

521. E. Goldstein: Ueber Ozonbildung.

(Eingegangen am 10. August 1903.)

Von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Cassel werden seit einiger Zeit bekanntlich Röhren aus Quarzglas (geschmolzenem Bergkrystall) hergestellt. Es schien mir für gewisse physikalische Probleme wichtig, evacuirtc Entladungsgcfässe aus diesem Material benutzen zu können. Da das Quarzglas an den gewöhnlichen Gebläselampen sich nicht bearbeiten lässt, so stellte ich die betreffenden Entladungsröhren her, indem ich ein Stück Quarzrohr von geeigneten Dimensionen zwischen zwei Glasrohrstücke, welche die Elektroden enthielten, durch Kittcn einschaltete. (Als Kittsubstanz kann das von mir für analoge Zwecke schon früher empfohlene Guttaperchapapier benutzt werden, das an mässig erwärmten Flächen luftdicht klebt). Lässt man nun die Entladung eines Inductoriums durch ein solches z. B. auf einige Millimeter Quecksilberdruck evacuirtes Rohr gehen, so tritt ein intensiver Ozongeruch in der Nähe des Quarzrohres auf. Jodkaliumstärkepapier wird in kurzem gebläut. Der Geruch verschwindet augenblicklich, wenn die Entladung unterbrochen wird, und setzt sofort mit ihrem Wiederbeginn von neuem ein. Die Gasdichte in der Röhre kann innerhalb relativ weiter Grenzen variirt werden, ohne dass die Ozonbildung in der Röhre aufhört. Sie tritt schon bei den geringsten Dichten auf, bei denen die Entladung überhaupt noch durch die Röhre geht, und war z. B. bei einer 5 mm weiten Röhre mit 13 cm Elektrodenabstand noch merklich zwischen 30 mm und 40 mm Druck der inneren verdünnten Luft. Steigt der innere Druck aber über gewisse Werthe, so wird der Ozongeruch unmerklich. Der Geruch war dann am stärksten, wenn das Licht der Entladung am hellsten war. Bekanntlich existirt in dieser Beziehung für jede Röhre ein Maximum bei ziemlich geringer Dichte. Auch ist bekannt, dass das Licht der Geissler'schen Röhren im allgemeinen mit abnehmendem Röhrenquerschnitt an Helligkeit zunimmt. Relativ weite Quarzröhren (20 mm) eignen sich daher für das beschriebene Phänomen weniger als Röhren von 10 mm Weite abwärts. Die Wandstärke der von mir benutzten Röhren war durchschnittlich etwa $\frac{2}{3}$ mm, bei einer Röhre von nur 1 mm Lumen betrug sie 2 mm.

An den Glastheilen der Röhren, sowie an ganz aus gewöhnlichem Glas gefertigten Entladungsröhren tritt der Ozongeruch nicht auf. Die beschriebene Erscheinung ist also wohl dahin zu deuten, dass durch das Quarzglas ultraviolette Lichtstrahlen sehr kleiner Wellenlänge hindurchtreten, und dass durch diese der Luftsauerstoff in Ozon verwandelt wird. Bekanntlich gehört ja Bergkrystall zu den für

ultraviolettes Licht durchlässigsten Substanzen. Das Ergebniss, dass ultraviolettes Licht ozonisirend wirkt, ist an sich nicht neu. Lenard¹⁾ hat diese Eigenschaft bereits am Lichte des in freier Luft überspringenden Funkens der Leydener Flasche nachgewiesen. Es war aber bisher nicht bekannt, dass die schwache Glimmentladung in sehr verdünnter Luft ebenfalls derartige Strahlen, und zwar in beträchtlicher Intensität, aussendet.

Wurde ein von der Entladung durchsetztes Quarzrohr (für diesen Zweck U-förmig gebogen) in flüssige Luft getaucht, so wurde die schwach bläuliche Farbe der flüssigen Luft dadurch nicht erkennbar verstärkt. Eine merkliche Ozonisierung des bereits verflüssigten Sauerstoffs scheint also unter diesen Umständen nicht zu erfolgen. — Man könnte nun das um die Röhre in der Atmosphäre sich bildende Ozon durch Abkühlung condensiren und dadurch reines Ozon gewinnen. Bei näherer Ueberlegung aber erscheint ein anderer Weg zweckmässiger: wenn nämlich das Licht der Entladung noch nach dem Durchgang durch die Quarzwand ozonisirend wirkt, so ist zu vermuthen, dass es noch mächtigere ozonisirende Wirkung im Innern der Röhre, bevor es durch irgendwelche Absorption geschwächt ist, entfalten wird. Dass es von dem Quarz nicht ganz vollständig hindurchgelassen wird, folgt schon daraus, dass die Innenwand des Quarzrohres während der Entladung kräftig (blau) phosphorescirt. Die erforderliche Energie muss absorbirtem ultraviolettem Licht entnommen sein.

Es wurde daher geprüft, wie weit sich Sauerstoff, der in das Innere einer Geissler'schen Röhre geleitet wird, beim Durchgang der leuchtenden Entladung ozonisiren lässt. Natürlich darf eine solche Röhre ganz aus gewöhnlichem Glase bestehen, da es nun nicht mehr darauf ankommt, die wirksamen Strahlen nach aussen durchzulassen. Es ergab sich nun, dass Sauerstoff unter diesen Umständen bei gleichzeitiger Kühlung zu 100 pCt. in Ozon übergeführt wird.

Die cylindrische Entladungsröhre war in der Mehrzahl der Versuche ca. 12 mm weit, ca. 10 cm lang, an einem Ende überdies in eine Kugel von 3 cm Durchmesser auslaufend, welche die Kathode enthielt. Die Röhre tauchte zur Hälfte bis zwei Dritteln ihrer Länge in ein Gefäss mit flüssiger Luft. Wird nun Sauerstoff bis zu mehreren Centimetern Druck in die vorher möglichst stark evacuirte Röhre eingelassen, so kann derselbe sich, auch wenn er auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wird, nicht, wie in den bei gewöhnlichem Luftdruck unternommenen Versuchen von Hrn. Ladenburg²⁾ schon in Folge der blossen Abkühlung verflüssigen. Eine solche Verflüssigung wäre erst möglich, wenn in

¹⁾ Lenard, *Drude's Annalen der Physik* 1, 486 [1900].

²⁾ Ladenburg, *diese Berichte* 31, 2508 [1898].

der Röhre der Sättigungsdruck des Sauerstoffs für die betreffende Temperatur erreicht wäre, d. h. wenn sein Druck in der Röhre gleich wäre der Dampfspannung, welche flüssiger Sauerstoff bei -192° (Siedepunkt der flüssigen Luft) entwickelt. Diese Spannung wird dann aber, wenige Grade unter seinem eigenen Siedepunkt, noch mehrere hundert Millimeter betragen. In der That erhält man, wenn man an eine mit Sauerstoff, z. B. von 100 mm oder noch geringerem Druck gefüllte Röhre ein Manometer ansetzt, beim partiellen Eintauchen der Röhre in flüssige Luft nur ein Fallen des Manometers in demjenigen Betrage, der nach dem Gay Lussac'schen Gesetz zu erwarten ist, insofern in dem eintauchenden, gekühlten Röhrentheil das Gas dichter, in dem herausragenden Theil und dem damit communicirenden Manometer also der Druck geringer wird. Conform der gegebenen Erklärung ist diese Druckverminderung auch um so kleiner, je kleiner der eintauchende Röhrentheil ist, während ein hiervon unabhängiger, constanter Druck sich bei einer Flüssigkeitsbildung herstellen müsste.

Lässt man aber nun die Entladung durch die mittels eines Hahnes gegen die Pumpe abgesperrte Röhre gehen, so treten binnen wenigen Secunden die Anzeichen einer rapide fortschreitenden Gasverdünnung ein und binnen einer halben Minute zeigen die Lichterscheinungen in der Röhre, dass in ihr nur noch ein Druck von etwa $\frac{1}{10}$ mm besteht. (Entsprechend stellt ein etwa mit der Röhre verbundenes Manometer sich ebenso schnell auf Niveaugleichheit ein.)

Man lässt nun von neuem Sauerstoff einströmen, bis wieder einige Centimeter Druck erreicht sind, setzt die Entladung wieder in Gang, worauf von neuem rasch der minimale Druck eintritt u. s. f. Hat man dies einige Male ausgeführt, so bemerkt man, dass die Röhrenwand, soweit sie in die flüssige Luft taucht und ausserdem in einer um mehrere Millimeter aus der flüssigen Luft herausragenden Zone innen mit einer dunkelblauen Haut bekleidet ist. Die Haut besteht aus flüssigem Ozon. Da die Verflüssigungstemperatur des Ozons beträchtlich höher ist, als die Temperatur der flüssigen Luft, so ist auch noch eine aus der flüssigen Luft herausragende Zone der Glaswand bis unter den Verflüssigungspunkt des Ozons abgekühlt und condensirt daher das Letztere. Entfernt man nach erfolgter Bildung der blauen Haut die flüssige Luft, so fliesst das Ozon an der Wand herab und bildet im tiefsten Theil der Röhre eine schwärzlichblaue Flüssigkeitslinse, die natürlich um so grösser ist, je häufiger man frischen Sauerstoff in die Röhre eingeführt und durch die leuchtende Entladung in Ozon verwandelt hat. Natürlich darf der Sauerstoff bei andauernder Entladung auch continuirlich mit geeigneter Geschwindigkeit zuströmen. Kleine Mengen von flüssigem Ozon lassen sich auf diese Weise schon in 1—2 Minuten am Boden der Röhre als Tropfen

darstellen. — Dauert der Versuch längere Zeit, sind also die in Ozon übergeführten Sauerstoffmengen nicht mehr ganz klein, so fließt das Ozon auch bei fortwährendem Eintauchen in flüssige Luft in dunkelblauen Schlieren gegen den Boden hin.

So lange die Abkühlung der Röhre durch die flüssige Luft andauert, beweisen, wie erwähnt, die Lichterscheinungen (z. B. die Dicke des Crookes'schen Raumes, die Länge der Schichten des Anodenlichts etc.), dass der Gasdruck $\frac{1}{10}$ mm nicht übersteigt. Daraus folgt, dass die gesammte Flüssigkeit in der Röhre aus Ozon besteht, dass also die ganze Menge des eingeführten Sauerstoffs in Ozon verwandelt wird. Denn würde, wie bei den unter vollem atmosphärischem Druck ausgeführten Ladenburg'schen Versuchen sich ein Gemisch von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Ozon in der Röhre bilden, so würde der Sauerstoff, wie oben bemerkt, so nahe seinem Siedepunkt eine sehr beträchtliche Dampfspannung entwickeln und dementsprechend die Lichterscheinungen (und manometrischen Anzeigen) hohen Druckes geben.

Der in der Röhre noch vorhandene, um $\frac{1}{10}$ mm liegende Druck stellt die Dampfspannung des flüssigen Ozons bei der Temperatur der flüssigen Luft dar. Dieser Druck wird dementsprechend auch durch beliebig häufiges Pumpen nicht mehr vermindert, resp. die ihm entsprechende Lichterscheinung nicht weiter verändert, so lange noch flüssiges Ozon in der Röhre vorhanden ist, und man kann dann an dieser ganz constanten Lichterscheinung beliebig lange das Spectrum des reinen verdünnten Sauerstoffs (resp. Ozons) untersuchen. Bisher war dies bekanntlich nicht möglich. Spätestens nach einigen Secunden wurde in den früheren Untersuchungen das Sauerstoffspectrum durch das Spectrum von Kohlenstoffverbindungen ersetzt, welche aus der Verbindung des Sauerstoffs mit Unreinigkeiten der Entladungswand oder mit Unreinigkeiten hervorgingen, die er auf dem Wege durch gefettete Hähne u. dergl. aufgenommen hatte, und nicht wenige Arbeiten über das Sauerstoffspectrum haben deshalb bekanntlich zu Ergebnissen geführt, die sich später als unhaltbar erwiesen. Bei der vorliegenden Anordnung aber kann man das reine Sauerstoffspectrum ganz unvermischt erhalten, wenn auch stark gefettete Hähne sich in unmittelbarer Nähe der Röhre befinden, falls nur die Kühlung und die Entladung andauern. Hat man aber die Entladung bei Fortdauer der Kühlung für einige Minuten unterbrochen, so beobachtet man im Augenblick des Wiedereinsetzens der Entladung Leuchtfarbe und Spectrum des Kohlenoxyds. Nach ca. zwei Secunden aber sind die Erscheinungen des reinen Sauerstoffs wieder hergestellt.

Diese letzteren Beobachtungen sind wohl dahin zu deuten, dass die vorhandenen organischen Substanzen auch bei der Temperatur der flüs-

sigen Luft fortdauernd von dem Ozongas angegriffen und oxydirt werden, sowohl während der Entladung, als in deren Pausen, dass aber in den Pausen nur Kohlenoxyd gebildet wird, das in diesen Temperaturen immer noch eine merkliche Dampfspannung hat. Während der Entladung aber wird aus dem Kohlenoxyd oder den sonstigen organischen Substanzen sogleich Kohlensäure gebildet, und diese wird sofort fest niedergeschlagen und damit, ohne eine merkliche Dampfspannung zu besitzen, aus den Leuchtprocessen eliminirt.

Spontane Explosionen des Ozons, wie die von Hrn. Ladenburg beschriebene, sind bei meinen Versuchen nicht eingetreten. Vermuthlich war dies dadurch bedingt, dass ich das flüssige Ozon bei Aufhebung der äusseren Abkühlung aus dem Entladungsrohr nach dem leeren Recipienten der Quecksilberpumpe verdunsten liess. Die Verdampfung fand dann unter geringem Druck und mit grosser Geschwindigkeit statt. Beides bedingte wohl, dass die Temperatur unter der Explosionstemperatur blieb.

Lässt man, nachdem das Ozongas in den Pumpenrecipienten (eine grosse Glaskugel) eingedrungen, in dem Letzteren das Quecksilber bis oben ansteigen und dann wieder fallen, so zeigt sich die Wandung der Kugel mit einer Quecksilberhaut überzogen, als wenn sie mit einem Amalgam belegt wäre, — in Folge der schon von Hrn. Ladenburg erwähnten Wirkung, welche Ozon auf die Oberflächenspannung ausübt. Auch der flüssig bleibende Theil des Quecksilbers macht nach der Einwirkung des Ozons bei Bewegungen einen schlammigen Eindruck.

Da in den hier mit Anwendung der Quecksilberpumpe ausgeführten Versuchen von relativ hohen Anfangsdrucken des Sauerstoffs (50 bis 100 mm) ausgegangen wurde, so würde man z. B. für Vorlesungsdemonstrationen wohl auch mit einer Wasserstrahlpumpe auskommen.

Berlin, Physikalisches Laboratorium der Sternwarte.

522. Hans von Liebig: Condensation von Benzil mit Resorcin.

[II. Vorläufige Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie, München¹).]
(Eingegangen am 14. August 1903.)

Molekulare Mengen Resorcin und Benzil (1 : 1) liefern, längere Zeit auf Temperaturen zwischen 150° und 230° erhitzt, eine Schmelze, welche fünf neu gebildete Körper enthält. Eine Verschiebung der angewandten Mengen verursacht keine Veränderung der Ausbeutever-

¹) I. Mittheilung diese Berichte 32, 2333 [1899]. Die Angaben dieser Mittheilung sind nach der vorliegenden richtig zu stellen.