

Ueber die verschiedenen Zustände des Sauerstoffs

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): **40 (1855)**

PDF erstellt am: **10.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-89885>

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.

X. Ueber die verschiedenen Zustände des Sauerstoffs.

Von Hrn. C. F. Schönbein.

Zu den interessantesten Thatsachen, welche die neuere Chemie ermittelt hat, gehört sicherlich die Fähigkeit einiger für einfach gehaltenen Stoffe in wesentlich von einander verschiedenen Zuständen zu existiren, welche man allotrope Modifikationen eines Körpers zu nennen pflegt.

Anfänglich lernte man diese Fähigkeit an festen Elementen kennen, am Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor u. s. w.; später wurde gefunden, daß auch ein gasförmiger Körper allotroper Modifikationen fähig sei, nämlich der Sauerstoff, mit welchem Gegenstände ich mich seit sechszehn Jahren beinahe ausschließlich beschäftige. Schon Berzelius behauptete, daß ein elementarer Stoff nicht bloß im freien, sondern auch im chemisch gebundenen Zustand in verschiedenen allotropen Modifikationen zu bestehen vermöge, und ich selbst habe schon seit Jahren diese Ansicht mit Bezug auf den Sauerstoff geltend zu machen gesucht.

Was die beiden Zustände betrifft, in welchen wir dieses Element kennen gelernt haben, so unterscheiden sie sich in chemischer Hinsicht hauptsächlich dadurch, daß der Sauerstoff in dem einen Zustand schon bei gewöhnlicher Temperatur ein eminentes oxidirendes Vermögen besitzt, in dem andern dagegen unter den gleichen Umständen gegen alle einfachen Stoffe und gegen die Mehrzahl oxidirbarer zusammengesetzter Materien chemisch gleichgültig sich verhält. Seines Geruches halber habe ich bekanntlich dem chemisch thätigen Sauerstoff den Namen Ozon oder ozonisirter Sauerstoff und das Zeichen $\overset{\circ}{\text{O}}$ gegeben, um ihn vom gewöhnlichen zu unterscheiden.

Wie schon bemerkt, bringt der ozonisirte Sauerstoff in seinem freien Zustand selbst in der Kälte eine Reihe von Oxidationswirkungen hervor, die der gewöhnliche nicht zu bewerkstelligen vermag; so oxidirt er die Mehrzahl der einfachen Stoffe und die meisten oxidirbaren Verbindungen unorganischer und organischer Art. Als ein sehr charakteristisches Kennzeichen des organisirten Sauerstoffes kann dessen Fähigkeit bezeichnet werden Jod aus Jodmetallen abzuschneiden, die Basis der Manganoxidulsalze zu Superoxid, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxidiren und mit dem frischen Guajak eine blaue Verbindung einzugehen.

Viele Wirkungen, die der gewöhnliche freie Sauerstoff nicht zu bewerkstelligen im Stande ist, bringen nicht wenige oxidirte Verbindungen gerade so hervor, wie dieß der freie ozonisirte Sauerstoff thut, und namentlich die vorhin erwähnten Reaktionen, welche Thatsache mich hauptsächlich bestimmte, in derartigen Verbindungen den Sauerstoff im ozonisirten Zustande anzunehmen.

Zu den Verbindungen, deren Sauerstoffgehalt ich entweder nur theilweise oder gänzlich als ozonisirt ansehe, rechne ich z. B. das Wasserstoffsuperoxid, die Untersalpetersäure, die Chromsäure, die metallischen Superoxide, die Oxide aller edeln Metalle u. s. w. In den letzten Jahren habe ich gefunden, daß auch organische Materien mit ozonirtem Sauerstoff vergesellschaftet sein können, wie z. B. die sogenannten Camphenöle: das Terpentinöl, Zitronenöl, Lavendelöl u. s. w.

Es gibt nach meinen Erfahrungen drei Substanzen, mit deren Hülfe in bequemer Weise das Vorhandensein des ozonisirten Sauerstoffes in einer Verbindung sich nachweisen läßt, nämlich das in Weingeist gelöste Guajakharz, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau und das mit Stärke vermengte Jodkalium.

1. Guajak. Dieses Harz verhält sich zum ozonisirten Sauerstoff gerade so, wie die Stärke zum Jod; jenes wie diese bilden eine lockere tiefblaue Verbindung, und es ist die Empfindlichkeit des Guajakes gegen ozonisirten Sauerstoff wenigstens eben so groß, als diejenige der Stärke gegen Jod, wie daraus erhellt, daß Weingeist, der nur $\frac{1}{10000}$ des Harzes gelöst enthält, durch ozonisirten Sauerstoff auf das Tiefste gebläut und selbst eine Lösung, in der sich ein halb Milliontel Guajak befindet, noch merklich gefärbt wird.

Damit aber das Harz diesen hohen Grad von Empfindlichkeit zeige, muß es noch gänzlich unverändert, darf es daher nicht der verändernden Einwirkung der beleuchteten atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen sein, und hat man deshalb Harzstücke zum Gebrauche auszuwählen, die noch durchsichtig und gelb, anstatt trüb und grün sind. Ueberdies muß die Guajakinctur, wenn sie als Reagens auf ozonisirten Sauerstoff angewendet werden soll, immer frisch bereitet werden, weil eine alte Harzlösung schwächer oder gar nicht mehr wirksam ist.

2. Indigolösung. Wie früher erwähnt, wird das Indigoblau durch Aufnahme von ozonisirtem Sauerstoff in Isatin verwandelt und eben dadurch entbläut. Da nun schon eine äußerst geringe Menge dieses in Schwefelsäure gelösten Farbstoffes ein verhältnißmäßig großes Volumen Wassers merklich stark blau färbt, so können mittelst durch Indigotinctur gebläuten Wassers selbst verschwindend kleine Spuren ozonisirten Sauerstoffes nachgewiesen werden, auf welche man aus der Entfärbung des Indigowassers schließt.

Ich habe mir zum Behufe der volumetrischen Bestimmung des Ozongehaltes von Gasgemengen eine Indigolösung so titriert, daß 10 Gramme derselben durch einen Milligramm ozonisirten Sauerstoffes entbläut werden, und es ist kaum nö-

thig, ausdrücklich zu bemerken, daß diese Probestüffigkeit noch bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt erscheint.

3. Jodkaliumstärke. Da der ozonisirte Sauerstoff aus dem Jodkalium Jod frei macht und dieses die feuchte Stärke bläut, so gebrauche ich schon längst von Jodkaliumstärke durchdrungenes Papier als Reagens und schließe aus dessen Blauwerden auf das Vorhandensein von ozonisirtem Sauerstoff.

Von der Annahme ausgehend, daß in den vorhin erwähnten Oxiden, Superoxyden, Säuren u. s. w. ozonisirter Sauerstoff vorhanden sei, habe ich mich schon seit Jahren bemüht, denselben aus den besagten Verbindungen abzutrennen, ohne aber bis jetzt das erwünschte Ziel erreicht zu haben.

Allerdings läßt sich aller ozonisirte Sauerstoff mit Hülfe der Wärme aus diesen Verbindungen leicht frei machen, aber der so erhaltene Sauerstoff befindet sich nicht mehr in dem Zustande, in welchem er in der Verbindung existirte; er scheidet sich als gewöhnlicher Sauerstoff aus. Jetzt, da wir durch meine eigenen und die Versuche anderer Chemiker wissen, daß der freie ozonisirte Sauerstoff unter dem Einflusse der Wärme in gewöhnlichen übergeführt wird, kann die Thatsache, daß unter den vorhin erwähnten Umständen gewöhnlicher Sauerstoff zum Vorschein kommt, nicht mehr auffallen; denn wie der freie, so erleidet auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff unter dem Einflusse der Wärme eine allotrope Modifikation, und meinem Dafürhalten nach liegt gerade die nächste Ursache der Abscheidung des Sauerstoffes aus einer Anzahl oxidirter Materien in der durch die Hitze bewerkstelligten Ueberführung ihres ozonisirten Sauerstoffes in gewöhnlichen, wie ich dies schon an einem andern Orte zu zeigen gesucht habe. Hier will ich nur auf die Thatsache aufmerksam machen, daß alle oxidirten Materien, welche bei höherer Temperatur Sauerstoff frei wer-

den lassen, gerade diejenigen sind, welche ozonisirten Sauerstoff enthalten.

Wie ich in letzter Zeit gefunden habe, befindet sich jedoch nicht aller Sauerstoff, der durch Erhitzung aus besagten sauerstoffhaltigen Substanzen entwickelt wird, im gewöhnlichen Zustand; ein Theil, freilich ein äußerst kleiner, entgeht dem desozonisirenden Einfluß der Wärme, d. h. wird als ozonisirter Sauerstoff entbunden. Die Menge desselben ist zwar so unbedeutend, daß sie sich nur durch die allerempfindlichsten Reagentien nachweisen läßt, indessen doch noch groß genug, um über das Vorhandensein von ozonisirtem Sauerstoff nicht den geringsten Zweifel zu gestatten.

Ehe ich in weitere Einzelheiten über diese merkwürdige Thatsache eintrete, will ich bemerken, daß um so weniger ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, je höher die Temperatur ist, erforderlich zur Entbindung des Sauerstoffes aus einer zersetzungsfähigen oxidirten Materie. Die Oxide des Goldes, Platins und Silbers, welche ihren Sauerstoff bei einem niedrigeren Sitzgrade fahren lassen, als dieß z. B. das Quecksilberoxid thut, liefern auch merklich mehr ozonisirten Sauerstoffes, als das letztgenannte Oxid; die Superoxide des Bleies, Wismuthes und Nickels reduciren sich leichter zu den basischen Oxiden dieser Metalle, als das Mangansuperoxid, und der aus jenen Superoxiden entbundene Sauerstoff zeigt auch die Ozonreactionen stärker, als es der aus dem Braunstein entbundene thut.

Das empfindlichste und daher geeignetste Mittel, die Anwesenheit von Ozon in dem durch Erhitzen aus oxidirten Materien entwickelten Sauerstoff nachzuweisen, ist das in Weingeist frisch gelöste Guajakharz, und die einfachste Art, den Versuch anzustellen, ist folgende: Man bringt in ein kleineres Probeglas einige Decigramme der oxidirten Materie, in mög-

licht wasserfreiem Zustand, zum Beispiel die Oxide des Goldes, Silbers, Platins, Bleisuperoxid, u. s. w., führt einen mit der Guajaklösung getränkten Streifen Filtrirpapiers in das Probeglas ein und erhitzt über der Weingeistflamme. Sobald die Substanz anfängt Sauerstoffgas zu entwickeln, färbt sich der Papierstreifen, welche Reaction eben darauf beruht, daß der entbundene ozonisirte Sauerstoff mit dem Guajak eine blaue Verbindung eingeht. Raum ist nöthig zu sagen, daß diese Färbung um so stärker ausfällt, je größer die Menge des frei werdenden ozonisirten Sauerstoffes ist, und wie vorhin bemerkt worden, färbt sich das Reagenspapier um so tiefer und rascher, je niedriger die Temperatur, bei welcher eine oxidirte Materie Sauerstoff entwickelt. Bis jetzt habe ich keine Substanz, die in der Hitze Sauerstoffgas aus sich entbinden läßt, kennen gelernt, bei deren Zersetzung das Guajakpapier nicht gebläut würde, und der Unterschied, den ich gefunden, besteht nur in der Verschiedenheit der Stärke, mit welcher der aus verschiedenen Materien entwickelte Sauerstoff auf das Reagens wirkt. Aus dieser allgemeinen Thatsache darf daher nach meinem Dafürhalten der Schluß gezogen werden, daß bei jeder durch Hitze bewerkstelligten Sauerstoffentbindung auch Ozon auftrete und aller aus der oxidirten Materie abgeschiedene Sauerstoff in derselben im ozonisirten Zustande existirt habe.

Anstatt des mit Guajaklösung getränkten Papiers läßt sich auch das mit Jodkaliumstärke behaftete Papier anwenden, das man im befeuchteten Zustande in das Probeglas bringt, während in demselben Sauerstoff aus dem Oxid eines edeln Metalles u. s. w. entwickelt wird. Da der ozonisirte Sauerstoff Jod aus dem Jodkalium frei macht, dieß aber der gewöhnliche Sauerstoff nicht zu thun vermag, so muß unter den erwähnten Umständen unser Reagenspapier sich ebenfalls bläuen.

Wie aber bereits bemerkt worden, ist dasselbe nicht in dem Grade empfindlich, wie das mit Guajaktinctur getränkte Papier und wird es nur merklich blau bei der Zersetzung leicht reducirbarer Oxide, wie z. B. bei derjenigen des Silber- und Goldoxides, wobei erwähntermassen mehr ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, als bei solchen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche zu ihrer Zersetzung einen höhern Hitzeegrad erfordern. Aus den angeführten Gründen ist daher auch bei Versuchen der beschriebenen Art der frischen Guajaktinctur der Vorzug vor dem Jodkaliumstärkepapier zu geben.

Raum brauche ich zu erwähnen, daß der aus einer der besagten Substanzen entwickelte und über Wasser aufgefangene Sauerstoff auch noch Spuren ozonisirten Sauerstoffes enthält, wie daraus hervorgeht, daß ein in solchem Gas aufgehängener Streifen Guajakpapiere sich allmählig bläut. Schüttelt man solchen Sauerstoff mit ein Vischen Eisenvitriollösung, so verliert er sofort die Eigenschaft das Guajak zu bläuen, weil das Eisensalz augenblicklich den ozonisirten Sauerstoff aufnimmt.

Aus manchen sauerstoffhaltigen Verbindungen läßt sich unter Beihülfe kräftiger Säuren ein Theil ihres Sauerstoffes bei einer Temperatur entbinden, die merklich niedriger ist als diejenige, bei welcher sich diese Substanzen für sich allein zersetzen, und hieher gehören namentlich die metallischen Superoxide, wie z. B. dasjenige des Mangans, Bleies, Kobaltes, Nickels, Wismuthes und Silbers, wie auch die Chromsäure. Die meisten dieser Verbindungen haben jedoch noch einer merklichen Erwärmung nöthig, um selbst mit Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffes fahren zu lassen.

Der unter der Mitwirkung der Schwefelsäure und der Wärme z. B. aus dem Braunstein und dem Bleisuperoxid entbundene Sauerstoff verhält sich wie gewöhnlicher, und es lassen sich in ihm selbst mit Hülfe des so empfindlichen Guajak-

papiers nur äußerst schwache Spuren ozonisirten Sauerstoffes nachweisen.

Das reine Silbersuperoxid, wie man es auf direktem Wege mittelst ozonisirten Sauerstoffes und metallischen Silbers erhält, wird nach meinen Erfahrungen unter allen Superoxiden durch das erste Hydrat der Schwefelsäure am leichtesten zerlegt unter Ausscheidung der Hälfte seines Sauerstoffgehaltes und Bildung von Silbersulfat; denn diese Zerlegung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Gasentwicklung statt.

Der hierbei auftretende Sauerstoff befindet sich zwar der größern Menge nach ebenfalls im gewöhnlichen Zustand, enthält aber doch schon so viel Ozon, daß nach diesem das Gasgemeng deutlich riecht, letzteres das befeuchtete Jodkaliumstärkepapier augenblicklich auf das Stärkste bläut, mit Indigotinctur gebläutes oder Schwefelblei gebräuntes Papier ziemlich rasch bleicht, natürlich auch die Guajakinctur blau färbt, Platin negativ polarisirt, eingeathmet vorübergehende Engbrüstigkeit verursacht, kurz alle Wirkungen hervorbringt, welche der freie ozonisirte Sauerstoff verursacht

Hieraus erhellt, daß ein Theil des durch die Schwefelsäure aus dem Silbersuperoxid abgeschiedenen Sauerstoffes sich in ozonisirtem Zustande befindet.

Man könnte sich nun darüber verwundern, daß nicht aller unter den eben erwähnten Umständen entbundene Sauerstoff im ozonisirtem Zustande erhalten wird und nur ein ganz kleiner Bruchtheil von der ganzen Gasmenge als Ozon auftritt; es erklärt sich aber diese sonderbare Thatsache zunächst durch den desozonisirenden Einfluß, welchen das Silbersuperoxid selbst auf den freien ozonisirten Sauerstoff ausübt.

In der vorjährigen Versammlung der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft machte ich die Mittheilung, daß viele

Substanzen die Eigenschaft besitzen, gerade so auf den freien ozonisirten Sauerstoff zu wirken, wie die Wärme thut, d. h. denselben in den gewöhnlichen Zustand zurück zu führen. Unter diesen Substanzen zeichnen sich die metallischen Superoxide und unter diesen wieder das Silbersuperoxid ganz besonders aus, wie daraus erhellt, daß kräftigst ozonisirte Luft mit Silbersuperoxid in Berührung gebracht, augenblicklich geruchlos wird und ihr eminent oxidirendes Vermögen einbüßt.

Dieser desozonisirenden Einwirkung des Silbersuperoxides auf den freien ozonisirten Sauerstoff schreibe ich es hauptsächlich zu, daß der größere Theil des aus der genannten Verbindung entbundenen Sauerstoffes im gewöhnlichen Zustande auftritt. Im Augenblicke der Abtrennung des Sauerstoffes von einem Superoxidtheilchen ist derselbe zwar noch ozonisirt, trifft er aber mit noch unzersehtem Superoxid zusammen, so wird er durch dasselbe in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt.

Uebrigens hat in dem fraglichen Falle gewiß auch die Wärme einen Theil an der Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffes in gewöhnlichen; denn da, wo ein Schwefelsäuretheilchen auf ein Superoxidtheilchen zerlegend einwirkt, wird in Folge der Bildung von Silbersulfat nicht wenig Wärme entbunden, und da diese doch einige Zeit braucht, um in die umgebende Flüssigkeit sich zu verbreiten, wird die Temperatur da, wo der Zersezungsakt stattfindet, für einen Augenblick wenigstens, eine nicht ganz unbeträchtliche sein und eben deßhalb auch auf den dort sich entwickelnden Sauerstoff merklich desozonisirend einwirken. Je rascher daher das Superoxid zerseht wird, je mehr es durch das zersezende Säurehydrat verbreitet und je niedriger die Temperatur ist, bei welcher beide Substanzen in Berührung gesetzt werden, um so weniger ozonisirter Sauerstoff wird in gewöhnlichen verwandelt, d. h. um so reicher ist der

mittelft Schwefelsäure aus Silbersuperoxid entbundene Sauerstoff an Ozon.

Hieraus erhellt, daß das Silbersuperoxid möglichst fein gepulvert in eine verhältnißmäßig große Menge kalten Schwefelsäurehydrates eingetragen werden muß, wenn es sich darum handelt, hierbei noch merkliche Quantitäten ozonisirten Sauerstoffes zu erhalten.

Unter welchen günstigen Umständen ich aber auch das Silbersuperoxid mittelst Vitriolöles zersetzen mochte, nie ist es mir gelungen reinen, d. h. mit gewöhnlichem Sauerstoff unvermischten ozonisirten zu gewinnen, immer war das entbundene Gas ein Gemeng, in welchem der gewöhnliche Sauerstoff das Ozon an Menge so sehr übertraf, daß letzteres von ersterem nur einen äußerst kleinen Bruchtheil ausmachte. Immerhin ist aber das erhaltene Ergebnis von nicht geringem theoretischem Interesse, da es nach meiner Meinung beweist, daß im Silbersuperoxid ozonisirter Sauerstoff enthalten sei und die Möglichkeit zeigt, das Ozon als solches von seinen Verbindungen abzutrennen.

Für die Erforschung der Ursache der Zustandsveränderung des Sauerstoffes, wie überhaupt für eine Erweiterung unserer Kenntnisse über diesen wichtigsten aller chemischen Stoffe wäre es wünschenswerth, den ozonisirten Sauerstoff im Zustande völliger Reinheit darzustellen, eine Aufgabe, an deren Lösung ich schon seit Jahren arbeite, ohne bis jetzt zu dem erstrebten Ziele gelangen zu können. Wem es gelingt dieses allerdings nicht leichte Werk zu vollbringen, der wird der Wissenschaft einen großen Dienst leisten und die Beantwortung der schwierigsten und wichtigsten Fragen der theoretischen Chemie anbahnen.

Der Sauerstoff ist der Centrkörper, gewissermaßen die Seele der chemischen Welt; denn dieses Element spielt die am weitesten und tiefsten greifende Rolle sowohl in der unorganischen

als organischen Natur. Jede neue Thatsache, die wir an diesem wunderbaren Stoffe kennen lernen, hat daher ein allgemeines Interesse nicht nur für die Chemie, sondern für die gesammte Naturwissenschaft. Und um noch ein Wort über diesen Gegenstand zu sagen, so trage ich die Ueberzeugung, daß eine genauere Erforschung und erweitertere Kenntniß des Sauerstoffes eine zweite Entwicklungsepoche in der Geschichte der Chemie herbeiführen wird, vielleicht noch wichtiger und bedeutungsvoller, als diejenige war, welche durch die großen Entdeckungen Priestley's, Scheele's und Cavendish's bewerkstelliget wurde und aus welchen der sinnreiche Lavoisier so viel zu machen verstand.

Die bisherige Chemie hat sich mehr mit den quantitativen Verhältnissen des Sauerstoffes beschäftigt und sie ins Klare gesetzt; die künftige Wissenschaft wird uns eine genauere Kenntniß geben von den Umständen und Bedingungen, unter welchen dieses Element zur chemischen Thätigkeit oder zum Gegentheil bestimmt wird; sie wird uns zeigen, daß von der Fähigkeit des Sauerstoffes in verschiedenen Zuständen zu existiren, eine große Summe der wichtigsten chemischen Erscheinungen abhängig ist; sie wird uns mit einem Worte die qualitativen Verhältnisse des in Rede stehenden Stoffes besser als bisher kennen lehren, und damit wird auch außerordentlich viel für die Wissenschaft gewonnen sein.
