

VI. *Ueber die Einwirkung des Ozons, Chlors und Broms auf Mangan- und basische Bleisalze;*
von C. F. Schoenbein.

Zu wiederholten Malen habe ich auf die große Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, welche zwischen der chemischen, Volta'schen und physiologischen Wirkungsweise des Ozons und der sogenannten einfachen Salzbildner besteht. Die Thatsachen, deren in Folgendem gedacht wird, dehnen diese Analogie in merkwürdiger Art noch weiter aus.

1) Schüttelt man stark (durch Phosphor) ozonisirte Luft mit einer verdünnten wässrigen Lösung schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Manganoxyduls, so verschwindet rasch das Ozon, und indem dies geschieht, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich Mangansuperoxydhydrat in Form glänzender Schüppchen von gelblichbrauner Färbung aus. Behandelt man eine solche Mangansalzlösung so lange mit Ozon, bis dieses beim Schütteln nicht mehr zerstört wird, so findet sich in jener keine Spur von Mangan mehr, und enthält die Flüssigkeit nur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Diese merkwürdige Reaction läßt sich am Einfachsten dadurch zeigen, daß man Streifen weissen Filtrirpapiers, mit der Lösung eines der genannten Mangansalze getränkt, in ozonisirte Luft hängt. Unter diesen Umständen zeigen die noch feuchten Streifen schon nach einer Minute eine wahrnehmbare Bräunung, und im Laufe einiger Stunden nehmen dieselben ein schwärzlich braunes Aussehen an und besitzen einen rein sauren Geschmack, ersteres vom Mangansuperoxyd, letzterer von der freigewordenen Säure herrührend. Noch empfindlicher als die feuchten sind die lufttrocknen, mit einem Mangansalze behafteten Streifen; denn führt man solche in ozonisirte Luft ein, so bemerkt man an denselben schon nach wenigen Secunden eine bräunliche Färbung, welche an Intensität rasch zunimmt. Es sind demnach trockne, von einem

Manganoxydulsalze (ich wende zur Bereitung solcher Streifen die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls an) durchdrungene Papierstreifen, nächst dem Jodkaliumkleister, das empfindlichste Reagens für Ozon, und da der besagte Kleister durch so manche andere gasförmige Substanzen (Chlor, Brom, salpetrichte Säure u. s. w.) gebläut wird, dieselben Materien aber unser Probepapier nicht in gleicher Weise verändern, so gebührt letzterem, trotz seiner geringeren Empfindlichkeit, als Ozonreagens der Vorzug vor dem Jodkaliumkleister. Beifügen will ich noch, daß ein Krystall von Mangansulphat, aufgehangen in ozonisirter Luft, schnell mit einer Hülle von Mangansuperoxydhydrat sich umgiebt und nach und nach zerfließt, ohne Zweifel in Folge der Zersetzung des Salzes, d. h. in Folge des Freiwerdens von Schwefelsäure und Krystallwasser.

2) Obleich der Thatsachen genug vorliegen, welche die Einerleiheit des chemischen (durch Phosphor erzeugten) Ozons mit demjenigen riechenden Körper, der bei der Elektrolyse des Wassers am positiven Pol erhalten wird, aufser Zweifel stellen, so wollte ich es doch nicht unterlassen, die Einwirkung des Volta'schen Ozons auf Manganoxydulsalze auch durch den Versuch kennen zu lernen, und ich habe mich überzeugt, daß letztere durch dasselbe ganz so, wie durch chemisches Ozon verändert werden. Schüttelt man größere Mengen des durch Wasserelektrolyse erhaltenen und stark nach Ozon, riechenden Sauerstoffs mit der Lösung eines Mangansalzes, so verschwindet der Geruch und scheiden sich die unter §. 1. erwähnten Schüppchen aus; und hängt man einen mit Mangansulphat präparirten Papierstreifen in solchem riechenden Sauerstoff auf, so bräunt sich jener gerade so, wie in einer durch Phosphor ozonisirten Atmosphäre.

3) Da manche Chemiker immer noch zweifeln, ob beim Ausströmen der gewöhnlichen Elektrizität in die atmosphärische Luft oder in feuchten Sauerstoff die gleiche riechende Materie zum Vorschein komme, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte Luft oder bei der Wasserelek-

trolyse auftritt, so unterwarf ich mein lufttrocknes mangansulphathaltiges Papier dem Einfluss des elektrischen Büschels innerhalb feuchten Sauerstoffs oder der atmosphärischen Luft, erwartend, dass dasselbe hierbei gerade so sich verändern werde, wie dies in einer Atmosphäre chemischen oder Volta'schen Ozons geschieht. Dies war nun auch der Fall; denn es bräunte sich unter den erwähnten Umständen der Papierstreifen haarscharf in derselben Weise, wie in chemischem oder Voltaschem Ozon. Da aber auf diesem Wege nur äußerst kleine Mengen Ozons erzeugt werden, so bedarf es auch natürlich einer längeren Einwirkung des elektrischen Büschels oder vielmehr der durch ihn erzeugten Ozonatmosphäre, um im Probepapier eine merkliche Bräunung zu verursachen. Ist jedoch der Büschel ziemlich kräftig, so wird die Färbung in gewöhnlicher Luft schon nach einem halbstündigen Elektrisiren oder noch früher deutlich sichtbar. Für diejenigen, welche den Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dass ich das Probepapier einige Linien von der Ausströmungsspitze entfernt halte, und jenes während des Elektrisirens mit der Erde in leitende Verbindung setze.

Da bei der elektrischen Einwirkung auf die atmosphärische Luft bekanntlich immer auch Spuren von Salpetersäure entstehen, so hat man die Bläuung des Jodkaliumkleisters in dem elektrischen Büschel dieser Säure zugeschrieben, obgleich nach meinen Beobachtungen selbst die stärksten Dämpfe völlig reiner Salpetersäure etwas dünnen Jodkaliumkleister keineswegs plötzlich bläuen, falls das Jodkalium rein ist. Wiederholte Versuche haben ferner dargethan, dass eine solche Bläuung erfolgt, wenn der Kleister der Einwirkung des elektrischen Büschels, welcher in reinem Sauerstoff, anstatt in atmosphärischer Luft spielt, ausgesetzt wird; in diesem Falle kann offenbar die Färbung nicht von Salpetersäure herrühren, und abgesehen von allen anderen Gründen, wird aus dieser Thatsache allein es höchst wahrscheinlich, dass unter elektrischem Einfluss in der Luft dieselbe riechende und oxydirende Materie

erzeugt werde, welche unter den gleichen Umständen im reinen Sauerstoff zum Vorschein kommt. Möglicherweise könnte sich jedoch in der Luft salpetrige Säure bilden, und da bekanntlich dieselbe feuchten Jodkaliumkleister augenblicklich wie das chemische oder Volta'sche Ozon bläut, so liefse sich immer noch sagen, daß die Ursache der Bläuung vielleicht doch die genannte Säure sey. Ich habe zwar früher schon die Thatsache ermittelt, daß Bleioxydhydrat, lange genug der Einwirkung des in atmosphärischer Luft spielenden Büschels ausgesetzt, gerade so in Bleisuperoxyd verwandelt wird, wie dieß in chemischem und Volta'schem Ozon geschieht. Diese Wirkung kann nun unmöglich von Salpetersäure, noch weniger aber von Untersalpetersäure herrühren, da letztere mit Bleisuperoxyd Bleinitrat bildet, und ich habe deshalb den Schlufs gezogen, daß die Umwandlung des Bleioxyds in Superoxyd, welche unter den vorhin erwähnten Umständen stattfindet, dem elektrischen Ozon beigemessen werden mußte. Mit Hülfe meines Probepapiers läßt sich der gleiche Beweis, und, nach meinem Dafürhalten, in bündigster Weise führen. Weder Salpetersäure noch salpetrige Säure, noch irgend eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs, zeigt irgend eine Reaction auf Mangansulphat; am allerwenigsten aber vermögen diese Verbindungen aus dem genannten Salze Mangan-superoxyd abzuscheiden. Wenn nun aber den erwähnten Versuchen zufolge mein Probepapier in der Atmosphäre des elektrischen Büschels, spiele dieser in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, gerade so verändert wird, wie in chemischem oder Volta'schem Ozon, so kann wohl kaum länger ein Zweifel darüber walten, daß beim Elektrisiren der atmosphärischen Luft dasselbe riechende und oxydirende Princip erzeugt werde, welches sich bildet beim Einwirken des Phosphors auf feuchte Luft, bei der Elektrolyse des Wassers und beim Elektrisiren des feuchten Sauerstoffs, sey derselbe auf diese oder jene Weise, aus dieser oder jener Substanz bereitet worden. Ich halte es deshalb für eine nun gänzlich aufser Zweifel stehende Thatsache, daß

jede in der Atmosphäre stattfindende elektrische Entladung oder Ausgleichung eine Ozonbildung zur nothwendigen Folge hat; und dafs die Anwesenheit einer so eminent oxydierenden Materie in der atmosphärischen Luft nicht ohne einen merklichen Einflufs auf eine Reihe chemischer und physiologischer Phänomene seyn könne, ist eine sich von selbst verstehende Sache.

4) Vermischt man Chlorwasser mit der Lösung eines der genannten Mangansalze, so wirken diese Flüssigkeiten im Dunkeln nur schwach auf einander ein. Kaum hat man aber das Gemisch in die Sonne gestellt, so wird es trüb und scheidet sich Mangansuperoxyd ab. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge Chlorwassers und tagelanger Einwirkung des Sonnenlichts wird aus der Lösung alles Mangan in Form von Superoxyd gefällt.

5) Bromwasser mit der Lösung eines Mangansalzes vermischt, veranlafst zwar in der Dunkelheit schon die Bildung von Mangansuperoxyd, es findet jedoch unter diesen Umständen besagte Reaction ebenfalls langsam, obwohl ein wenig rascher, als bei Anwendung von Chlor, statt; sie wird aber durch Sonnenlicht sehr wesentlich beschleunigt. Hängt man in Chlor- oder Bromatmosphären lufttrockne, mit Mangansulphat präparirte Streifen auf, so vergehen Stunden im Dunkeln oder auch im zerstreuten Licht, bevor man am Papier Spuren ausgeschiedenen Mangansuperoxyds bemerkt; im unmittelbaren Sonnenlicht findet die Reaction etwas rascher, im Ganzen aber doch langsam statt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dafs Ozon, Chlor und Brom es vermögen, das Mangansulphat, Mangannitrat und Manganchlorid zu zerlegen, aus diesen Salzen Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure frei zu machen und das Mangan in Form von Superoxyd zu fällen. Auch ersieht man aus denselben, dafs zwischen Ozon, Chlor und Brom nur der Unterschied besteht, dafs ersteres ungleich energischer auf die Mangansalze wirkt, als diefs die beiden letztgenannten Körper thun; in sofern das Ozon jene Salze in der Dunkelheit gerade so leicht als im Lichte zer-

setzt, während dagegen Chlor und Brom der Besonnung bedürfen, um etwas kräftig und dem Ozon ähnlich zu reagieren.

Die beschriebenen Thatsachen liefern überdies auffallende Beispiele einer Verkehrung gewöhnlicher Affinitätsverhältnisse. Schwefelsäure oder Salpetersäure erzeugt mit Mangansuperoxyd ein Mangansulphat oder Nitrat unter Ausscheidung von Sauerstoff, und aus einer Lösung dieser Salze fällt der Sauerstoff des Ozons Mangansuperoxyd unter Freimachung von Schwefelsäure oder Salpetersäure. Beim Zusammentreffen des Chlorwasserstoffs mit Mangansuperoxyd bildet sich Chlormangan unter Ausscheidung von Chlor, und bei Behandlung dieses Salzes mit Chlor entsteht (unter Lichteinfluss) Chlorwasserstoff und Mangansuperoxyd etc.

Auf eine ähnliche Verkehrung gewöhnlicher Verwandtschaftsverhältnisse habe ich vor einiger Zeit in Bezug auf Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoff aufmerksam gemacht. Läßt man die eine oder die andere der letzt erwähnten Säuren in Gasform zu möglichst concentrirter Salpetersäure treten, so setzen sich diese Verbindungen schon bei Null, ja bei noch tieferer Temperatur augenblicklich in Untersalpetersäure, Chlor oder Brom und Wasser um, während dagegen Untersalpetersäure und Chlor oder Brom, mit viel Wasser in Berührung gesetzt, sofort in Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoff übergehen. Ob die eine oder die andere dieser einander entgegengesetzten Reactionen stattfindet, hängt in den letzt besprochenen Fällen vor allem von der Menge des vorhandenen Wassers ab. Es übt aber auch in zweiter Linie die obwaltende Temperatur einen Einfluß aus; denn es können z. B. Salpetersäure und Salzsäure von gewisser Stärke bei Null unzersetzt zusammen bestehen, bei einer höheren Temperatur aber in bekannter Weise sich zerlegen. Von dem gedoppelten Einflusse des Wassers und der Temperatur, zu welchem bei Chlor und Brom auch noch derjenige des Lichts sich gesellt, dürften vielleicht auch, theilweise wenigstens, die Reactionen bedingt werden, welche Gegenstand dieser

Abhandlung sind. Beim Ozon freilich, das selbst die festen Mangansalze zu zerlegen vermag, scheint das Wasser eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen.

6) Schon vor Jahren ermittelte ich die Thatsache, daß Bleioxydhydrat durch chemisches, Volta'sches und elektrisches Ozon in Bleisuperoxyd übergeführt wird; ich hielt es deshalb für wahrscheinlich, daß gelöste basische Bleisalze, wie z. B. der sogenannte Bleiessig, mit Ozon behandelt, sich zersetzen, das überschüssige Bleioxyd hierbei ebenfalls in Superoxyd und das basische Salz in ein neutrales verwandelt würden. Der Versuch hat mich von der Richtigkeit dieser Vermuthung überzeugt. Leitet man durch Bleiessig einen Strom stark ozonisirter und kohlenstofffreier Luft, so fällt erst eine röthlichgelbe Materie (Mennige) nieder, und läßt man das Durchströmen solcher Luft lange genug andauern, so wird diese Materie gänzlich in braunes Bleisuperoxyd und das basische Salz in ein neutrales verwandelt. Rascher wird dieses Ergebniss erzielt, wenn man eine kleine Menge Bleiessigs mit dem stark (durch Phosphor) ozonisirten Luftgehalt einer Anzahl großer Ballone schüttelt, nachdem diese durch Wasser von Säure vollkommen gereinigt worden. Da aber eine solche Luft etwas Kohlensäure enthält, so findet sich das erhaltene Bleisuperoxyd mit Bleicarbonat verunreinigt, welches jedoch leicht durch verdünnte Salpetersäure entfernt werden kann. Um die beschriebene Reaction in einfachster Form zu erhalten, braucht man bloß Papierstreifen mit Bleiessig zu tränken und in einer kräftig ozonisirten Luft aufzuhängen. Unter diesen Umständen färben sich dieselben ziemlich rasch röthlichgelb, und gehen nach und nach in Braun über.

Daß Volta'sches und elektrisches Ozon wie chemisches auf Bleiessig einwirken, brauche ich wohl nicht ausdrücklich zu bemerken.

7) Gießt man in Bleiessig Chlorwasser, so fällt anfänglich eine weißliche Substanz (Chlorblei) nieder, welche aber beim Zufügen einer weiteren hinreichenden Menge Chlor-

wassers wieder verschwindet. Aus diesem zuerst klaren Gemisch scheidet sich aber bald Bleisuperoxyd aus, und es bleibt in der Flüssigkeit neutrales essigsäures Bleioxyd und Chlorblei gelöst. Bromwasser wirkt auf eine dem Chlor analoge Weise auf den Bleiessig ein.

Aus den eben erwähnten Thatsachen ergibt sich, dafs auch in Bezug auf die Lösungen basischer Bleisalze zwischen der Wirkungsweise des Ozons, Chlors und Broms eine auffallende Aehnlichkeit besteht.

VII. *Ueber eine eigenthümliche sympathetische Dinte, und die Anwendung des mangansuperoxydhaltigen Papiers als Reagens für schweflichte und salpetrige Säure; von C. F. Schoenbein.*

In der voranstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dafs das Ozon aus gelösten Manganoxydulsalzen Mangansuperoxyd abscheidet; es können daher besagte Lösungen als sogenannte sympathetische Dinten dienen. Beschreibt man zu diesem Behufe gewöhnliches Papier mit der wässrigen Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, und hängt man jenes nach dem Trocknen in einer Flasche auf, deren Luftgehalt durch Phosphor stark ozonisirt worden, so erscheint in kurzer Zeit die Schrift, anfänglich eine helle bräunlich-rothgelbe Färbung zeigend, im Laufe einiger Stunden aber dunkel werdend. Für diesen Zweck ist es passend (zum Behufe der fortdauernden Erzeugung des Ozons) ein Stückchen Phosphor in der Flasche zu lassen ¹⁾.

Da bekanntlich gasförmige schweflichte Säure mit Mangansuperoxyd rasch zu farblosem Mangansulphat sich vereinigt, so verschwindet sofort die in erwähnter Weise her-

1) Ich habe mir die Mühe gegeben, die Mangansulphatschrift sichtbar zu machen, sowohl durch den elektrischen Büschel, als durch den ozonhaltigen, auf elektrolytischem Weg erhaltenen Sauerstoff.