Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft =

Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della

Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 40 (1855)

Artikel: Ueber die verschiedenen Zustände des Sauerstoffs

Autor: Schönbein, C.F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-89885

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 28.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

X. Neber die verschiedenen Bustande des Sauerstoffs.

Von Hrn. C. F. Schönbein.

Zu den interessantesten Thatsachen, welche die neuere Chemie ermittelt hat, gehört sicherlich die Fähigkeit einiger für einfach gehaltener Stoffe in wesentlich von einander verschiedenen Zusständen zu existiren, welche man allotrope Modisikationen eines Körpers zu nennen pslegt.

Anfänglich lernte man diese Fähigkeit an festen Elementen kennen, am Rohlenstoff, Schwefel, Phosphor u. s. w.; später wurde gefunden, daß auch ein gasförmiger Körper allotroper Modisitationen fähig sei, nämlich der Sauerstoff, mit welchem Gegenstande ich mich seit sechszehn Jahren beinahe ausschließ-lich beschäftige. Schon Verzelius behauptete, daß ein elementarer Stoff nicht bloß im freien, sondern auch im chemisch gebundenen Zustand in verschiedenen allotropen Modisitationen 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 oridirendes Vermögen besitzt, in dem andern dagegen unter den gleichen Umständen gegen alle einsachen Stoffe und gegen die Mehrzahl oridirbarer zusammengesetzter Materien chemisch gleichgültig sich verhält. Seines Geruches halber habe ich bekanntlich dem chemisch thätigen Sauerstoff den Namen Dzon oder vzonisirter Sauerstoff und das Zeichen o gegeben, um ihn vom gewöhnlichen zu unterscheiden.

Wie schon bemerkt, bringt der vzonisirte Sauerstoff in seinem freien Zustand selbst in der Kälte eine Reihe von Oxidationswirkungen hervor, die der gewöhnliche nicht zu bewerkstelligen vermag; so vxidirt er die Mehrzahl der einfachen Stosse und die meisten oxidirdaren Verbindungen unorganischer und organischer Art. Als ein sehr charakteristisches Kennzeichen des organisirten Sauerstosses kann dessen Fähigkeit bezeichnet werden Iod aus Iodmetallen abzuscheiden, die Basis der Manganoxidulsalze zu Superoxid, das in Schweselsäure 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 vridirte 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.

Bu 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 ozonisirtem Sauerstoff vergesellschaftet sein können, wie z. B. die sogenannten Camphenöle: das Terpentinöl, Zitronenöl, Lävendelöl u. s. w.

Es gibt nach meinen Erfahrungen drei Substanzen, mit deren Hülfe in bequemer Weise das Borhandensein des vzonissirten Sauerstoffes in einer Verbindung sich nachweisen läßt,
nämlich das in Weingeist gelöste Guajakharz, das in Schwefelfäure 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 Empsindlichkeit des Guajakes gegen ozonisirten Sauerstoff wenigstens eben so groß, als diejenige der Stärke gegen Jod, wie daraus erhellt, daß Weingeist, der nur ½10000 des Harzes gelöst enthält, durch ozonisirten Sauerstoff auf das Tiefste gebläut und selbst eine Lösung, in der sich ein halb Milliontel Guajak besindet, noch merklich gefärbt wird.

Damit aber das Harz diesen hohen Grad von Empsindlichkeit zeige, muß es noch gänzlich unverändert, darf es daher nicht der verändernden Einwirkung der beleuchteten atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen sein, und hat man deßhalb Harzstücke zum Gebrauche auszuwählen, die noch durchsichtig und gelb, anstatt trüb und grün sind. Ueberdieß muß die Guajaktinctur, 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 merk-lich stark blau färbt, so können mittelst durch Indigotinctur gebläuten Wassers selbst verschwindend kleine Spuren ozonissirten 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 titrirt, daß 10 Gramme derselben durch einen Milligramm vzonisirten Sauerstoffes entbläut werden, und es ist kaum nö-

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

3. Jodkaliumskärke. Da der vzonisirte Sauerstoff aus dem Jodkalium Jod frei macht und dieses die seuchte Stärke bläut, so gebrauche ich schon längst von Jodkaliumsstärke durchdrungenes Papier als Reagens und schließe aus dessen Blauwerden auf das Vorhandensein von vzonisirtem Sauerstoff.

Von der Annahme ausgehend, daß in den vorhin erwähn= ten Oxiden, Superoxiden, Säuren u. s. w. ozonisirter Sauer= stoff vorhanden sei, habe ich mich schon seit Jahren bemüht, denselben aus den besagten Verbindungen abzutrennen, ohne aber bis jest das erwünschte Ziel erreicht zu haben.

Allerdings läßt sich aller vzonisirte 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 schei= det sich als gewöhnlicher Sauerstoff aus. Jett, 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; benn wie ber 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 Ma= terien in der durch die Hitze bewerkstelligten Ueberführung ihres vzonisirten Sauerstoffes in gewöhnlichen, wie ich dieß schon an einem andern Orte zu zeigen gesucht habe. Hier will ich nur auf die Thatsache aufmerksam machen, daß alle vridirten Materien, welche bei höherer Temperatur Sauerstoff frei wer=

den lassen, gerade diejenigen sind, welche vzonisirten Sauer= stoff enthalten.

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

Che ich in weitere Einzelnheiten über diese merkwürdige Thatsache eintrete, will ich bemerken, daß um so weniger ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, je höher die Temperatur ist, ersorderlich zur Entbindung des Sauerstoffes aus
einer zersetzungsfähigen oridirten Materie. Die Oride des
Goldes, Platins und Silbers, welche ihren Sauerstoff bei
einem niedrigern Sitzgrade sahren lassen, als dieß z. B. das
Quecksilberorid thut, liesern auch merklich mehr ozonisirten
Sauerstoffes, als das letztgenannte Orid; die Superoxide des
Bleies, Wismuthes und Nickels reduciren sich leichter zu den
basischen Oriden 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 empsindlichste und daher geeignetste Mittel, die Un= wesenheit von Ozon in dem durch Erhitzen aus oxidirten Ma= terien entwickelten Sauerstoff nachzuweisen, ist das in Wein= geist 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=

lichst 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 erhitt über der Weingeistslamme. Sobald die Substanz anfängt Sauerstoffgas zu entwickeln, färbt sich der Papierstreifen, welche Reaktion eben darauf be= ruht, daß der entbundene ozonisirte Sauerstoff mit dem Guajak eine blaue Verbindung eingeht. Raum ist nöthig zu sagen. daß diese Kärbung 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 vridirte Materie Sauerstoff entwickelt. Bis jest habe ich keine Substanz, die in der Hitze Sauerstoffgas aus sich entbinden läßt, kennen gelernt, bei beren Zersetzung bas 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 Hike bewerkstelligten Sauerstoffentbindung auch Dzon auftrete und aller aus der-oridirten Materie abgeschie= dene Sauerstoff in derselben im vzonisirten Zustande existirt habe.

Anstatt des mit Guajaklösung getränkten Papiers läßt sich auch das mit Jodkaliumskärke behaftete Papier anwenden, das man im beseuchteten Zustande in das Probeglas bringt, wäherend in demselben Sauerstoff aus dem Orid eines edeln Meetalles u. s. w. entwickelt wird. Da der ozonisirte Sauerstoff Jod aus dem Jodkalium frei macht, dieß aber der gewöhneliche Sauerstoff nicht zu thun vermag, so muß unter den erewähnten Umständen unser Reagenspapier sich ebenfalls bläuen.

Wie aber bereits bemerkt worden, ist dasselbe nicht in dem Grade empsindlich, 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 Ver= bindungen, welche zu ihrer Zersetzung einen höhern Sitzgrad erfordern. Aus den angeführten Gründen ist daher auch bei Versuchen der beschriebenen Art der frischen Guajaktinctur der Vorzug vor dem Jodfaliumstärkepapier 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 aufgehangener Streifen Guajakpapieres sich allmälig bläut. Schüttelt man solchen Sauerstoff mit ein Bischen 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 fräftiger 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 Supersoride, wie z. B. daszenige 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 Schweselsäure 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 empsindlichen Guajak-

papiers nur äußerst schwache Spuren vzonisirten Sauerstoffes nachweisen.

Das reine Silbersuperorid, wie man es auf direktem Wege mittelst ozonisirten Sauerstoffes und metallischen Silbers ershält, wird nach meinen Erfahrungen unter allen Superoxiden durch das erste Hydrat der Schwefelsäure am leichtesten zerssetzt unter Ausscheidung der Hälfte seines Sauerstoffgehaltes und Bildung von Silbersulfat; denn diese Zersetzung sindet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Gasentswickelung statt.

Der hierbei auftretende Sauerstoff befindet sich zwar der größern Menge nach ebenfalls im gewöhnlichen Zustand, ent=hält aber doch schon so viel Dzon, daß nach diesem das Gas=gemeng deutlich riecht, letteres das beseuchtete Jodkaliumstärke=papier augenblicklich auf das Stärkste bläut, mit Indigotinctur gebläutes oder Schweselblei gebräuntes Papier ziemlich rasch bleicht, natürlich auch die Guajaktinctur blau färbt, Platin negativ polarisirt, eingeathmet vorübergehende Engbrüstigkeit verursacht, kurz alle Wirkungen hervorbringt, welche der freie vzonisirte Sauerstoff verursacht

Hieraus erhellt, daß ein Theil des durch die Schweselsäure aus dem Silbersupervrid abgeschiedenen Sauerstoffes sich in vzonisirtem Zustande besindet.

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

In der vorjährigen Versammlung der schweizerischen natur= forschenden Gesellschaft machte ich die Mittheilung, daß viele Substanzen die Eigenschaft besitzen, gerade so auf den freien ozonisirten Sauerstoff zu wirken, wie dieß die Wärme thut, d. h. denselben in den gewöhnlichen Zustand zurück zu führen. Unter diesen Substanzen zeichnen sich die metallischen Superpride und unter diesen wieder das Silbersuperorid ganz besonders aus, wie daraus erhellt, daß kräftigst ozonisirte Lust mit Silbersuperorid in Berührung gebracht, augenblicklich geruchslos wird und ihr eminent oridirendes Vermögen einbüßt.

Dieser besozonisirenden Einwirkung des Silbersuperoxides auf den freien ozonisirten Sauerstoff schreibe ich es hauptsächlich zu, daß der größere Theil des aus der genannten Bersbindung 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 unzersetztem 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 vzonisirten Sauerstosses in gewöhnlichen; denn da, wo ein Schweselsäuretheilchen auf ein Superoridtheilchen zersetzend einwirkt, wird in Folge der Bildung von Silbersulfat nicht wenig Wärme entbunden, und da diese doch einige Zeit braucht, um in die umgebende Flüssig= keit sich zu verbreiten, wird die Temperatur da, wo der Zer= setzungsakt stattsindet, für einen Augenblick wenigstens, eine nicht ganz unbeträchtliche sein und eben deßhalb auch auf den dort sich entwickelnden Sauerstoss merklich desozonisirend ein= wirken. Je rascher daher das Superorid zersetzt wird, je mehr es durch das zersetzende Säurehydrat verbreitet und je niedrser die Temperatur ist, bei welcher beide Substanzen in Be= rührung gesetzt werden, um so weniger ozonisirter Sauerstoss wird in gewöhnlichen verwandelt, d. h. um so reicher ist der

mittelst Schweselsäure aus Silbersuperoxid entbundene Sauer= stoff an Dzon.

Hieraus erhellt, daß das Silbersuperorid möglichst sein gepulvert in eine verhältnismäßig große Menge kalten Schwefelssäurehydrates eingetragen werden muß, wenn es sich darum handelt, hierbei noch merkliche Quantitäten vzonisirten Sauerstoffes zu erhalten.

Unter welchen günstigen Umständen ich aber auch das Silbersuperoxid mitlelst Vitriolöles zersetzen mochte, nie ist es mir
gelungen reinen, d. h. mit gewöhnlichem Sauerstoff unvermisch=
ten ozonisirten zu gewinnen, immer war das entbundene Gas
ein Gemeng, in welchem der gewöhnliche Sauerstoff das Dzon
an Menge so sehr übertraf, daß letzteres von ersterem nur
einen äußerst kleinen Bruchtheil ausmachte. Immerhin ist aber
das erhaltene Ergebniß von nicht geringem theoretischem In=
teresse, da es nach meiner Meinung beweist, daß im Silber=
superoxid ozonisirter Sauerstoff enthalten sei und die Möglich=
feit zeigt, das Dzon als solches von seinen Verbindungen ab=
zutrennen.

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 jett zu dem erstrebten Ziele gelangen zu können. Wem es gelingt dieses allerdings nicht leichte Werk zu vollbringen, der wird der Wissenschaft einen grofen Dienst leisten und die Beantwortung der schwierigsten und wichtigsten Fragen der theoretischen Chemie anbahnen.

Der Sauerstoff ist der Centralkörper, gewissermaßen die Seele der chemischen Welt; denn dieses Element spielt die am weitesten und tiessten greisende Rolle sowohl in der unorganischen als organischen Natur. Jede neue Thatsache, die wir an diesem wunderbaren Stoffe kennen lernen, hat daher ein allgemeines Insteresse 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 Entwickelungsepoche in der Geschichte der Chemie herbeisühren wird, vielleicht noch wichtiger und bedeutungsvoller, als diesenige war, welche durch die großen Entdeckungen Priestlep'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 Sauerstoffs beschäftigt und sie ins Klare gesett; 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 eristiren, eine große Summe der wichtigsten chemischen Erscheinungen abhängig ist; sie wird uns mit einem Worte die qualitativen Verhältnisse des in Rede stehens den Stosses besser als bisher kennen lehren, und damit wird auch außerordentlich viel für die Wissenschaft gewonnen sein.