

Sollen Flüssigkeiten in dem inneren, aus Quarz bestehendem Reactiongefäss bestrahlt werden, so kann man entweder statt des Glaskühlers oben einen Rückflusskühler aufsetzen oder in die Flüssigkeit einen sogenannten Stangenkühler eintauchen lassen.

Berlin, im Juli 1905.

458. Franz Fischer und Fritz Braehmer:
Ueber die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Lenard¹⁾ hat zuerst beobachtet, dass ultraviolettes Licht Sauerstoff zu ozonisiren im Stande ist. Liess er das Licht einer Funkenstrecke durch eine (für Ultraviolet durchlässige) Quarzplatte auf Sauerstoff treffen, so trat Ozonisirung ein. Diese blieb jedoch aus, wenn das Licht auch noch eine (für Ultraviolet undurchlässige) Glimmerscheibe zu durchsetzen hatte.

Goldstein²⁾ bemerkte Ozongeruch ausserhalb Geissler'scher Röhren, sobald durch dieselben eine Entladung gesandt wurde, jedoch nur, wenn sie theilweise aus Quarz bestanden. Auch er sieht hierin eine Wirkung des ultravioletten Lichtes, und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch das Ozon, das er im Innern seiner Röhren, also im Raume der elektrischen Entladung, durch flüssige Luft condensirte, ultravioletter Strahlung seine Bildung verdankt.

Warburg³⁾ hat festgestellt, dass bei der sogenannten stillen elektrischen Entladung, z. B. in den Siemens'schen Ozonröhren, ultraviolettes Licht und Kathodenstrahlen auftreten, und es erscheint ihm nabeliegend, in dem Auftreten dieser Strahlung die Ursache der Ozonbildung zu erblicken.

Warburg und Regener⁴⁾ haben einerseits reinen Sauerstoff in der Quarzcapillare ihres Differentialozonometers mit dem ultravioletten Lichte einer Funkenstrecke bestrahlt und die Volumencontraction gemessen. Ebenso haben sie stark ozonisirten Sauerstoff bestrahlt und seine Volumvergrößerung ermittelt. Aus ihren Messungen ziehen sie

¹⁾ Lenard, Ann. Phys. 1, 486 [1900].

²⁾ Goldstein, diese Berichte 36, 3042 [1903].

³⁾ Warburg, Ann. Phys. 13, 475 [1904].

⁴⁾ Warburg und Regener, Sitzungsber. preuss. Akad. d. Wiss. 1223 [1904].

den Schluss, dass neben der ozonisirenden auch eine desozonisirende Strahlung wirksam ist, ihre Kurven für Ozonisierung und Desozonisierung schneiden sich bei 2.2 pCt. Ozonisierung, d. h. unter den von Warburg und Regener gewählten Bedingungen sind bei 2.2 pCt. Ozonisierung Bildungs- und Zerfalls-Geschwindigkeit einander gleich.

Für unsere Absicht, die Bildungsbedingungen und Ausbeuteverhältnisse bei der Ozonisierung des Sauerstoffes durch ultraviolettes Licht zu untersuchen, erschien uns die an ultraviolettem Licht reiche Quarzquecksilberbogenlampe besonders geeignet¹⁾, von der bereits bekannt ist, dass ihre Strahlung die Luft ozonisirt. Wir bedienten uns hierzu der von dem Einen von uns in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Form mit Quarzeinsatz.

Zur Untersuchung wurde reiner Sauerstoff verwendet. Derselbe wurde elektrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt, durch Glaswolle und dann über erwärmten platinirten Asbest geleitet, hierbei wurde sowohl ihm beigemischtes Ozon zerstört, als auch wurden Spuren von Wasserstoff zu Wasser verbrannt. Hierauf passierte der Sauerstoff eine sogenannte Intensiv-Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und trat dann in den Quarzeinsatz der Quecksilberlampe zwischen der zweiten Quarzwand und der mit Wasser gekühlten Aussenwand des Glaskühlers ein. Durch die Mitte des Glaskühlers verliess der jetzt ozonhaltige Sauerstoff wieder die Lampe.

In einem mittels Quecksilberverschlüssen angeschlossenen Absorptionsapparat wurde durch das Ozon aus neutraler Jodkaliumlösung Jod ausgeschieden. Bei allen Versuchen wurde in übereinstimmender Weise verfahren. Im Absorptionsrohr befanden sich immer 20 ccm $\frac{2}{11}$ -n. Jodkaliumlösung, es wurde stets mit dem gleichen Volumen Wasser ausgespült, mit 20 ccm $\frac{2}{10}$ -n. Schwefelsäurelösung angesäuert, das gleiche Volumen Stärkelösung von constanter Concentration hinzugegeben und schliesslich mit $\frac{1}{100}$ -n. Natriumthio-sulfatlösung das ausgeschiedene Jod titrirt.

Die Zündung der Lampe erfolgte durch ein kleines Inductorium. Der Entladungsraum der Lampe selbst war dauernd mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden, das Vacuum wurde theils hiermit, theils mittels eines Absorptionsrohres, das ausgeglühte Koble enthielt und in flüssige Luft gebracht wurde, geregelt.

Folgende Hauptgesichtspunkte kamen bei der Untersuchung in Betracht.

¹⁾ A. Pflüger, Die Quecksilberlampe als ultraviolette Lichtquelle, Phys. Zeitschr. 5, 414 [1904]; Ladenburg, Spectrale Energievertheilung der Quecksilberlampe aus Quarzglas, Phys. Zeitschr. 5, 525 [1904].

1. Einfluss der Kühlung des Gases,
2. Einfluss der Lichtstärke der Lampe,
3. Einfluss der Geschwindigkeit des Gasstromes,
4. Einfluss des Reinheitsgrades des Gases.

1. Einfluss der Kühlung des Gases.

In Folge der mit steigender Temperatur stark wachsenden Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons¹⁾ war zu erwarten, dass die Kühlung des der Lampenstrahlung ausgesetzten Gases von wesentlichem Einfluss auf die erreichbare Concentration an Ozon sein würde.

Leiteten wir das Gas ohne jegliche Kühlung durch die Lampe, indem wir durch den eingesetzten Glaskühler kein Wasser fliessen liessen, so wurde keine merkbare Menge Ozon gefunden.

Die Messung der Temperatur, die sich, trotzdem das Quarzgefäss doppelwandig und der Raum zwischen beiden Wänden sorgfältig evacuirt war, bei verschlossenem Einsatzgefäss bald einstellte, gab hierüber Aufschluss. Wir fanden eine Mindesttemperatur von 270°, bei welcher, wie man schon lange weiss, Ozon garnicht existenzfähig ist. Wurde jedoch durch den Glaskühler Leitungswasser gesandt, so kühlte das in dem engen, 1 mm weiten Raum zwischen der inneren erwärmten Quarzwand und der kalt gehaltenen Aussenwand des Glaskühlers sich durchschiebende Gas die Quarzwand selbst ab, dementsprechend wurden jetzt auch sehr merkliche Mengen Ozon festgestellt.

a) Einfluss der Geschwindigkeit des Kühlwassers.

In Tabelle 1 besass das Kühlwasser von 15° nur etwa zwei Drittel der Geschwindigkeit wie in Tabelle 2. Die Tabellen geben unter »No.« die Nummer des Versuches, unter »AL« bzw. »AE« die Stromstärke in der Lampe bzw. in dem den Sauerstoff liefernden Elektrolyseur, beide in Ampères. Unter »Titer« sind die Cubiccentimeter $\frac{1}{100}$ Thiosulfat angegeben, die zur Titration des von Ozon ausgeschiedenen Jods verbraucht wurden, unter »mg Ozon« die hieraus berechnete Ozonmenge und unter »Gew.-Proc.« der Gehalt des Sauerstoffes an Gewichtsprocent Ozon. Hierzu war das Gewicht der Gesamtsauerstoffmenge aus der Stromstärke im Elektrolysirapparat berechnet. Die Versuchsdauer betrug jeweils 15 Minuten.

Tabelle 1.

| No. | A—L | A—E | Titer | mg O ₃ | Gew.-Proc. O ₃ |
|-----|-----|------|-------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 5.1 | 3.01 | 1.69 | 0.406 | 0.182 |
| 2 | 5.1 | 3.01 | 1.80 | 0.432 | 0.193 |
| 3 | 5.1 | 3.01 | 1.81 | 0.434 | 0.194 |

¹⁾ Clement, Bildung des Ozons bei hoher Temperatur, Ann. Phys. 14, 334 [1904].

Tabelle 2.

| No. | A-L | A-E | Titer | mg O ₃ | Gew.-Proc. O ₃ |
|-----|-----|------|-------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 5.1 | 3.01 | 2.03 | 0.487 | 0.217 |
| 2 | 5.1 | 3.01 | 2.05 | 0.492 | 0.219 |
| 3 | 5.1 | 3.01 | 2.06 | 0.494 | 0.221 |

Der Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, dass mit zunehmender Geschwindigkeit des Kühlwassers, also intensiverer Kühlung die erzeugte Ozonmenge zunimmt, wodurch bei gleichbleibender Stärke des Gasstromes auch der Procentgehalt grösser wird.

b) Einfluss der Temperatur des Kühlwassers.

Um den Einfluss der Temperatur direct zu erweisen, drückte man Kühlwasser mit constanter Geschwindigkeit mittels einer durch einen Elektromotor angetriebenen Schlauchpumpe durch den Glaskühler. Der Kreislauf des Wassers war im wesentlichen der, dass es aus der Pumpe durch eine von aussen kühlbare Bleischlange, durch ein Gefäss mit dem Thermometer 1, durch den Glaskühler, durch ein Gefäss mit dem Thermometer 2 und zurück zur Pumpe gelangte. T₁ und T₂ geben die Temperaturen des Wassers vor Eintritt bzw. nach Austritt aus dem Glaskühler an. Die Geschwindigkeit des Wassers war erheblich geringer als die des Leitungswassers.

Tabelle 3.

| No. | A-L | A-E | T ₁ | T ₂ | Titer | mg O ₃ | Gew.-Proc. O ₃ |
|-----|-----|-----|---|---|-------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 5 | 3 | 21 ¹ / ₂ ⁰ | 22 ¹ / ₂ ⁰ | 1.35 | 0.324 | 0.145 |
| 2 | 5 | 3 | 22 ⁰ | 23 ⁰ | 1.61 | 0.386 | 0.173 |
| 3 | 5 | 3 | 22 ⁰ | 23 ⁰ | 1.62 | 0.389 | 0.174 |

Bleischlange von aussen durch Wasser von Zimmertemperatur gekühlt.

Tabelle 4.

| No. | A-L | A-E | T ₁ | T ₂ | Titer | mg O ₃ | Gew.-Proc. O ₃ |
|-----|-----|-----|------------------|------------------|-------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 5 | 3 | + 1 ⁰ | + 2 ⁰ | 1.81 | 0.434 | 0.194 |
| 2 | 5 | 3 | + 1 ⁰ | + 2 ⁰ | 1.79 | 0.430 | 0.192 |
| 3 | 5 | 3 | + 1 ⁰ | + 2 ⁰ | 1.81 | 0.434 | 0.194 |

Bleischlange von aussen mit Eis gekühlt.

Tabelle 5.

| No | A—L | A—E | T ₁ | T ₂ | Titer | mg O ₃ | Gew.-Proc. O ₃ |
|----|-----|-----|-------------------|--|-------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 5 | 3 | — 10 ⁰ | — 2 ¹ / ₂ ⁰ | 2.27 | 0.545 | 0.244 |
| 2 | 5 | 3 | — 10 ⁰ | — 2 ¹ / ₂ ⁰ | 2.4 | 0.576 | 0.258 |
| 3 | 5 | 3 | — 10 ⁰ | — 2 ¹ / ₂ ⁰ | 2.21 | 0.530 | 0.237 |

Im Kreislauf Chlorcalciumlösung statt Wasser, Bleischlange von aussen mit Kältemischung gekühlt.

Der Vergleich der Tabellen 3, 4 und 5 zeigt deutlich den Einfluss der Temperatur der Kühlflüssigkeit, mit sinkender Temperatur steigt der Procentgehalt des Gases beträchtlich an.

Da die Lampe unter Wasser brennt, so erscheint es ausgeschlossen, dass die verstärkte Kühlung im Glaskühler auf die Lampe noch erheblich kühlend einwirkt und so die Art der Lichtemission in einem für die Ozonbildung günstigen Sinne beeinflusst.

2. Einfluss der Lichtstärke.

Bei constant gehaltener Kühlung durch Leitungswasser und möglichst constantem Gasstrom wurde nunmehr die Lampenstromstärke und damit die Lichtstärke variiert. Die Spannung der Lampe betrug rund 20 Volt.

Tabelle 6.

| No. | A—L | A—E | Titer | mg O ₃ | Gew.-Proc. O ₃ |
|-----|-----|------|-------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 2 | 2.96 | 1.68 | 0.403 | 0.183 |
| 2 | 2 | 2.99 | 1.68 | 0.403 | 0.181 |
| 3 | 3 | 3.01 | 2.00 | 0.480 | 0.214 |
| 4 | 3 | 3.00 | 2.00 | 0.480 | 0.215 |
| 5 | 6,5 | 3.00 | 2.09 | 0.502 | 0.224 |
| 6 | 6,5 | 3.00 | 2.10 | 0.504 | 0.226 |
| 7 | 8 | 3.00 | 2.02 | 0.485 | 0.217 |
| 8 | 8 | 3.00 | 2.04 | 0.490 | 0.219 |

Zunächst nimmt also mit zunehmender Lichtstärke die Ausbeute an Ozon zu, schliesslich aber wieder ab. Letzteres rührt nach unserer Meinung daher, dass schliesslich mit weiter zunehmender Lampenstromstärke die Temperatur zu sehr gesteigert wird, wodurch die Zerfallsgeschwindigkeit des entstandenen Ozons erhebliche Werthe annimmt.

3. Einfluss der Stärke des Gasstromes.

Die abkühlende Wirkung des Gases auf die Quarzwand haben wir bereits früher erwähnt. Es war daher zu erwarten, dass bei Verstärkung der Gasstromgeschwindigkeit die absolute Menge des erzeugten Ozons vermehrt würde, einerseits deshalb, weil die kühlende Wirkung auf die Quarzwand hierdurch gesteigert wird, andererseits auch darum, weil das schneller weggeführte Ozon vor Erwärmung und damit vor dem Zerfall geschützt wird. Der Procentgehalt des Gases an Ozon jedoch würde dabei wahrscheinlich abnehmen.

Tabelle 7 bestätigt unsere Vermuthungen.

Tabelle 7.

| No. | A—L | A—E | Titer | mg O ₃ | Gew.-Proc. O ₃ |
|-----|-----|------|-------|-------------------|------------------------------|
| 1 | 5 | 2.03 | 1.59 | 0.382 | 0.253 |
| 2 | 5 | 2.06 | 1.59 | 0.382 | 0.249 |
| 3 | 5 | 3.09 | 2.20 | 0.528 | 0.230 |
| 4 | 5 | 3.10 | 2.25 | 0.540 | 0.234 |
| 5 | 5 | 3.95 | 2.47 | 0.593 | 0.201 |
| 6 | 5 | 4.00 | 2.38 | 0.571 | 0.192 |

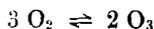
Man sieht, dass bei Verdoppelung der Stärke des Gasstromes (von 2 auf 4 Ampères) die absolute Menge des von der Lampe erzeugten Ozon sich beinahe ebenfalls verdoppelt, wogegen der Procentgehalt nur auf $\frac{1}{3}$ des erstes Betrages sinkt. Ob bei weiterer Verstärkung des Gasstromes die Ausbeuteverhältnisse sich ebenso weiter verbessern werden, steht vorerst dahin.

4. Einfluss der Reinheit des Sauerstoffs.

Wir haben schliesslich unseren reinen Sauerstoff auf verschiedene Gehalte an Wasserdampf gebracht, indem wir ihn ein Mal nur mit Chlorcalcium, das andere Mal mit concentrirter Schwefelsäure trockneten. Wir sind jedoch augenblicklich noch nicht in der Lage, hierüber eindeutige Ergebnisse mittheilen zu können.

Was sich jedoch auf Grund der vorliegenden Ergebnisse sagen lässt, ist kurz folgendes:

Die Ozonisirung des Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht erfolgt, wenn die Temperatur des Gases nicht zu hoch ist. Sie bleibt praktisch aus, wenn das Gas Temperaturen über 270° hat, weil dann die Reaction



in Folge Wärmezufuhr von rechts nach links schneller verläuft als sie von links nach rechts von Statten geht durch Absorption der

Energie des ultravioletten Lichtes. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von Clement¹⁾ aus dem Nernst'schen Institut, wonach die Zerfallgeschwindigkeit des Ozons mit zunehmender Temperatur rasch anwächst. Andererseits erklären sie die Thatsache, dass z. B. bei der bekannten Heraeus'schen Quarzquecksilberlampe der Ozongeruch bald nach der Zündung der Lampe wesentlich abnimmt. Das an der heiss werdenden einfachen Quarzwand jener Lampe entstehende Ozon zerfällt in Folge der Wärme gleich wieder, bezw. es entsteht dicht am heissen Quarz wenig Ozon mehr. Allerdings dürfte die allmählich eintretende Aenderung in der spectralen Vertheilung des Lichtes im gleichen Sinne wirken.

Die zahlenmässig belegten Einflüsse von Lichtstärke der Lampe und von Kühlung und Geschwindigkeit des Gasstromes decken sich völlig mit dem, was über die Beeinflussung der Ozonbildung bei der stillen elektrischen Entladung z. B. in den Siemens'schen Ozonapparaten bekannt ist und scheinen ein Beweis für die Richtigkeit der Warburg'schen Anschauung²⁾ zu sein, dass die Ozonbildung bei der stillen elektrischen Entladung auf das dabei auftretende ultraviolette Licht zurückzuführen ist.

Der Eine von uns hat vor kurzem gezeigt, dass die Violett-färbung manganhaltiger Gläser, die das Sonnenlicht auf hohen Bergeshöhen in Monaten und Jahren, in unseren Niederungen erst in Jahrzehnten bewirkt, weil der ultraviolette Theil seines Spectrums von der Erdatmosphäre stark absorbiert wird, sich mit der von uns benutzten Lampe in wenigen Stunden reproduciren lässt.

Bei dieser erwähnten Absorption des ultravioletten Sonnenlichts durch unsere Erdatmosphäre entsteht, wie man wohl jetzt allgemein auf Grund der Lenard'schen Beobachtungen³⁾ annimmt, in den oberen Luftschichten Ozon, das dann, wenn es in tiefere Regionen hinabsinkt, durch oxydable Substanzen zerstört wird.

Wir sind augenblicklich mit der Abänderung unserer Apparatur beschäftigt, um uns von der störenden Wirkung der Wärmestrahlung noch mehr als bisher frei zu machen. Da wir hierzu geraumer Zeit bedürfen werden, übergeben wir unsere bisherigen Ergebnisse der Oeffentlichkeit. Soviel wir jedoch aus einigen vorläufigen Versuchen gesehen haben, ist die Ausbeute an Ozon noch erheblicher Steigerung fähig.

Berlin, im Juli 1905.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.