

Notiz über die Gewinnung ozonisirten Sauerstoffes aus Silbersuperoxid.

Von Prof. C. F. SCHENBEIN.

(Den 16. Mai 1855.)

Von der Ansicht ausgehend, dass nicht nur der freie, sondern auch der chemisch gebundene Sauerstoff in zwei Zuständen als O und als $\overset{0}{O}$ zu bestehen vermöge und in einer nicht kleinen Zahl oxidirter Materien dieses Element entweder bloß in dem einen oder in dem andern Zustand, in manchen andern aber nur ein Theil desselben als O ein anderer als $\overset{0}{O}$ vorhanden sei, gebe ich auch seit geraumer Zeit den Sauerstoffverbindungen Zusammensetzungsformeln, welche von den gewöhnlichen abweichen und wodurch ich die Zustände des chemisch gebundenen Sauerstoffes zu bezeichnen suche.

Wasser, Kali, Zinkoxid u. s. w. ist HO , KO , ZnO u. s. w.; die sämmtlichen Oxide der edeln Metalle, d. h. alle diejenigen, welche durch bloße Hitze völlig reducirt werden, sind für mich $R+n\overset{0}{O}$; die Superoxide des Wasserstoffes, Stickstoffes, Bariums, Mangans, Bleies u. s. w. betrachte ich als $HO+\overset{0}{O}$, $NO^2+2\overset{0}{O}$, $BaO+\overset{0}{O}$, $MnO+\overset{0}{O}$, $PbO+\overset{0}{O}$ u. s. w. Durch diese Annahme geleitet, habe ich im Laufe der letzten sechs Jahre eine grosse Zahl von Versuchen in der Absicht angestellt, aus einer $\overset{0}{O}$ haltigen Verbindung ozonisirten Sauerstoff abzutrennen, ohne dass mir aber dies bis jetzt gelungen wäre. Der aus solchen Verbindungen abgeschiedene Sauerstoff verhielt sich immer als O , hatte also nach meiner Ansicht während seiner Abscheidung eine Zustandsveränderung erlitten aus Gründen, von denen einer

wenigstens nahe genug liegt. Nach meinen eigenen und nach den Beobachtungen anderer Chemiker wird der freie ozonisirte Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in gewöhnlichen übergeführt. Nun gibt es meines Wissens keine oxidirte Materie, aus welcher sich in der Kälte Sauerstoff durch chemische Mittel abtrennen lässt; es muss zu diesem Behufe in der Regel die Wärme zu Hülfe gerufen werden, also gerade das Agens, welches auch das freie $\overset{0}{\text{O}}$ sogleich in O überführt.

Wollen wir z. B. aus dem Bleisuperoxid sein $\overset{0}{\text{O}}$ abtrennen, so müssen wir Wärme anwenden, ob wir es für sich allein oder mit Schwefelsäure behandeln; und ähnlich verhalten sich alle übrigen $\overset{0}{\text{O}}$ haltigen Materien.

Allerdings macht das Bariumsuperoxid dadurch eine Ausnahme von der Regel, dass manche Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur die Hälfte seines Sauerstoffes austreiben; es vergesellschaftet sich aber dieses $\overset{0}{\text{O}}$ mit Wasser zu $\text{HO} + \overset{0}{\text{O}}$ und dieses $\overset{0}{\text{O}}$ wird wie wohl bekannt durch die Wärme sowohl als durch eine Anzahl von Materien, wie Superoxide u. s. w. in O verwandelt, auf welcher Zustandsveränderung eben nach meinem Dafürhalten diese Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides beruht.

Herr Houzeau hat unlängst der Pariser Akademie eine Mittheilung gemacht, in welcher er über die verschiedenen Zustände des in chemischen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffes Ansichten entwickelt, die den von mir schon längst ausgesprochenen vollständig gleichen und zur Unterstützung derselben führt der französische Chemiker die Thatsache an, dass Bariumsuperoxid mit dem ersten Hydrate der Schwefelsäure zusammengebracht einen Sauerstoff liefere, der alle Reactionen des ozonisirten Sauerstoffes zeige. Ich habe zwar diesen Versuch noch nicht wiederholt, halte aber

die Angabe des Herrn Houzeau nicht für unwahrscheinlich, obwohl ich so ziemlich sicher bin, dass der auf die angegebene Weise aus dem Bariumsuperoxid erhaltene Sauerstoff nur dem allerkleinsten Theile nach ozonisirt gewesen ist. Höchst wahrscheinlich enthält er nur Spuren des letzteren und waren es diese, welche sich durch den Geruch und die Wirkung auf das Jodkaliumstärkepapier noch zu erkennen gaben.

Die Angaben des französischen Chemikers veranlassten mich meine frühern Versuche über die metallischen Superoxide, Chromsäure, Uebermangansäure u. s. w. wieder aufzunehmen und ich erlaube mir unter Vorbehalt späterer Mittheilungen über diesen Gegenstand einstweilen ein Ergebniss mitzutheilen, von dem ich glaube, dass es nicht ohne Interesse sei.

Bekanntlich vermag nach meinen Erfahrungen der ozonisirte Sauerstoff das Silber schon in der Kälte in Superoxid zu verwandeln und ich stellte mir zu seiner Zeit auf diesem Wege gegen 20 Gramme besagter Verbindung dar, von der ich jedoch nur noch einen kleinen Rest besitze, da der grössere Theil an wissenschaftliche Freunde verschenkt wurde. Mit dieser winzigen Menge wurden die Resultate gewonnen, die im Nachstehenden mitgetheilt sind und wenn dieselben noch so lückenhaft erscheinen, so muss diess mit der Kleinheit des Materiales entschuldigt werden, mit dem ich sie erhalten. Später hoffe ich Vollständigeres mittheilen zu können.

Wird Silbersuperoxid mit Hülfe der Wärme reducirt, so erhält man aus ihm gewöhnlichen Sauerstoff, solchen also, der geruchlos ist, das Jodkaliumstärkepapier unverändert lässt, die frische Guajaktinktur nicht bläut u. s. w., ganz anders aber das Ergebniss, wenn mittelst Schwefelsäure aus dem Superoxid die Hälfte seines Sauerstoffes abgetrieben wird.

Beim Zusammenbringen des ersten Hydrates der Schwefelsäure mit besagtem Superoxyd findet schon in der Kälte eine eben so lebhaft Gasentwicklung statt als die ist, welche kräftige Säuren mit Carbonaten veranlassen; es bildet sich unter diesen Umständen natürlich schwefelsaures Silberoxyd und ist das entbundene Gas Sauerstoff, aber Sauerstoff, der sich theilweise im ozonisirten Zustand befindet, wie dessen Geruch und chemische wie auch die volta'schen Reactionen beweisen.

1. Physiologisches Verhalten. Was den Geruch betrifft, so ist er demjenigen des durch electriche Funken, oder Phosphor ozonisirten Sauerstoffes ähnlich und erinnert an Chlor. Kleine Mengen davon eingeathmet verursachen eine Art von Engrüstigkeit (Asthma) ganz so, wie dies auch die (durch Phosphor) ozonisirte Luft thut.

2. Volta'sches Verhalten. Platin — oder Goldstreifen nur kurze Zeit in diesen Sauerstoff gehalten werden negativ polarisirt, wie durch den mittelst electriche Funken oder Phosphors ozonisirten Sauerstoff.

3. Chemisches Verhalten. Papierstreifen mit frisch-bereiteter Guajakinctur bereitet oder feuchtes Jodkaliumstärkepapier, färben sich in diesem Sauerstoff blau, wie in ozonisirter Luft, und wie in dieser von Indigolösung, Lakmustrinctur oder Schwefelbei durchdrungenes Papier sich bleicht, so auch in dem fraglichen Sauerstoffe. Bekanntlich wird selbst das krystallisirte gelbe Blutlaugensalz durch ozonisirten Sauerstoff in das rothe verwandelt, ganz so verhält sich auch unser Sauerstoff gegen besagtes Salz.

Diese Reactionen beweisen zur Genüge, dass der aus dem Silbersuperoxyd mittelst Schwefelsäurehydrat entbundene Sauerstoff Eigenschaften hat, die der gewöhnliche nicht besitzt und welche alle dem durch Electricität oder Phosphor modificirten Sauerstoff zukommen, man darf da-

her auch schliesen, dass jener Sauerstoff entweder ganz oder theilweise im ozonisirten Zustande existire. Würde ersteres der Fall sein, so müsste er durch eine Lösung z. B. von Jodkalium oder gelbem Blutlaugensalz geleitet gänzlich verschluckt werden ähnlich dem Chlor, weil das Kalium dieser Salze, das $\overset{0}{O}$ augenblicklich aufnimmt. So weit nun meine in so kleinem Massstab angestellten Versuche über diesen Punkt ein Urtheil gestatten, wird nur eine unmerkliche Menge des fraglichen Sauerstoffes von Jodkalium verschluckt und tritt derselbe als O aus der Salzlösung. Aus dieser Thatsache scheint zu erhellen, dass das aus dem Silbersuperoxid abgeschiedene Gas ein Gemeng von ozonisirtem und gewöhnlichem Sauerstoff ist, in welchem letzterer so stark vorwaltet, dass durch die gänzliche Entfernung von $\overset{0}{O}$ das Volumen von O nicht merklich vermindert wird. Es würden somit in dem fraglichen Gase nur Spuren von ozonisirtem Sauerstoff vorhanden sein, die aber hinreichen, um noch deutlich das Geruchsorgan zu afficiren und alle die volta'schen und chemischen Reactionen zu veranlassen, welche weiter oben mitgetheilt worden sind.

Aber selbst diese kleinen Spuren ozonisirten Sauerstoffes, die man unter den erwähnten Umständen erhält, scheinen mir zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, gemäss welcher der aus dem Superoxid entbundene Sauerstoff in dieser Verbindung im $\overset{0}{O}$ Zustand existirte; denn wenn dies nicht der Fall wäre, so sieht man nicht ein, warum auch nur die kleinste Menge ozonisirten Sauerstoffes auftreten sollte, warum nicht sämmtlicher entbundene Sauerstoff O sei. Andererseits darf man aber auch fragen, warum denn nicht aller erhaltene Sauerstoff als $\overset{0}{O}$ sich verhalte, wenn er doch als solcher im Superoxid vorhanden gewesen sein

sollte. Auf diese Frage lässt sich folgendes antworten. Freies $\overset{0}{\text{O}}$ wird leicht unter dem Einfluss der Wärme und auch gewisser Contactsubstanzen, namentlich der metallischen Superoxide in O übergeführt, und es zeichnet sich, wie oben angegeben worden, in dieser Hinsicht gerade das Silbersuperoxid ganz besonders aus. In unserem Versuche nun wirken nach meinem Dafürhalten die beiden bezeichneten Ursachen zusammen, um das entbundene $\overset{0}{\text{O}}$ dem grössern Theile nach zu desozonisiren. Da, wo ein Theilchen Schwefelsäure mit einem Theilchen Superoxides zusammen trifft, muss in Folge der eintretenden Bildung von Silbersulfat Wärme entbunden werden; diese Wärme verbreitet sich nun zwar rasch in die umgebende Flüssigkeit und wenn diese im Verhältniss zum Superoxid in grosser Menge vorhanden ist, so kann die Temperatur des Ganzen nicht merklich erhöht werden. Allein das an der Reactionsstelle entbundene $\overset{0}{\text{O}}$ erfährt den Einfluss dieser Wärme bevor sie sich weiter verbreitet hat, allerdings nur einen kurzen Moment aber doch lang genug, damit ein Theil dieses $\overset{0}{\text{O}}$ in O übergeführt werden kann. Trifft nun im Augenblick seiner Entbindung $\overset{0}{\text{O}}$ mit noch unzersetzt gebliebenem Silbersuperoxid zusammen, so übt auch dieses wie die Wärme auf $\overset{0}{\text{O}}$ einen desozonisirenden Einfluss aus; denn die ganze Masse des mit Schwefelsäure behandelten Superoxides wird nicht in einem und demselben ungetheilten Augenblick, sondern in, wenn auch schnell aufeinanderfolgenden Zeittheilen zersetzt, so dass freies $\overset{0}{\text{O}}$ nothwendig mit einigem Superoxid in Berührung gerathen muss.

In der That haben mir meine Versuche, klein und wenig zahlreich wie sie noch sind, doch schon gezeigt, dass man um so mehr ozonisirten Sauerstoff aus derselben Menge

Superoxides erhält, je feiner gepulvert dieses ist, je mehr man es durch das zu seiner Zersetzung angewendete Schwefelsäurehydrat verbreitet und je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Zerlegung des Superoxides bewerkstelliget wird; will man daher aus einer gegebenen Menge von AgO^2 möglichst viel ozonisirten Sauerstoff erhalten, so wende man das Superoxid in möglichst fein zertheiltem Zustande an und bringe es mit verhältnissmässig viel Schwefelsäurehydrat zusammen.

Ich würde es für einen nicht ganz kleinen wissenschaftlichen Gewinn halten, wenn es einmal auf diese oder jene Weise gelänge reinen ozonisirten Sauerstoff darzustellen, ein Ziel, das ich schon seit fünfzehn Jahren unablässig verfolge; denn so lange dies nicht der Fall ist, können sehr wichtige auf diesen sonderbaren Körper sich beziehende und auf der Hand liegende Fragen nicht beantwortet werden.

Das im Obigen mitgetheilte von mir erhaltene Ergebniss lässt hoffen, dass ein solches Ziel erreichbar sei, verhehlen darf man sich jedoch nicht, dass die Lösung der bezeichneten Aufgabe nicht leicht ist, eben der grossen Leichtigkeit wegen, mit der die Zustände des Sauerstoffes sich verändern, wie auch der Schwierigkeit halber die Einflüsse zu beseitigen, unter welchen $\overset{0}{\text{O}}$ in O übergeführt wird.

Ueber ozonisirten Sauerstoff.

Von Prof. C. F. SCHENBEIN.

(Den 12. Sept. 1855.)

Zu den oxidirten Materien, deren Sauerstoffgehalt entweder ganz oder nur theilweise im ozonisirten Zustand sich

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: [1_1857](#)

Autor(en)/Author(s): Schönbein (Schoenbein) Christian Friedrich

Artikel/Article: [Notiz über die Gewinnung ozonlsirten Sauerstoffes aus Silbersuperoxid 246-252](#)