



Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Drittes Kapitel. Haalogene, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](#)

Aus der Höhe, welche die Flüssigkeitssäule in der Röhre innerhalb einer bestimmten Zeit erreicht, schließt man auf die Intensität des Lichts. Man kann über die Glasmöhre einen Papierstreifen schieben und darauf eine empirische Skala anbringen. Wenn das Licht stark und das Rohr eng ist, so steigt die Flüssigkeit in der Minute um mehrere Centimeter. Bedeckt man das Instrument mit einer Pappkapsel, so hört die Kohlensäureentwicklung auf. Da die Farbe der Flüssigkeit bläsig ist, thut man gut, dieselbe mit etwas Anilinviolett zu färben, um sie besser in der Röhre sehen zu können. — H. W. VOGEL* erhebt verschiedene Einwendungen gegen die Genauigkeit dieses Instruments. Seine Versuche haben ergeben, daß die Kohlensäureentwicklung nicht früher beginnt, als bis die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist; auch ohne Belichtung kann ein Steigen stattfinden, wenn die Temperatur steigt, wobei ein Teil der absorbierten Kohlensäure frei wird; endlich hört das Steigen nicht sofort auf, wenn das Licht abgeschlossen wird, sondern setzt sich freiwillig noch eine Zeitlang fort.

§ 221. Arsenige Säure als Reduktionsmittel.

Arsenige Säure, übermangansaures Kalium, Salpetersäure.

Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure entfärbt Chamäleon und oxydiert sich dabei zu Arsensäure. Salpetersäure wird durch sie zu salpetriger Säure (Untersalpetersäure) reduziert. Man bringe in einen geräumigen Kolben einige 100 ccm konzentrierter Salpetersäure, schütte eine angemessene Menge gepulverte arsenige Säure hinein und erhitzte den Kolben auf einem Schutzblech, worauf sich bald die Entwicklung roter Dämpfe zeigt.

DRITTES KAPITEL.

Halogene, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

I. Oxydation durch Halogene.

Halogene können vermöge ihrer Eigenschaft, aus gewissen Oxyden unter geeigneten Umständen Sauerstoff zu deplacieren, indirekt als Oxydationsmittel dienen, da der naszierende Sauerstoff bekanntlich eine

* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 163. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 769.

größere Aktivität besitzt als der freie. Geht die Reaktion innerhalb wässriger Lösungen von statt, so wird hierbei in der Regel das Wasser unter Bildung einer Hydrosäure zersetzt.

§ 222. Austreibung von freiem Sauerstoff durch Chlor.

- a) Zwei Literkolben, der eine zur Chlorentwickelung eingerichtet (oder ein Kipp'scher Chlorapparat), der andere mit Kork verschließbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und ein kurzes Gasableitungsrohr geht, ein Füscylinder mit pneumatischer Wanne. — Ätznatron, salpetersaures Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür.

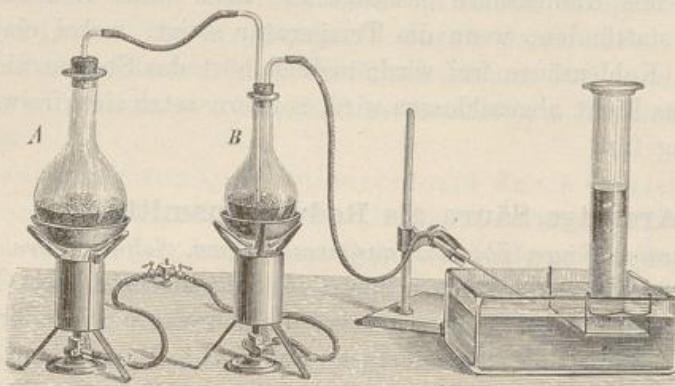


Fig. 813. Austreibung von Sauerstoff durch Chlor aus Natronlauge.

- b) Eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalium oder Natrium, Chlorkalk, Kobaltchlorür.

a) Einwirkung von Chlor auf Alkalien bei Gegenwart von Kobaltoxyd. In einen mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen Literkolben B (Fig. 813) bringt man 50—100 g Ätznatron, gießt einige 100 ccm destilliertes Wasser auf und setzt einige Tropfen salpetersaures Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür hinzu, wodurch ein hellblauer Niederschlag entsteht; dann verbindet man das Gaseinleitungsrohr durch einen Kautschukschlauch mit dem Chlorentwickelungsapparat und erhitzt zuerst den das Natron enthaltenden Kolben bis nahe zum Sieden der Lösung (Fig. 813), worauf man die Chlorentwickelung in Gang setzt. Durch das eintretende Chlor wird das blaue Kobaltoxydul rasch in schwarzes Kobaltoxyd umgewandelt, und unter dessen Einfluß überträgt sich das Chlor an das in der Flüssigkeit gelöste Natron, indem es dieses in Chlornatrium verwandelt und den Sauerstoff frei macht, der aus dem

Gasableitungsrohr entweicht. Sobald die Luft aus dem Kolben vertrieben ist, fängt man das sich entwickelnde Gas in der pneumatischen Wanne auf. Selbst bei ziemlich lebhafter Chlorentwickelung wird alles Chlor im zweiten Kolben gebunden, und der gasförmige Inhalt desselben erscheint vollkommen farblos, während der des Chlorentwickelungsapparats fortwährend stark grün gefärbt ist. Dies dauert so lange fort, bis alles Natriumhydrat in Chlornatrium verwandelt ist; erst dann geht, wenn die Chlorentwickelung länger fortgesetzt wird, das Chlor frei durch die Flüssigkeit; zuletzt resultiert eine Lösung von Chlornatrium, in welcher

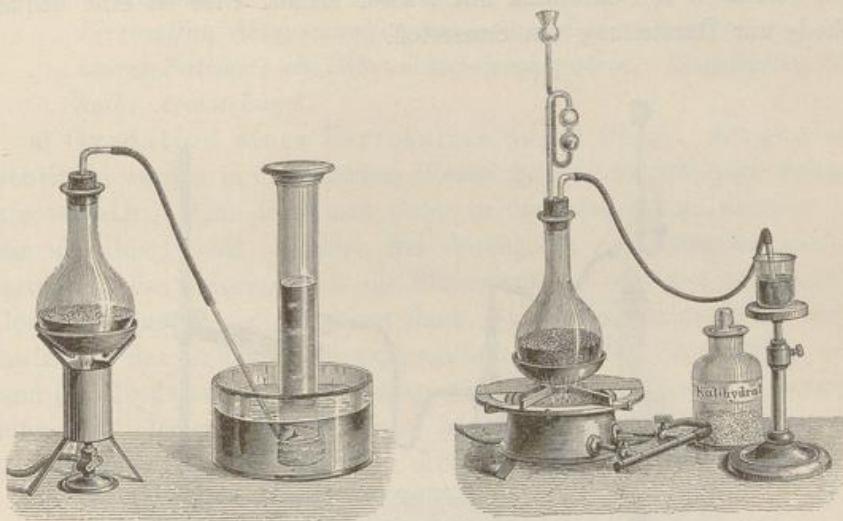


Fig. 814. Entwicklung von Sauerstoff aus Chlorkalk.

Fig. 815. Einwirkung von Chlor auf Kali.

die geringe Menge von Kobaltoxyd suspendiert ist. Wenn man erwägt, daß verdünnte Natronlösung durch freies, nicht überschüssiges Chlor in unterchlorigsaures Natrium und Chlornatrium umgewandelt wird (§ 199), so kann die Rolle des Kobaltoxyds nur darin bestehen, daß es dem jedenfalls auch hier zuerst gebildeten unterchlorigsauren Natrium (NaOCl) seinen Sauerstoff sofort entzieht, um sich dadurch höher (zu Kobalsäure CoO_3 [?]) zu oxydieren, daß diese aber unter den Versuchsbedingungen dieses Plus von Sauerstoff nicht zu halten vermag, sondern gleich wieder in Kobaltoxyd und freien Sauerstoff zerfällt. Durch eine solche Annahme wird es erklärlich, daß ganz geringe Mengen Kobaltoxyd ausreichend sind, um die Umwandlung beliebig großer Mengen von Natriumhydrat in Chlornatrium zu bewirken. Dafs in der That die Bildung des unterchlorigsauren Salzes die erste Phase des Prozesses ist, gewinnt durch folgenden Versuch an Wahrscheinlichkeit.

b) Entwicklung von Sauerstoff aus unterchlorigsauren Salzen durch Kobaltoxyd. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium oder Kalium (nach § 199 bereitet) oder eine völlig klare Lösung von Chlorkalk (§ 200) wird in einem Literkolben mit einigen Tropfen Kobaltchlorür versetzt, derselbe mit einem Gasableitungsrohr verschlossen und erhitzt. Unter ruhiger Sauerstoffentwicklung (Fig. 814) verwandeln sich die unterchlorigsauren Salze in Chloride. Man braucht bei Anwendung von Chlorkalk die Lösung nicht notwendig zu klären, sondern kann auch gleich die verdünnte milchige Flüssigkeit anwenden, welche man durch Verreiben von Chlorkalk mit Wasser erhält. Dies ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Sauerstoff.

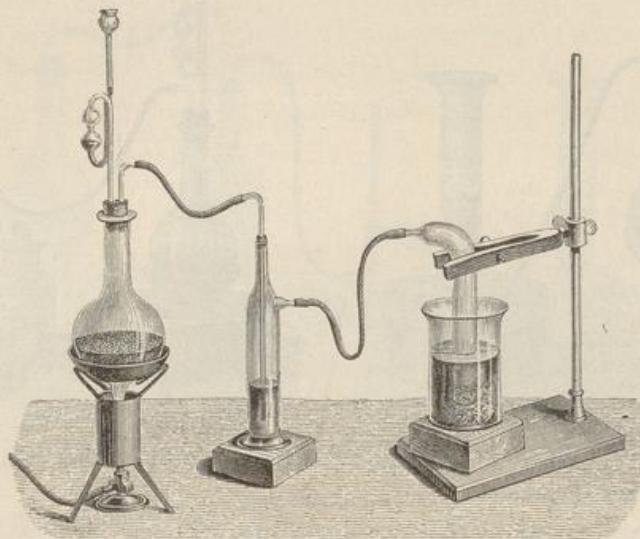


Fig. 816. Darstellung von chlorsaurem Kalium.

§ 223. Übertragung von Sauerstoff durch Chlor; Darstellung chlorsaurer Salze.

Kalilauge, ein Chlorentwickelungsapparat, ein Becherglas. — Brom.

Man leite in verdünnte Kalilauge bis zur völligen Sättigung Chlor ein (Fig. 815). Sobald kein Chlor mehr absorbiert wird, unterbreche man den Versuch, beseitige den Chlorapparat und dünne die Lösung ein, bis sich eine reichliche Krystallisation daraus abgeschieden hat. Die Krystalle werden durch Filtrieren der Mutterlauge und Abpressen zwischen Fliesspapier getrennt und bei mäfsiger Wärme getrocknet. Sie zeigen alle Eigenschaften des chlorsauren Kaliums. — Wendet man konzentrierte Kalilauge an, so scheiden sich schon während des Einleitens von Chlor

Krystalle von chlorsaurem Kalium ab, da diese von der geringen Wassermenge nicht in Lösung erhalten werden können. Man muß in diesem Falle ein möglichst weites Gaseinleitungsrohr anwenden, damit die Krystalle dasselbe nicht verstopfen (Fig. 816).

Bei diesem Versuche erscheint das Chlor als ein Mittel zur indirekten Übertragung von Sauerstoff, wodurch die Bildung eines sehr sauerstoffreichen Moleküls (KHO_3) veranlaßt wird.

§ 224. Umwandlung niederer Oxyde in höhere durch Chlor.

Ferrosulfat; Manganosulfat; essigsäures Blei; Schwefelsäure, kohlensaures Natrium; ein Chlorentwickelungsapparat. Eisenchlorid; Chlorkalk; Arsentrioxyd.

a) Oxydation eines Ferrosalzes durch Chlor. Einige Gramm Eisenvitriol werden in destilliertem Wasser gelöst und mit freier Schwefelsäure versetzt. Dann leite man Chlor in die Lösung, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird, sondern frei durchgeht, und erwärme nach der Beseitigung des Chlorapparats die Flüssigkeit, um das von ihr absorbierte Chlor zu verjagen. Sie erscheint dann rötlichgelb, während sie vor der Einwirkung des Chlors die blaßblaugrüne Farbe des Eisenvitriols zeigte. Wenn die Oxydation eine vollständige war, so muß ein Tropfen Chamäleonlösung eine bleibend rote Färbung hervorbringen, was als ein Zeichen gilt, daß kein Eisenoxydul in der Flüssigkeit mehr vorhanden ist.

b) Oxydation von Manganoxydul durch Chlor. Daß das Manganoxydul durch Chlor in saurer Lösung nicht (wie das Eisenoxydul) höher oxydiert wird, ergibt sich aus der Einwirkung von Salzsäure (oder Kochsalz und Schwefelsäure) auf Braunstein, welcher dadurch zu Manganoxydul reduziert wird, obgleich sich innerhalb der Mischung freies Chlor entwickelt. In alkalischer Lösung aber bilden sich die höheren Oxydationsstufen des Mangans. Man versetze eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul oder Manganchlorür mit überschüssigem kohlensauren Natrium, wodurch ein Niederschlag von weißem kohlensaurem Manganoxydul entsteht. Leitet man in dieses Gemenge Chlorgas ein, so wird dasselbe vollständig absorbiert, und die Farbe des Niederschlags ändert sich allmählich aus weiß in hellbraun und dunkelbraun (Manganoxyd- und Manganperoxydhydrat) und wird zuletzt karminrot. Zugleich verschwindet der Niederschlag allmählich unter Entwicklung von Kohlensäure, und zuletzt resultiert eine klare Lösung von übermangansaurem Natrium.

c) Oxydation von Bleioxyd zu Bleisuperoxyd durch Chlor. Eine Lösung von essigsaurer Bleioxyd versetze man mit überschüssigem kohlensauren Natrium und leite in das Gemenge Chlorgas ein, welches

davon vollständig absorbiert wird. Der weisse Niederschlag färbt sich unter Entwickelung von Kohlensäure dunkler und wird zuletzt schwarzbraun.

d) Bildung von Eisensäure (Calciumferrat). Chlorkalk wird mit Eisenchloridlösung übergossen und mit etwas Wasser erhitzt. Man erhält eine schöne rote Lösung von Calciumferrat, welche mit Bariumchlorid einen purpurroten Niederschlag (Bariumferrat) giebt. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Manganosulfat.

e) Oxydation von Arsentrichlorid zu Arsenpentachlorid. Wenn man gepulvertes Arsentrioxyd durch Kochen mit Wasser auflöst und Chlorgas einleitet, oder auch eine kleine Menge der Lösung mit starkem Chlorwasser übergießt, so läßt sich in jener nach dem Erkalten durch Silbernitrat die Gegenwart von Arsensäure nachweisen (rotbrauner Niederschlag).

§ 225. Bleichen durch freies Chlor.

Ein Chlorentwickelungsapparat, eine Schwefelsäuretrockenflasche, ein Absorptionsturm mit Chlorcalcium, ein hoher, weiter Fufscylinder, mit doppelt durchbohrtem Kork verschließbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und zwei kurze Gasableitungsrohren geführt sind. Ein Kolben zur Entwicklung von Wasserdampf.

Dafs die bleichenden Wirkungen des freien Chlors auf eine durch dasselbe bewirkte indirekte Oxydation zurückzuführen sind, geht daraus hervor, dafs die Gegenwart von Wasser hierzu notwendig ist. Diese wird in Berührung mit der organischen (oxydierbaren) Substanz durch das Chlor zersetzt, welches mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet, während der naszierende Sauerstoff die Farbstoffe oxydiert.

Man benutzt, um dies zu zeigen, den in Figur 817 abgebildeten Apparat. Der zweite Fufscylinder stellt die Bleichkammer vor. Er muß vor dem Gebrauche völlig ausgetrocknet sein, und die in ihm aufzuhängenden, zu bleichenden Gegenstände müssen vorher längere Zeit in einem Luftbade bei 100—110° gut ausgetrocknet werden. Man hängt sie noch warm in den Cylinder und verschließt diesen sofort. Das in seinem Kork steckende kurze umgebogene Gasableitungsrohr wird mittels eines Kautschukschlauchs mit einem Kolben verbunden, in welchem Wasser zum Sieden gebracht werden kann. Über das Kautschukrohr ist ein Schraubenquetschhahn geschoben und ebenso über ein zweites Kautschukrohr, welches auf einer zur Abführung des Wasserdampfs aus dem Kolben bestimmten Glasröhre steckt. Der Kork des weiten Fufscylinders hat endlich noch ein zweites Gasableitungsrohr, welches zur Abführung des überschüssigen Chlors dient. Man beschickt nun den Chlorentwickelungs-

apparat mit einem trockenen Gemenge von Kochsalz und Braunstein, stellt den ganzen Apparat so zusammen, wie es die Figur zeigt, und gießt durch das Sicherheitsrohr eine noch warme Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, worauf die Chlorentwickelung alsbald beginnt. (Bequemer ist die Benutzung eines KIPP'schen Chlorapparats.) Währenddessen muß der mittlere Quetschhahn verschlossen, der am Ende befindliche aber offen sein. Jetzt setzt man auch unter den Wasserkolben

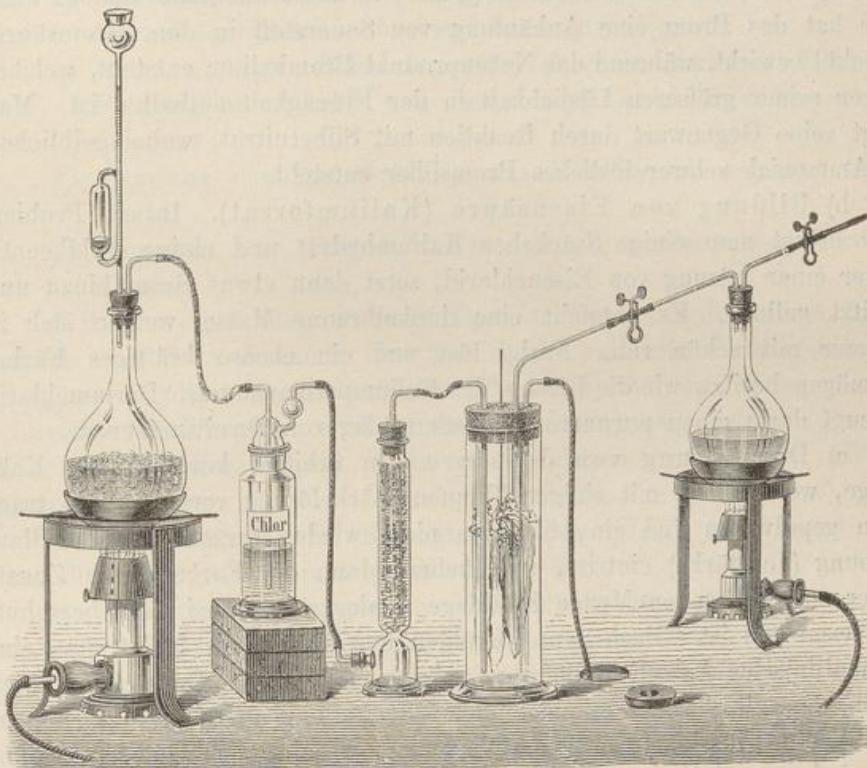


Fig. 817. Bleichen durch Chlor.

eine Lampe und erhitzt das Wasser zum Sieden, so daß die Dämpfe aus dem Kautschukrohr ins Freie entweichen, aber nicht in den Bleichylinder gelangen können. Dieser füllt sich bald ganz mit Chlor, ohne daß die Farben eine Änderung erleiden. Sobald man aber den mittleren Quetschhahn öffnet und den anderen verschließt, treten Wasserdämpfe in den Cylinder, und die Entfärbung tritt ein (HEUMANN).

§ 226. Übertragung von Sauerstoff durch Brom und Jod.

Brom, Jod, starke Kalilauge, Eisenchlorid; einige kleine Kölbchen von 100—200 ccm.

ARENDT, Technik. 3. Aufl.

a) Darstellung von Bromsäure. In ein kleines Kölbchen bringe man etwas konzentrierte Kalilauge und setze unter Umschütteln so lange Brom zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt erscheint. Dann erhitze man zum Sieden und stelle das Kölbchen in kaltes Wasser; nach dem Abkühlen findet man einen Absatz von krystallinischem bromsaurem Kalium, während das gleichzeitig gebildete leicht lösliche Bromkalium in der Flüssigkeit enthalten ist. Dieser Vorgang ist dem bei der Darstellung des chlorsauren Kaliums (§ 223) verlaufenden ganz analog; auch hier hat das Brom eine Anhäufung von Sauerstoff in dem Bromsäuremolekül bewirkt, während das Nebenprodukt Bromkalium entsteht, welches wegen seiner grösseren Löslichkeit in der Flüssigkeit enthalten ist. Man zeigt seine Gegenwart durch Reaktion mit Silbernitrat, wobei gelbliches, in Ammoniak schwer lösliches Bromsilber entsteht.

b) Bildung von Eisensäure (Kaliumferrat). In ein Probierglas bringt man einige Stückchen Kaliumhydrat und einige Kubikcentimeter einer Lösung von Eisenchlorid, setzt dann etwas Brom hinzu und erhitzt gelinde. Es entsteht eine dunkelbraune Masse, welche sich in Wasser mit schön roter Farbe löst und ein ebenso kräftiges Färbevermögen besitzt, wie die Lösung des Kaliumpermanganats. Bariumchlorid erzeugt darin einen purpurroten Niederschlag von Bariumferrat.

c) Darstellung von Jodsäure. In erhitzte konzentrierte Kalilauge, welche man mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt hat, trage man gepulvertes Jod ein, bis eine nicht wieder verschwindende Blaufärbung (Jodstärke) eintritt, und nehme dann die Farbe durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kalilauge wieder weg, wobei ein Überschuss zu vermeiden ist. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit findet man eine krystallinische Ausscheidung von jodsaurem Kalium. Da weder dieses, noch das gleichzeitig mitentstandene Jodkalium auf Stärke wirkt, so bleibt die Flüssigkeit farblos. Versetzt man aber das Gemenge, ohne das jodsame Kalium abzuscheiden, mit einer hinreichenden Menge von Salz- oder Schwefelsäure, so tritt die Blaufärbung wieder ein, da jetzt die gleichzeitig abgeschiedene Jodwasserstoff- und Jodsäure durch Wechselzersetzung Wasser und freies Jod bilden, welches sich sofort mit der Stärke verbindet. Durch erneuten Zusatz von Kali verschwindet die Farbe und wird durch Säure abermals hervorgerufen etc.

II. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

§ 227. Darstellung und Eigenschaften des Ozons.

- a) Jodkaliumstärkepapier, Indigopapier, Bleipapier, Schwefelbleipapier.
- b) Zweischenklicher Wasserzersetzungsapparat nach Krebs.
- c) Ballon zur langsamen Verbrennung von Phosphor. Luftpumpe, Eis.
- d) Ozonisationsröhre mit dünnen eingeschmolzenen Drähten; oder: Ozonisationsröhre mit Stanniolbelegen.
- e) Apparat zur Demonstration der Kontraktion bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff nach Shenstone und Cundall.
- f) Apparat zur Ozonbildung aus Kaliumpermanganat nach Krebs.
- g) Apparat zur Ozonbildung aus Bariumsuperoxyd nach Krebs.

a) Reaktionen des Ozons. Ozon scheidet aus Jodkalium freies Jod ab und färbt demnach eine mit Stärke versetzte Jodkaliumlösung blau; es oxydiert frisch gefälltes Bleioxydhydrat zu Bleisuperoxyd, Schwefelblei zu Bleisulfat, entfärbt die Indigolösung und überzieht blankes Silber (unter Wasser) mit einer grauschwarzen Schicht von Silbersuperoxyd.

Reagenspapiere zur Erkennung des Ozons stellt man mit Hilfe dieser Materialien in folgender Weise her.

α) Jodkaliumstärkepapier. Man rühre etwa 1 g Stärke mit kaltem Wasser an, bringe in eine Porzellanschale 100 ccm Wasser zum Sieden, gieße die angerührte Stärke unter Umrühren hinein und löse darin außerdem 0,5 g reines (jodsäurefreies) Jodkalium auf. Mit dieser Lösung werden Papierstreifen getränkt und getrocknet.

β) Indigopapier. 1 g fein gepulverter Indigo wird in 5 g konzentrierter Schwefelsäure, welche in einem Kolben von 200 ccm enthalten ist, eingetragen und unter Umschütteln aufgelöst, wobei man, wenn eine zu starke Erwärmung eintritt, durch Eintauchen in Wasser abkühlen muss. Man lasse die Lösung einige Stunden stehen, verdünne sie dann mit 100 ccm Wasser, filtriere und hebe sie zum Gebrauche auf. Das Reagenspapier wird, wenn es zur Benutzung kommen soll, jedesmal frisch bereitet, indem man Fließpapier in die Indigolösung taucht.

γ) Bleipapier. Auch dieses wird unmittelbar vor dem Gebrauch bereitet und in feuchtem Zustande angewendet, indem man eine Lösung von essigsaurem Blei mit etwas Kali versetzt. Die Anwendung eines Überschusses von letzterem ist zu vermeiden. Man lässt das Bleihydroxyd

absetzen, wäscht durch einmaliges Dekantieren aus und benutzt den milchigen Bodensatz zum Eintauchen des Papiers.

d) Schwefelbleipapier. Ein Streifen Filtrerpapier wird unmittelbar vor dem Gebrauche in eine Lösung von Bleiessig getaucht und dann in den Luftraum eines Becherglases gehalten, in welchem man einige Stücke Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen hat.

b) Ozonbildung bei der Elektrolyse des Wassers. Der hierbei am positiven Pole auftretende Sauerstoff ist ozonhaltig. Wenn man einen zweischenkligen Wasserzersetzungsapparat (Fig. 818) mit Wasser, welches mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert und mit etwas Jodkaliumstärkelösung versetzt ist, füllt, so färbt sich, sobald die Zersetzung begonnen hat, die Flüssigkeit in dem Schenkel, in welchem sich der Sauerstoff abscheidet, blau. Läßt man die Zersetzung von reinem, nur mit Schwefelsäure angesäuertem und nicht mit Jodkaliumstärke versetzten Wasser längere Zeit andauern, bis das Rohr ganz mit Sauerstoff gefüllt ist, und hebt es dann, nachdem man es mit einer Glasplatte bedeckt hat, aus dem Wasser, so läßt sich der Ozongehalt sowohl aus dem Geruch als auch durch Eintauchen eines der genannten Reagenspapiere er-

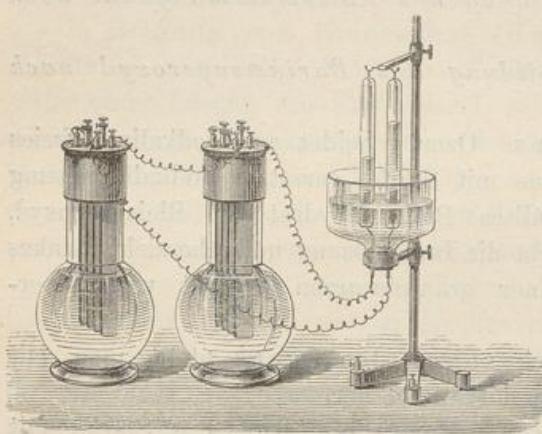


Fig. 818. Bildung von Ozon bei der Elektrolyse.

kennen. Endlich kann man die Ozonbildung bei der Elektrolyse auch durch den in Figur 632, S. 478, dargestellten Apparat nachweisen, wenn man das Gas aus dem Zersetzungsgläschchen mittels einer Glasküvette in Jodkaliumstärkelösung leitet. Der Stöpsel des Gläschens darf nicht aus Kautschuk sein; auch darf man kein Kautschukrohr zur Ableitung des Gases verwenden, da diese Substanz das Ozon sehr lebhaft absorbiert.

Bequemer ist der in Figur 819 abgebildete, von KREBS* beschriebene Apparat, dessen Einrichtung sich aus der Abbildung ergibt. Es sind hierbei alle Kautschuk- und Korkverbindungen vermieden. Die Platin-elektrode *b* wird mit dem positiven, und *a* mit dem negativen Pol verbunden. Das nach unten umgebogene Rohr *c* dient zur Ableitung des

* Wiedemann's Annalen, Bd. 22, S. 139. — Chem. Centr.-Blatt 1884, S. 662.

ozonisierten Sauerstoffs. Die verdünnte Schwefelsäure wird durch *a* eingegossen, so dass sie die beiden Platinbleche eben bedeckt. Die Öffnung von *c* lässt man in ein untergestelltes Reagensglas tauchen und gießt, nachdem die Zersetzung einige Minuten gedauert hat, eine verdünnte Jodkaliumstärkelösung hinein; diese muss blau werden, nicht braun; geschieht letzteres, so fehlt es an Stärke.

c) Ozonbildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. In einen sogenannten Schwefelsäureballon bringt man einige Stangen Phosphor, übergießt dieselben mit etwas Wasser, so dass sie davon nicht vollständig bedeckt werden, verschließt den Kolben lose und lässt ihn etwa 12 Stunden lang stehen (Fig. 820). Die Bildung reichlicher Mengen von Ozon erkennt man nicht nur an dem starken Geruch,

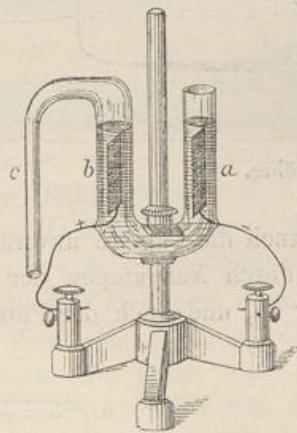


Fig. 819.
Ozonapparat nach KREBS.



Fig. 820. Darstellung von Ozon
durch Phosphor.

sondern auch durch Einsenken langer Streifen der genannten Reagenspapiere.

Die Ozonbildung durch Phosphor wird durch mäßige Wärme begünstigt, hört aber bei hoher Temperatur auf. In der Nähe eines warmen Ofens braucht der Ballon nicht 12 Stunden lang zu stehen, vielmehr lässt sich schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde Ozon durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen, wenn man einen kleineren (etwa 3—4 l fassenden) Ballon anwendet, wie vorher beschrieben mit Phosphor und Wasser beschickt und den Ballon so aufstellt, dass seine Außenwand durch die strahlende Wärme des Ofens lauwarm wird.

In der Nähe des Gefrierpunkts findet keine Ozonbildung statt, und der Phosphor leuchtet auch nicht, doch nur bei gewöhnlichem Luftdruck; bei verminderter Luftdruck dagegen treten beide Er-

scheinungen wieder auf. Dieses kann man nach ENGEL* in folgender Weise zeigen.

In eine Flasche bringt man ein Stück feuchten Phosphor, verschließt dieselbe mit einem Glasstöpsel und setzt sie in eine mit zerstoßenem Eis gefüllte Schale. Ist das Glasgefäß genügend abgekühlt, so setzt man es auf den Teller einer Luftpumpe, bedeckt es mit einer Glocke, in deren Innern zuvor ozonometrische Papiere angebracht worden sind, und

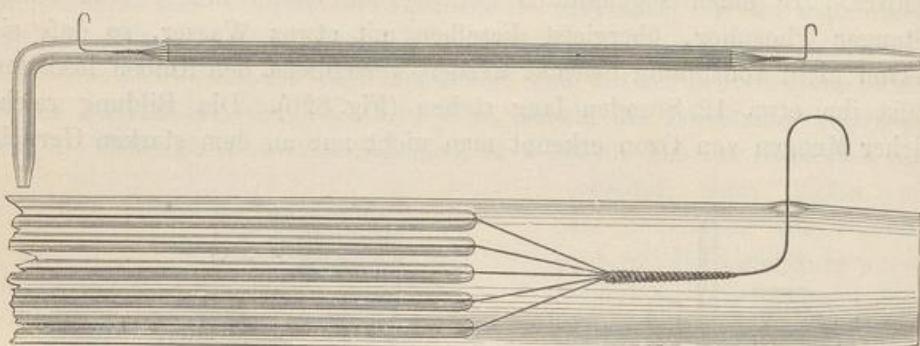


Fig. 821. Ozonisationsröhre.

zeigt, daß der Phosphor nicht leuchtet und auch die Papiere unverändert bleiben. Vermindert man aber den Druck durch Auspumpen der Luft, so zeigen sofort die Papiere die Ozonbildung an, und auch der Phosphor beginnt zu leuchten.

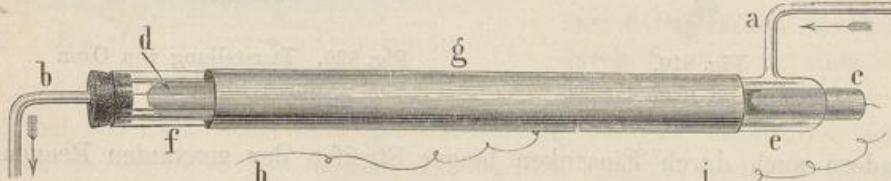


Fig. 822. Ozonisationsröhre.

d) Ozonbildung durch dunkle elektrische Entladung. Verbindet man die Pole eines Induktionsapparats mit langen Drähten oder Metallflächen, welche durch eine isolierende Glas- und Sauerstoffschicht voneinander getrennt sind, so geht die Elektrizität durch letztere ohne Funkenbildung hindurch (dunkle oder stille Entladung, elektrisches Effluvium), wobei Ozon gebildet wird. Wir bilden mehrere hierzu geeignete Apparate ab.

* *Bulletin de la Société de Chimie de Paris*, Bd. 44, S. 426. — *Chem. Centr.-Blatt* 1886, S. 33.

In eine 1—1,5 cm weite Röhre (Fig. 821) ist eine Anzahl enger Glasröhren eingeschoben, in welche dünne Kupferdrähte eingeschmolzen sind, so dass letztere an der einen Seite frei herausragen, während an der anderen Seite die Röhren einfach zugeschmolzen sind. Die eine Hälfte der Röhren ist nach der einen, die andere Hälfte nach der anderen Seite gelagert, die freien Enden der Kupferdrähte werden an beiden Seiten zusammengedreht und mit starken Platindrähten verbunden, welche durch die Glaswände der weiteren Röhre durchgeschmolzen sind. Verbindet man nun die Platindrähte mit den Polen eines kräftigen Induktionsapparats und leitet Sauerstoff in das nicht gekrümmte Ende der Röhre ein, während das gekrümmte direkt (ohne Kautschukschlauch) in eine Lösung von Jodkaliumstärke taucht, so tritt Blaufärbung ein.

Eine etwa 1,5 cm weite Glasröhre *ef* (Fig. 822) ist von außen mit einem Stanniolüberzug *g* bekleidet, eine andere 1 cm weite *cd* in jene an dem einen Ende *e* eingeschmolzen und innen ebenfalls mit Stanniol ausgekleidet. Die beiden Belegungen können mit den Poldrähten *i* und *h* eines Induktionsapparats verbunden werden. Durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr *a* kann man in den Raum zwischen der weiten und engen Röhre Sauerstoff einleiten, welcher durch die Röhre *b*, die in einem Korkstöpsel steckt, wieder austritt. Wenn während der Sauerstoffentwicklung der Induktionsapparat in Thätigkeit gesetzt wird, so ist das austretende Gas stark ozonisiert.

Zwei sehr wirkungsvolle und leicht in Thätigkeit zu setzende Ozonapparate von TECLU sind in Figur 823 und 824 abgebildet. Sie geben mit einem Induktor von etwa 4 cm Funkenlänge momentan reichliche Mengen durch Jodkaliumstärke nachweisbares Ozon. Ihr Gebrauch erhellt ohne weiteres aus den Figuren.

e) Die bei der Ozonbildung stattfindende Kontraktion des Sauerstoffs (Übergang von 3 Molekül O_2 in 2 Molekül O_3) lässt sich nach SHENSTONE und CUNDALL* folgendermassen zur Ansicht bringen. In Figur 825 ist *A* ein weites Glasrohr, in welches ein zweites *B* bei *C* eingeschmolzen ist. Der Raum zwischen beiden beträgt 1 mm. Das Rohr *A* ist zwischen *h* und *h* mit Stanniol umgeben, im übrigen ist die Konstruktion aus der Figur ersichtlich. Die durch das punktierte Viereck *FFFF* eingeschlossenen Teile des Apparats können in einen Cylinder mit Wasser getaucht werden, nachdem durch die Öffnung *E* ein sehr dünnwandiges, mit Terpentinöl gefülltes, zugeschmolzenes Glaskügelchen eingeschoben und die Öffnung mit einem gut schließenden

* *Journal of the Chemical Society*, Bd. 51, S. 625. — *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 1131.

Kork dicht verschlossen ist. *B* wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und durch *G* trockener Sauerstoff geleitet, welcher durch das gebogene Rohr *h* nach *O* strömt und durch *H* austritt. Um den Strom besser beobachten zu können, bringt man in die untere Biegung des Rohrs *PL* einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Nachdem alle Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn *K* und gießt durch *H* so viel konzentrierte, durch Indigo blau gefärbte Schwefelsäure, daß ihr oberer Spiegel bei *L* steht; diese dient als Indikator für die Volumveränderungen in *A*. Nachdem alles soweit vorbereitet ist, verbindet man die verdünnte Schwefelsäure in *B* einerseits und den Stanniol um *A* andererseits mit den Polen

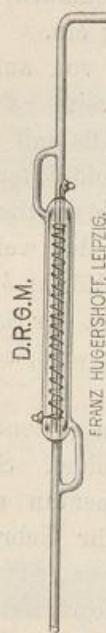


Fig. 823.

FRANZ HUGERSHOFF, LEIPZIG.

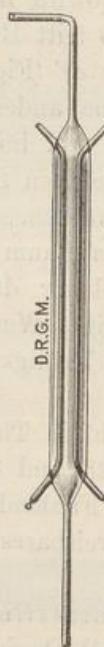
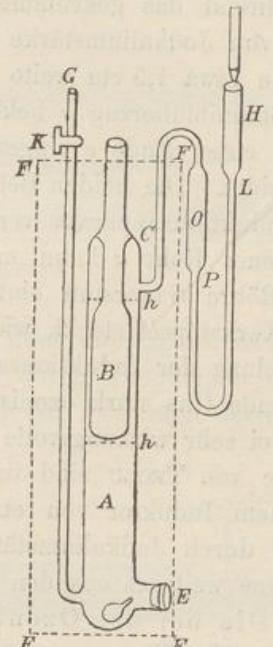


Fig. 824.

Fig. 825.
Kontraktion bei der Ozonbildung.

eines kräftigen Induktionsapparats, worauf anfänglich eine kleine Ausdehnung, bald aber eine Zusammenziehung des Gases beobachtet werden kann. Man nimmt hierauf den Apparat aus dem Wasser, zerbricht durch Schütteln das Glaskölbchen, senkt den Apparat wieder in das Wasser ein und beobachtet die abermalige Zusammenziehung, welche durch die von dem Terpentinöl bewirkte Absorption des Ozons veranlaßt wird. Die Menge der gefärbten Schwefelsäure darf nur so viel betragen, daß sie vor dem Zerbrechen des Kölbchens nicht höher als *P* steht und nach der Absorption des Ozons in der Erweiterung *O* Platz hat, damit sie nicht nach *A* dringt.

f) Ozonbildung durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mittels Schwefelsäure. Ein hierzu geeigneter Apparat röhrt von KREBS* her. Figur 826 zeigt einen dünnwandigen, 8 cm hohen und 4 cm weiten Glascylinder mit gleich dickem Boden mit gut eingeschliffener Kappe, welche in ein nach unten gebogenes Rohr verlängert ist. Man gießt zuerst etwas konzentrierte Schwefelsäure in den Cylinder, so dass dieselbe etwa 1—2 cm hoch darin steht und schüttet dann höchstens 2 Gewichtsteile getrocknetes und zerriebenes Kaliumpermanganat auf 3 Gewichtsteile Schwefelsäure hinein. Mehr von diesem Salze anzuwenden, ist wegen Explosionsgefahr nicht zu empfehlen; auch darf man nicht umgekehrt die Schwefelsäure auf das Salz gießen.



Fig. 826. Ozonbildung durch Zersetzung
von Kaliumpermanganat.



Fig. 827.
von Bariumsuperoxyd.

Um die stark oxydierende Wirkung des hierbei entwickelten Ozons zu zeigen, spritzt man nach CLEMENS WINKLER* etwa 50 ccm Äther auf den Fußboden und bringt den Glasstab, den man in das Permanganatgemisch eingetaucht hat, in den Ätherdampf. Sofort entzündet sich dieser und eine mächtige, ohne Gefahr schnell verschwindende Flamme breitet sich auf dem Fußboden aus.

g) Ozonbildung durch Zersetzung von Bariumsuperoxyd mittels Schwefelsäure. Hierzu dient der in Figur 827 abgebildete Apparat nach KREBS. Man wendet das Bariumsuperoxyd als getrocknetes Hydrat, wie es aus dem käuflichen Präparat nach der auf Seite 663 beschriebenen Weise erhalten wird, an und schüttet davon etwa 2 cm hoch

* A. a. O.

** Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 1, S. 82. — Chem. Centr.-Blatt 1892, I, S. 584.

in den Cylinder, welchen man mit der eingeschliffenen Glaskappe bedeckt. Der auf dieser angeschmolzene Hahntrichter wird mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, welche man durch Öffnung des Hahns langsam herabtropfen läßt. Größerer Vorsicht halber kann man den Apparat in Kühlwasser stellen.

In beiden Fällen geschieht der Nachweis des Ozons in der oben beschriebenen Weise durch Jodkaliumstärkelösung.

§ 228. Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu niederen und höheren Oxyden.

Wasserstoffsuperoxyd, Eisenvitriol, ein Apparat zur Entwicklung schwefliger Säure, übermangansaures Kalium, gepulverter Braunstein.

a) Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel. Dafs das Wasserstoffsuperoxyd leicht einen Teil seines Sauerstoffs abgibt und dadurch zur Bildung höherer Oxyde aus niederm Anlaß giebt, ist bereits früher (S. 664) durch seine Einwirkung auf Barytwasser gezeigt, wobei bekanntlich Bariumsuperoxyd entsteht. Es verwandelt ferner die schweflige Säure in Schwefelsäure und Ferrosalze leicht in Ferrisalze.

Eine frisch bereitete schwefelsäurefreie Lösung von schwefliger Säure in Wasser wird mit etwas reiner Salzsäure und Chlorbarium versetzt, wobei sie klar bleiben muß (Abwesenheit von Schwefelsäure), dann fügt man eine nach § 202, S. 663, bereitete Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzu (welche ebenfalls frei von Schwefelsäure sein muß) und beobachtet die sofortige Bildung eines Niederschlags von Bariumsulfat.

Versetzt man eine Lösung von Eisenvitriol (möglichst frei von Oxydsalz) mit etwas Schwefelsäure und dann mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht die blaßgrünliche Färbung in Gelb über, und durch Ammoniak wird braunes Eiseinoxid gefällt.

b) Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel. Gegen gewisse Oxyde verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd wie ein Reduktionsmittel, indem es jene zur Abgabe von Sauerstoff veranlaßt, dabei aber auch zugleich sein zweites Atom Sauerstoff hergiebt. Wird fein gepulverter Braunstein mit stark verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt er auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter Aufbrausen Sauerstoff und wird dabei zu Manganoxydul reduziert, dessen Gegenwart sich in der Lösung nachweisen läßt. (Methode zur Darstellung des Sauerstoffs nach BAUMANN S. 342.) Ebenso wird eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden zu Metall reduziert.