, wenn aus feinem Silberpulver erhalten, grauschwarz, wenn aus Silberblech gewonnen, ohne krystallinische Textur, anfänglich geschmacklos, bald aber auf der Zunge einen widrigen Metallgeschmack entwickelnd; mit Wasser geschüttelt ertheilt sie demselben den gleichen Geschmack und scheidet sich aus dieser Lösung im Sonnenlicht ein schwarzes feines Pulver ab, welches ich noch nicht näher untersucht habe und metallisches Silber sein dürfte. Ein solches Metallgeschmack zeigendes Wasser bläut rasch schwachgeröthetes Lackmuspapier und färbt Veilchensaft grün. Wasser durch Indigolösung gebläut oder durch Campeschenholz geröthet, wie auch Weingeist durch Alkannawurzel geröthet, werden, mit unserm Pulver geschüttelt, schon in der Kälte entfärbt. Die schwarze Materie mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, verursacht eine stürmische Chlorgasentwicklung unter Bildung blendend weissen Chlorsilbers. Mit Bromwasserstoffsäure liefert sie freies Brom und Bromsilber, mit Jodwasserstoffsäure freies Jod und Jodsilber. Mit Jodkaliumlösung geschüttelt bildet sie sofort Jodsilber, ohne dass sich hiebei Sauerstoffgas entwickelt, es wird die Lösung viel alkalischer, als es die reine Jodkaliumlösung ist und erlangt zu gleicher Zeit die Eigenschaft, wenn man Jodsilber abfiltrirt, durch noch so stark verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., Jod aus sich abscheiden zu lassen. In ähnlicher Weise, jedoch weniger rasch, wirkt das schwarze Pulver auf Bromkaliumlösung ein und selbst gelöstes Chlorkalium erleidet noch eine merkliche Veränderung ähnlicher Art und wird alkalisch.

Ueber die hiebei stattfindenden chemischen Vorzüge werde ich an einem andern Orte reden. Wasser, so wenig des gelben Blutlaugensalz enthaltend, dass die Lösung farblos erscheint, wird durch Schütteln mit dem schwarzen Pulver rasch gelb,

was von der Bildung des rothen Cyanides herrührt. Wie durch die metallischen Superoxyde die frische Guajaktiaktur rasch gebläut wird, so auch durch unsere Substanz. Bei einer Temperatur, die noch weit unter der Rothglut ist, wird die schwarze Materie weiss, d. h. in metallisches Silber übergeführt unter Entbindung eines Gases, das sich in jeder Beziehung wie reines Sauerstoffgas verhält und in dem auch nicht eine Spur Untersalpetersäure enthalten ist. Hundert Theile unserer Materie lieferten mir als Mittel aus drei Analysen 87 Proc. metallischen Silbers, ein Ergebniss, das mit der Formel  $AgO^2$  zusammenstimmt, und somit zu der Annahme berechtigt, dass unser schwarzes Pulver ein normales Silbersuperoxyd ist.

Es fragt sich noch, ob das mit Ozon in Berührung gebrachte Silber anfänglich in basisches Oxyd verwandelt werde und aus diesem dann erst das Superoxyd entstehe? Folgende Angaben beantworten diese Frage verneinend und beweisen, dass das Silber durch Ozon auf einmal bis zum Maximum oxydirt wird. Hat man über Silberpulver eben nur so lange Ozon gehen lassen, bis das Metall etwas gebräunt erscheint, und übergiesst man nun das Pulver mit Salzsäure, so werden schon deutliche Spuren freien Chlores zum Vorschein kommen, was offenbar nicht geschehen würde, wenn das Silberpulver nur Silberoxyd und nicht schon Superoxyd enthielte. Ein gleiches Ergebniss wird erhalten, wenn man Silberblech, in ozonisirter Luft aufgehängt, abschabt, sobald es wirklich angelaufen ist. Das Geschabsel mit Salzsäure übergossen verwandelt sich in Chlorsilber unter Entbindung von Chlor.

## II. Oxydation des Stickstoffes.

Wenn die Leichtigkeit, mit welcher selbst das Silber durch das Ozon schon in der Kälte bis zum Maximum oxydirt wird, das Oxydationsvermögen dieses Körpers in auffallender Weise bekrundet, so gibt es einige andere Thatsachen, welche das gleiche Vermögen in einem noch höhern Grade zeigen.

Jeder Chemiker kennt die Abneigung des Stickstoffes, mit den übrigen Elementen chemische Verbindungen einzugehen,

eine Abneigung, welche in der That so gross ist, dass mit ihm selbst der so verbindungsbegierige Sauerstoff nicht auf unmittelbarem Wege chemisch vergesellschaftet werden kann. Dass das Ozon unter gegebenen Umständen den Stickstoff zur Salpetersäure zu oxydiren vermöge, habe ich schon vor Jahren darzuthun versucht, und nachstehende Mittheilungen, denke ich, werden über die Richtigkeit meiner frühern Angaben keinen Zweifel mehr übrig lassen.

Bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte atmosphärische Luft entsteht bekanntlich Ozon, das sich theilweise in die Umgebung zerstreut, theils und zwar vorzugsweise den Phosphor in die sogenannte phosphotische Säure verwandelt. Merkwürdig ist nun, dass unter diesen Umständen auch ein kleiner Theil des atmosphärischen Stickstoffes zu Salpetersäure oxydirt wird, welche Verbindung sich neben der phosphotischen Säure in dem von Phosphor umgebenden Wasser löst. Die Anwesenheit der Salpetersäure in der erwähnten Flüssigkeit erhellt aus folgenden Angaben:

Eine merklich grosse Menge der bei der Ozonbereitung gelegentlich erhaltenen, ziemlich stark mit Wasser verdünnten phosphotischen Säure wurde durch Kalkhydrat vollkommen gesättigt, das Ganze durchgeseiht, das Filtrat auf ein kleines Volumen abgedampft und die hiebei erhaltene Flüssigkeit so lange mit einer Lösung kohlen-sauren Kalis versetzt, als jene durch diese noch getrübt wurde. Die Flüssigkeit abermals filtrirt und noch weiter eingedampft, lieferte Salpeterkrystalle, deren Menge freilich im Verhältniss zur Quantität der verbrauchten phosphotischen Säure sehr klein ausfiel. Der in beschriebener Weise erhaltene Kalisalpeter beweist zur Genüge die Richtigkeit der oben gemachten Angabe, dass sich bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte atmosphärische Luft neben der phosphotischen Säure auch Salpetersäure erzeuge. Die Bildung dieser Säure könnte nun möglicher Weise auf zweierlei Art erfolgen: Der Stickstoff verbindet sich entweder mit dem freien Sauerstoff der Luft, wie man früher glaubte und es wohl noch glaubt,

dass diess auch der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur thue, oder mit dem Sauerstoff des Ozons, wie ich annehme, dass diess mit dem Phosphor bei seiner langsamen Verbrennung der Fall sei. Es ist in neuerer Zeit nicht selten die Behauptung als Erfahrungssatz ausgesprochen worden: es vermöge ein Stoff den andern chemisch gleichsam anzustecken, es könne z. B. ein in Oxydation begriffenes Metall ein mit ihm in Berührung stehendes minder oxydirbares zur Aufnahme von Sauerstoff bestimmen. Diejenigen, welche diese Behauptung für richtig halten, werden wohl geneigt sein, anzunehmen, dass im vorliegenden Falle die Oxydation des Stickstoffes durch diejenige des Phosphors vermittelt werde. Was mich betrifft, so vermag ich der chemischen Ansteckungstheorie nicht beizutreten und noch weniger die in Rede stehende Salpetersäurebildung daraus abzuleiten. Ich nehme an, dass es das Ozon ist, welches unter den angegebenen Umständen einen Theil des atmosphärischen Stickstoffes zu Salpetersäure oxydirt und stütze diese Meinung auf folgende Thatsachen:

Der Luftgehalt eines Ballons bis zum Maximum in gewohnter Weise ozonisirt und durch Waschen mit Wasser von allen Säuretheilchen gereinigt, wurde mit 4 Unzen Kalkhydrates und einem Pfund destillirten Wassers so lange geschüttelt, bis das Ozon merklich verschwunden war. Die gleiche Kalkmilch brachte ich nacheinander in eine Anzahl ozonisirter Ballone, diese mit jener immer so lange schüttelnd, bis die Gefässe beinahe geruchlos waren. Nachdem 24 Ballone in der angegebenen Art ihres Ozons durch die Kalkmilch beraubt worden waren, wurde diese filtrirt, zum Filtrat so lange gelöstes kohlensaures Kali gefügt, als noch Trübung erfolgte, abermals filtrirt und die Flüssigkeit bis zur nöthigen Concentration eingedampft. Aus dieser Lösung erhielt ich, obwohl kleine, doch deutliche Salpeterkrystalle. Da man keinen Kalisalpeter erhält, wenn anstatt ozonisirter die gewöhnliche atmosphärische Luft angewendet wird, so sieht man, dass das Ozon bei der erwähnten Nitrification eine wesentliche Rolle spielt, welche wohl in nichts Anderem bestehen



kann, als in der von ihm bewerkstelligten Oxydation des Stickstoffes, vermittelt durch die prädisponirende Verwandtschaft des Kalks zur Salpetersäure.

Der in der Geschichte der Chemie so wichtig gewordene Versuch *Cavendish's* über die Bildung der Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff unter Mithilfe elektrischer Funken hängt höchst wahrscheinlich auf das Genaueste mit der vorhin erwähnten Erzeugungsweise der gleichen Säure zusammen. Bis jetzt hat man angenommen, dass unter elektrischem Einfluss Stick- und Sauerstoff unmittelbar zu Salpetersäure vereinigt würden. Eine solche Annahme halte ich gerade für so irrig als diejenige, welche dem Phosphor das Vermögen beimessen wollte, die unmittelbare Vereinigung des Stickstoffes mit dem Sauerstoff zu bewerkstelligen. Auf eine für uns noch gänzlich unerklärliche Weise bestimmt die Elektrizität wie der Phosphor die Bildung des Ozons in feuchtem Sauerstoffgas; findet sich nun in letzterem auch Stickstoff vor, so wird ein Theil dieses Elementes durch Ozon im Augenblick oxydirt, wo dasselbe unter den vorhin erwähnten Umständen zum Vorschein kommt. Phosphor und Elektrizität bewerkstelligen demgemäss die Bildung der Salpetersäure nur auf eine mittelbare Weise, d. h. dadurch, dass sie das so kräftig oxydirende Ozon erzeugen helfen, welches dann einen Theil des vorhandenen Stickstoffes in Salpetersäure verwandelt. Auf diese Weise erfolgt höchst wahrscheinlich auch die von *Davy* zuerst beobachtete Salpetersäurebildung am positiven Pol einer Säule, deren Strom durch stickstoffhaltiges Wasser geleitet wird; es entsteht am besagten Pole Ozon und dieses oxydirt den im Wasser gelösten Stickstoff zu Salpetersäure.

### III. Oxydation des Jodes.

Obgleich dieser Körper wenig Neigung hat, sich mit Sauerstoff zu verbinden, so ist er doch viel oxydirbarer, als der Stickstoff, wesshalb zum Voraus erwartet werden darf, dass durch das Ozon das Jod noch leichter zu Jodsäure, als der Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt werde. Schüttelt man eine

wässrige Jodlösung mit einer hinreichenden Menge ozonisirt Luft, so verschwindet die braungelbe Färbung derselben vollständig und erhält man eine Lakmus röthende Flüssigkeit, die alle Reaktionen der Jodsäure zeigt und welche als Rückstand reine weisse Jodsäure lässt.

---