



## **Technik der Experimentalchemie**

**Arendt, Rudolf**

**Hamburg [u.a.], 1900**

II. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-84031)

## 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.

δ) Schwefelbleipapier. Ein Streifen Filtrierpapier 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-

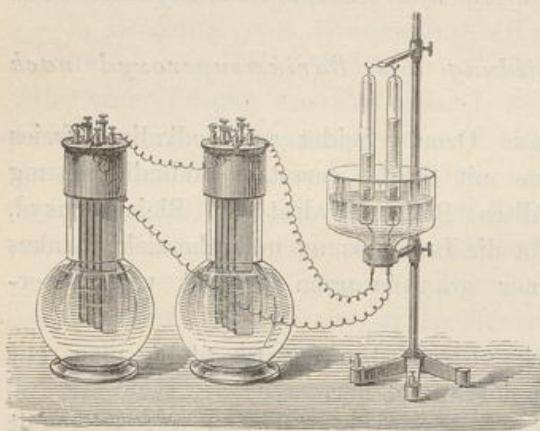


Fig. 818. Bildung von Ozon bei der Elektrolyse.

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 Zersetzungsgläschen mittels einer Glasröhre 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 ergiebt. 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,

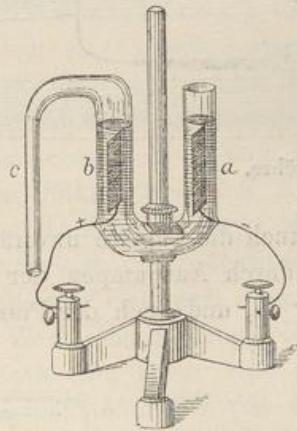


Fig. 819.  
Ozonapparat nach KREBS.



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

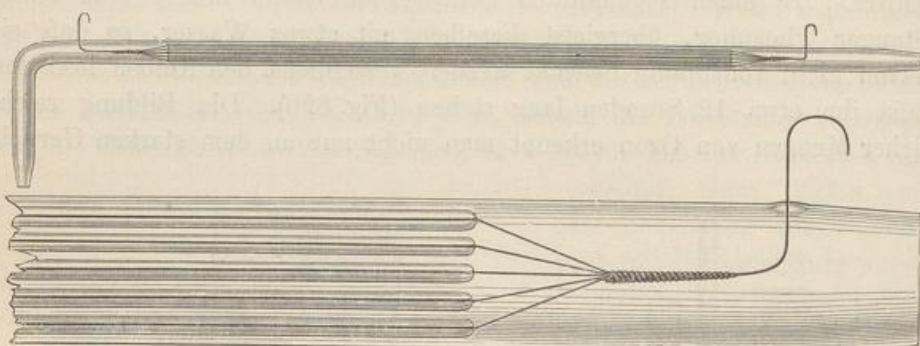


Fig. 821. Ozonisationsröhre.

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.

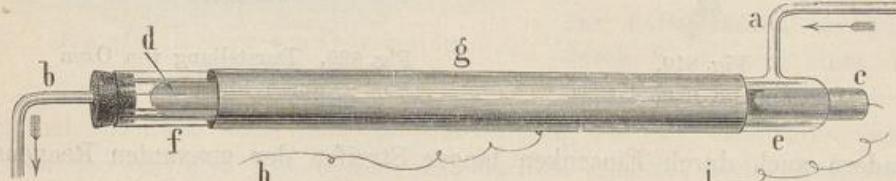


Fig. 822. Ozonisationsröhre.

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 Anschauung 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 HÜGERSHOFF, LEIPZIG.

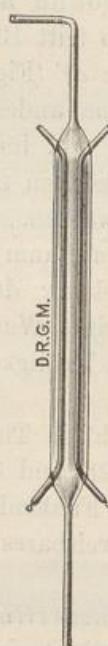


Fig. 824.

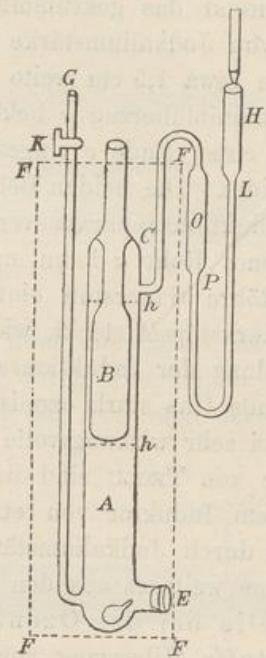


Fig. 825.  
Kontraktion bei der Ozonbildung.

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.

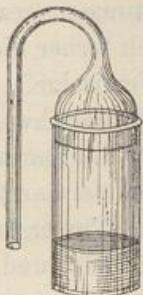


Fig. 826. Ozonbildung durch Zersetzung  
von Kaliumpermanganat.



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. Dass das Wasserstoffsuperoxyd leicht einen Teil seines Sauerstoffs abgibt und dadurch zur Bildung höherer Oxyde aus niederm Anlafs 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 hergibt. 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.