

Sitzungsberichte

der

königl. bayer Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1865. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1865.

In Commission bei G. Franz.

Ammoniakgehalt des Meeres, der Luft, das Eisenoxyd, Kali, Phosphorsäure, Gallerte der Schalthiere weg und Alles wird unmöglich, unbegreiflich.

Herr Geheimrath Freiherr von Liebig referirte über einen an ihn für die Classe eingeschickten Aufsatz des Herrn Schönbein in Basel:

„Weiterer Beitrag zu näherer Kenntniss des Sauerstoffes —: Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons“.

Wohl bekannt ist, dass die chemische Verbindung mancher einfachen Stoffe untereinander, als bisweilen auch die gegenseitige Zerlegung zusammengesetzter Körper durch die Gegenwart des Wassers eingeleitet wird, ohne dass letzteres unmittelbar irgend welchen stofflichen Theil an solchen Vorgängen zu nehmen scheint, wie hievon die langsame Oxydation so vieler unorganischen und organischen Materien im feuchten Sauerstoff und die Umsetzung des wasserhaltigen Schwefelwasserstoff- und schweflichtsauren Gases in Schwefel und Wasser augenfällige Beispiele liefern.

Meine frühern Versuche haben dargethan, dass in einer grossen Anzahl von Fällen solcher langsamen Oxydationen Wasserstoffsperoxyd gebildet werde und neben dieser Verbindung jeweilen auch freier ozonisirter Sauerstoff auftrete, wie diess z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft geschieht. Da ich schon öfters meine Ansicht über diesen Vorgang ausgesprochen habe, so kann hier die Bemerkung genügen, dass

meiner Annahme gemäss das Vorbild aller solchen Oxydationen die langsame Verbrennung des Phosphors ist, bei welcher der neutrale Sauerstoff in Ozon und Antozon sich spaltet, letzteres zunächst mit Wasser zu Superoxyd sich verbindend, ersteres die Oxydation des Phosphors bewerkstellend.

Die Ergebnisse meiner neuen Untersuchungen berechtigen jedoch zu dem Schlusse, dass bei den in feuchtem Sauerstoffgas erfolgenden langsamen Oxydationen das Wasser noch eine anderweitige als die angedeutete Rolle spiele; denn wenn dasselbe nur dadurch die erwähnten Vorgänge einleitete, dass es seiner grossen Neigung halber mit dem Antozon unmittelbar zu Wasserstoffsuperoxyd sich zu verbinden, die chemische Polarisierung oder Spaltung des neutralen Sauerstoffes bewerkstelligen helfe, so müsste auch das wasserfreie Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur alle die Materien oxydiren, welche in dem feuchten gewöhnlichen Sauerstoff die langsame Oxydation erleiden.

Dass dem aber nicht so sei, werden die nachstehenden Angaben zeigen, bei deren Darlegung ich um so umständlicher sein werde, als durch dieselben eine allgemeine Thatsache festgestellt werden soll.

Meinen frühern Mittheilungen zufolge oxydirt sich sowohl das Thallium, als auch dessen Oxydul im ozonisirten Sauerstoff rasch zum braunen Oxyde (TlO_3), wesshalb auch ein mit der wässrigen Lösung von TlO getränkter Papierstreifen als äusserst empfindliches Reagens auf Ozon dienen kann. Hat man in einer Flasche auf die bekannte Weise atmosphärischen Sauerstoff so stark ozonisirt, dass ein mit Thalliumoxydullösung behafteter und in diese Luft eingeführter Papierstreifen schon im Laufe weniger Minuten tief gebräunt wird oder ein glänzendes Stück Thallium mit einer braunen Hülle sich überzieht, so wird die gleiche ozonhaltige Luft, nachdem sie nur kurze Zeit mit reinem Vitriolöl

in Berührung gestanden, also getrocknet worden ist, vollkommen gleichgültig gegen das Metall sich verhalten, wie daraus abzunehmen ist, dass dasselbe seinen Glanz unvermindert beibehält, wie lange man es auch in der besagten Ozonatmosphäre verweilen lässt. Ich habe wochenlang ein Stück Thallium unter solchen Umständen aufbewahrt, ohne dass dessen Oberfläche im Mindesten verändert worden wäre und eben so konnte ein mit gelöstem Thalliumoxydul getränkter und über Vitriolöl getrockneter Papierstreifen für unbestimmte Zeit der Einwirkung der stärksten wasserfreien Ozonatmosphäre ausgesetzt werden, ohne sich im Geringsten zu bräunen, welche Unveränderlichkeit beweist, dass auch das wasserfreie Thalliumoxydul unter den erwähnten Umständen nicht einmal spurweise oxydirt wird. Bekanntlich oxydirt sich das metallische Blei, dessen Oxyd und ein Theil der Basis des Bleiessigs im feuchten ozonisirten Sauerstoff zu Superoxyd, während jene Substanzen im trockenen Ozon des Gänzlichen unverändert bleiben.

Dass das Silber vom wasserhaltigen Ozon zu Superoxyd oxydirt wird, ist von mir schon vor Jahren gezeigt worden und meine späteren Versuche haben dargethan, dass das gleiche Metall im trockenen Ozon durchaus unangegriffen bleibt, wie daraus erhellt, dass ein polirtes Blech von chemisch reinem Silber wochenlang in der stärksten wasserfreien Ozonatmosphäre verweilen kann, ohne dass dessen Metallglanz im Mindesten vermindert würde oder das Ozon verschwände.

Arsen wird vom feuchten Ozon rasch oxydirt, woher es kommt, dass die um eine Glasröhre gelegten Arsenflecken mit solchem Ozon in Berührung gesetzt, in kurzer Zeit verschwinden, saure Stellen von AsO_5 zurücklassen, was im trockenen Ozon nicht geschieht, wie lange dasselbe auch mit den besagten Flecken in Berührung stehen mag. Mit andern als den genannten Metallen, welche im feuchten

Ozon sich oxydiren, habe ich noch keine Versuche angestellt; es ist jedoch kaum daran zu zweifeln, dass keines derselben im wasserfreien Ozon die Oxydation erleiden werde.

Eine nicht kleine Zahl von Schwefelmetallen oxydirt sich im feuchten Ozon rasch zu Sulfaten, wie z. B. das Schwefelblei, wesshalb die damit gebräunten Papierstreifen in einer solchen Ozonatmosphäre ziemlich rasch gebleicht werden. Besagte Streifen über Vitriolöl vollständig getrocknet, bleiben im wasserfreien Ozon braun, wie lange man sie auch damit in Berührung stehen lassen mag.

Dass die Mehrzahl der Jodmetalle durch das feuchte Ozon unter Jodausscheidung augenblicklich zersetzt wird, ist längst bekannt. Beruhet doch hierauf eines der empfindlichsten Reagentien auf Ozon, nämlich das Jodkaliumstärkepapier, welches durch jenes sofort gebräunt oder gebläut wird, je nachdem das Reagenspapier trocken oder angefeuchtet ist. Wasserfreies Ozon bringt auf das ebenfalls trockene Reagenspapier nicht die geringste Wirkung hervor, welche Thatsache allein schon beweist, dass wasserfreies Jodkalium und Ozon chemisch gleichgültig sich zu einander verhalten. Setzt man das gepulverte und vollkommen entwässerte Salz selbst mit gleichbeschaffenem Ozon in Berührung, so bleibt das Jodkalium völlig weiss und in jeder Hinsicht unverändert. Ich habe so beschaffenes Salz tagelang in einer starken und völlig wasserfreien Ozonatmosphäre verweilen lassen, ohne dass dasselbe auch nur im Geringsten gebräunt worden wäre.

Meinen Versuchen gemäss wird selbst das feste gelbe Blutlaugensalz durch feuchtes Ozon ziemlich rasch in das rothe Cyanid unter Bildung von Kali und Ausscheidung von Wasser übergeführt, während wasserfreies Ozon auf das trockene Cyanür nicht die geringste Wirkung hervorbringt.

Feuchtes Ozon oxydirt die Basis der Manganoxydulsalze

rasch zu Superoxyd unter Ausscheidung ihrer Säuren, wovon selbst das Sulfat keine Ausnahme macht, woher es kommt, dass Papierstreifen, mit einer Lösung des letztgenannten Salzes getränkt, in einer Ozonatmosphäre sich schnell bräunen. Solche Streifen über Vitriolöl getrocknet, bleiben im wasserfreien Ozon weiss, wie lange man auch die Berührung zwischen beiden dauern lassen mag.

Bei Anwesenheit von Wasser verbindet sich das Ozon augenblicklich mit der schweflichten Säure zu Schwefelsäure, wesshalb beide erstere sofort verschwinden, wenn sie im rechten Verhältniss zusammengebracht werden. Trocken es Ozon und SO_2 -Gas vereinigen sich nicht miteinander und bilden ein Gemenge, welches gleichzeitig nach seinen beiden Bestandtheilen riecht.

Das feuchte Ozon zerstört augenblicklich das Schwefelwasserstoffgas, während beide Substanzen im vollkommen wasserfreien Zustand nicht im Mindesten aufeinander einwirken.

Obgleich das feuchte Ozon sämtliche organische Farbstoffe mit grosser Kräftigkeit zerstört, wirkt es im wasserfreien Zustande nicht im Geringsten auf dieselben ein, falls auch sie vollkommen trocken sind, wie schon daraus erhellt, dass die Färbung eines mit Indigotinktur gebläueten oder durch Fuchsinlösung gerötheten und über Vitriolöl vollkommen getrockneten Papierstreifens nicht im Mindesten verändert wird, wie lange man ihn auch der Einwirkung der stärksten aber völlig wasserfreien Ozonatmosphäre aussetzen mag.

Die Gerbgallussäure, Gallussäure und Pyrogallussäure werden selbst im festen Zustande vom feuchten Ozon rasch erst zu braunen Huminsubstanzen und bei längerer Einwirkung desselben vollständigst zerstört, wesshalb Papierstreifen mit der wässrigen Lösung der genannten Säuren getränkt, in ozonisirter Luft erst gebräunt und dann ge-

bleicht werden, während wasserfreies Ozon auf die gleichen und ebenfalls trockenen Säuren nicht die geringste oxydirende Wirkung hervorbringt.

Selbst das feste Guajakharz wird vom feuchten Ozon gebläut, welche Färbung auf einer lockern Verbindung beruht, welche beide Materien mit einander eingehen. Tränkt man daher Streifen von Filtrirpapier mit der geistigen Lösung des Harzes und lässt dieselben nahezu trocken werden, so bläuen sie sich im feuchten Ozon ziemlich rasch, während das gleiche und über Vitriolöl getrocknete harzhaltige Papier im wasserfreien Ozon völlig ungefärbt bleibt.

Bekanntlich bringt auch der in einer Anzahl sehr verschiedenartiger Verbindungen enthaltene Sauerstoff oxydirende Wirkungen hervor, vollkommen gleich denen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff verursacht, wie z. B. ein Theil des in den Superoxyden des Mangans, Bleies, Nickels, der Uebermangansäure, Chromsäure u. s. w. gebundenen Sauerstoffes diess thut, wesshalb ich derartige Sauerstoffverbindungen Ozonide genannt habe.

Diese Gruppe von Verbindungen besitzt z. B. das Vermögen, die schweflichte Säure sofort zu Schwefelsäure zu oxydiren und da hierbei zugleich Sulfate gebildet werden, so bewirkt SO_2 eine rasche Farbenveränderung der besagten Ozonide. Werden z. B. mit MnO_2 , TlO_3 und PbO_3 behaftete Papierstreifen ¹⁾ der Einwirkung feuchten SO_2 -Gases ausgesetzt, so bleichen sie sich sehr rasch aus in Folge der unter diesen Umständen gebildeten farblosen Sulfate. Feuchte durch Kalichromat gelb gefärbte Papierstreifen werden in

1) Solche Streifen verschafft man sich leicht dadurch, dass man Filtrirpapier, mit der Lösung eines Manganoxydulsalzes, des Thalliumoxydules und des basisch essigsauren Bleioxydes getränkt, so lange der Einwirkung einer Ozonatmosphäre aussetzt, bis es deutlichst gebräunt ist.

dem gleichen Gase grün und Glasstreifen, auf welchen man gelöstes Kalimanganat hat vertrocknen lassen und die deshalb roth gefärbt erscheinen, verlieren ebenfalls rasch diese Färbung. Alle die genannten Ozonide verhalten sich jedoch im wasserfreien Zustande gegen das trockene SO_2 -Gas ebenso gleichgültig, wie es das wasserfreie Ozon thut.

Wie wohl bekannt, wird das Schwefelwasserstoffgas durch eine Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen augenblicklich zerstört, durch welche Wirksamkeit die Permanganate sich ganz besonders auszeichnen. Aber selbst diese so kräftig oxydirenden Salze, falls sie völlig wasserfrei sind (wie fein dieselben sonst auch zertheilt sein mögen), bleiben im trockenen HS -Gas des Gänzlichen unverändert, unter welchen Umständen natürlich auch diese Schwefelverbindung nicht zerstört wird. Ich habe Tagelang in einem solchen Gase Streifen von Fensterglas verweilen lassen, welche mit einer Hülle vollkommen wasserfreien Kalimanganates umgeben waren, ohne dass deren rasche Färbung im Geringsten verändert oder das Schwefelwasserstoffgas zerstört worden wäre.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt somit, dass die Anwesenheit von Wasser eine unerlässliche Bedingung für die chemische Wirksamkeit sowohl des freien- als gebundenen ozonisirten Sauerstoffes ist und wird wahrscheinlich, dass es nur wenige Materien gebe, welche durch das Ozon ohne Beisein des Wassers sich zu oxydiren vermögen.

Es fragt sich nun, wie denn das Wasser den ozonisirten Sauerstoff zur Oxydation der oben erwähnten Substanzen bestimme.

Wäre derselbe im Wasser merklich löslich, so könnte man vermuthen, dass letzteres die Oxydation deshalb einleite, weil es das Ozon, durch Lösung flüssig machend, in eine innigere Berührung mit den oxydirbaren Materien bringe. Nach meinen Versuchen löst sich aber der ozoni-

sirte Sauerstoff so gut als gar nicht im Wasser auf und doch verschwindet beinahe augenblicklich der stärkste Ozongehalt selbst grösserer Gefässe, wenn man denselben mit einer verhältnissmässig nur kleinen Menge der Lösung oxydirbarer Substanzen, z. B. des Thalliumoxyduls, des Jodkaliums, des gelben Blutlaugensalzes, der Pyrogallussäure, der Indigolösung u. s. w. schüttelt. Wie mir scheinen will, lässt sich kaum annehmen, dass alles unter den erwähnten Umständen so rasch verschwundene Ozon erst in Wasser aufgelöst worden sei, bevor es die genannten Materien oxydirt habe. Ich wage es daher vorerst noch nicht, über den in Rede stehenden Einfluss des Wassers irgend welche Ansicht zu äussern, es für räthlich haltend, mit einer Erklärung noch zuzuwarten, bis weitere Thatsachen eine solche von selbst an die Hand geben. Soviel scheint mir jedoch jetzt schon sicher zu sein, dass bei den erwähnten Oxydationen das Wasser gegenüber dem Ozon und den oxydirbaren Materien nur eine vermittelnde Rolle spiele und mit seinem eigenen Sauerstoffgehalt daran nicht betheiligt sei.

Bei diesem Anlasse kann ich jedoch nicht umhin, einige Bemerkungen über gewisse oxydirende Wirkungen zu machen, welche das Chlor, Brom und Jod ebenfalls nur unter Beisein des Wassers auf eine Anzahl von Substanzen hervorzubringen vermögen. So ist z. B. bekannt, dass vollkommen trockene organische Farbstoffe vom wasserfreien Chlor u. s. w. nicht zerstört werden, während diess bei Anwesenheit von Feuchtigkeit in raschster Weise geschieht, welche Thatsache die heutige Theorie durch die Annahme erklärt, dass unter diesen Umständen das Wasser zersetzt und dessen Sauerstoff von den oxydirbaren Farbstoffen, der Wasserstoff vom Chlor u. s. w. aufgenommen werde.

Da obigen Angaben zufolge auch der wasserfreie ozonisirte Sauerstoff eben so wenig als das gleichbeschaffene Chlor u. s. w. das geringste Bleich- oder oxydirende Ver-

mögen gegen die trockenen Farbstoffe äussert, ein solches aber augenblicklich durch zugefügtes Wasser erlangt, so kann selbstverständlich in einem solchen Falle von einer Zersetzung dieser Verbindung als der Ursache der eintretenden Bleichwirkung auch nicht entfernt die Rede sein, worauf nur immer die Mitwirkung des Wassers beruhen mag, und muss deshalb letzteres hierbei eine andere als diejenige Rolle spielen, welche man ihm beim Bleichen der organischen Farbstoffe durch Chlor und Brom beilegt.

Es ist jedoch gar nicht unmöglich, dass das Wasser aus dem gleichen Grunde auch das Chlor u. s. w. wirksam macht, wesshalb jenes das freie wie das gebundene Ozon gegenüber gewissen oxydirbaren Materien zur chemischen Thätigkeit bestimmt, ohne dass hierbei das Wasser irgend welche Zersetzung zu erleiden hätte.

Ich gehöre bekanntlich zu den wenigen Chemikern, die immer noch der alten Ansicht huldigen, gemäss welcher das Chlor oxydirte Salzsäure oder Muriumsperoxyd ist und nehme überdiess an, dass es ozonisirten Sauerstoff enthalte und diesem seine grosse oxydirende Wirksamkeit verdanke. Wenn nun weiter oben angegeben worden ist, dass die Permanganate, beziehungsweise die Uebermangansäure, das Bleisuperoxyd und andere Ozonide, über deren Sauerstoffgehalt kein Zweifel walten kann, ihr oxydirendes Vermögen ebenfalls nur bei Anwesenheit von Wasser äussern, so kann die Thatsache für mich nichts Auffallendes haben, dass auch die oxydirende Wirksamkeit des Chlores u. s. w. an die gleiche Bedingung geknüpft ist, wie diejenige der übrigen Ozonide oder des freien ozonisirten Sauerstoffes selbst, ohne dass ich nöthig hätte, den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff vom Wasser zu beziehen.
