

138. Franz Fischer und Fritz Braehmer: Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation.

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

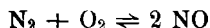
(Vorgetragen in den Sitzungen vom 13. November 1905 und 26. Februar 1906 von Hrn. Franz Fischer.)

(Eingegangen am 27. Februar 1906.)

Ozon ist ebenso wie Stickoxyd und Wasserstoffsperoxyd eine endothermische Verbindung und muss wie diese nach der Theorie sich bei hoher Temperatur bilden und immer beständiger werden.

Stickoxyd.

Das Auftreten von Stickoxyd ist schon sehr lange bekannt¹⁾. Die Gleichgewichtskonzentrationen für verschiedene Temperaturen sind von Nernst²⁾ berechnet, und die Berechnungen sind experimentell bestätigt worden. Er fand, dass sich beim Erhitzen von Luft nach der Reaction:



folgende Gleichgewichte einstellen.

Tabelle 1.

| T (absol.) | $\theta = ^\circ\text{C}$ | NO beob. | NO ber. |
|------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| 1811 | + 1538 | 0.37 Vol.-Proc. | 0.35 Vol.-Proc. |
| 2033 | + 1760 | 0.64 » | 0.67 » |
| 2195 | + 1922 | 0.97 • | 0.98 » |
| 3200 | + 2927 | ca. 5 » | 4.4 » |

Die Geschwindigkeit, mit der das Stickoxyd entsteht, ist relativ gering. Für die Zeit, innerhalb welcher sich die Hälfte der möglichen Stickoxydconcentration beim Erhitzen von Luft bildet, hat Nernst³⁾ folgende Werthe abgeleitet:

Bei + 1200°: sehr lange,
 + 1538°: 97 Sekunden.
 + 1737°: 3.5 »
 + 2600°: 0.018 »

Der geringen Bildungsgeschwindigkeit entsprechend ist auch die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds eine relativ langsame. Hieraus

¹⁾ Literatur hierüber s. b. Brode, Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Halle 1905. Verl. W. Knapp.

²⁾ Nernst, Nachr. k. Ges. Wiss. Gött. 1904, 261—276.

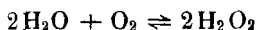
³⁾ Nernst, l. c.

erklärt es sich, dass es möglich war, das bei hoher Temperatur entstandene Stickoxyd ohne Aufwand besonderer Mittel auf niedere Temperatur abzukühlen und dann nachzuweisen.

Wasserstoffsüperoxyd.

Die Bildung von Wasserstoffsüperoxyd bei hoher Temperatur hat M. Traube¹⁾ gezeigt. Es ist ihm gelungen, durch die sehr plötzliche Abkühlung, welche eine auf Wasser gerichtete Wasserstofflamme erfährt, aus dem bei ca. 2400° existirenden Gemische von Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Wasserstoffsüperoxyd das Letztere zu conserviren und nachzuweisen.

Für die Reaction



hat Nernst²⁾ die procentischen Mengen von Wasserstoffsüperoxyd berechnet, die bei den betreffenden Temperaturen neben Wasserdampf und Sauerstoff, je bei einem Druck von 0.1 Atmosphäre coexistiren könnten.

Tabelle 2.

| T (absol.) | $\vartheta = ^\circ\text{C}$ | pCt. H_2O_2 |
|------------|------------------------------|-----------------------------|
| 2784 | + 2511 | 0.66 |
| 2154 | + 1881 | 0.24 |
| 1493 | + 1220 | 0.028 |
| 1140 | + 867 | 0.0032 |
| 923 | + 650 | 0.00036 |

Die Temperatur der Wasserstofflamme übersteigt 2000° jedenfalls erheblich. Deshalb mussten in ihr bereits merkliche Mengen von Wasserstoffsüperoxyd existiren. Traube hat bis zu 0.74 pCt. Wasserstoffsüperoxyd gefunden, welcher Werth nach Nernst vielleicht dem Maximalwerth der Gleichgewichtsconcentration nahe kommt.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffsüperoxyds ist ebenfalls von Nernst³⁾ und von Finkh⁴⁾ untersucht worden. Der numerische Werth des Geschwindigkeitscoefficienten⁵⁾ kommt demjenigen für die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons sehr nahe (s. unten).

¹⁾ M. Traube, diese Berichte 18, 1890 [1885]; vergl. auch Engler, diese Berichte 33, 1109—1111 [1900].

²⁾ Nernst, Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 722 [1903].

³⁾ Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. 46, 721 [1903]; Nernst, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45, 131 [1905].

⁴⁾ Finkh, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45, 120 [1905].

⁵⁾ Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 713 [1905].

O z o n.

Aus der elektromotorischen Kraft der Ozon-Sauerstoff-Kette hat Nernst¹⁾ die Ozonconcentrationen berechnet, welche sich bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht mit Sauerstoff befinden, gemäss der Gleichung:

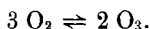


Tabelle 3.

| T (absol.) | $\vartheta = ^\circ\text{C}$ | pCt. O_3 |
|------------|------------------------------|-------------------|
| 2183 | 1910 | 0.1 |
| 3230 | 2957 | 1.0 |
| 6640 | 6367 | 10.0 |

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons ist von Clement bestimmt worden. Bei gleichen Temperaturen ist sie verschiedene millionenmal grösser als die des Stickoxyds. Während nach Clement bei $+1000^\circ$ der Ozongehalt von 1 pCt. bis auf 0.001 pCt. innerhalb 0.0007 Sekunden abnimmt, ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds bei der gleichen Temperatur noch unmessbar klein. Für das Stickoxyd und für das Wasserstoffsuperoxyd stimmen also Theorie und Experiment qualitativ und im ersteren Falle auch quantitativ sicher überein.

Die Bildung von Ozon bei hoher Temperatur ist augenblicklich noch nicht bewiesen. Es existiren allerdings in der älteren Literatur zahlreiche Angaben über das Auftreten von Ozon, aber niemals ist der Nachweis in einwandfreier Weise geführt worden.

So berichten Schönbein²⁾, Böttger³⁾, Pincus⁴⁾, Struve⁵⁾ und Traube⁶⁾ über Ozongeruch beim Verbrennen von Wasserstoff, Than⁷⁾, Loew⁸⁾, Ilosvay⁹⁾ auch beim Verbrennen von Leuchtgas u. dergl., andere Forscher wieder bestreiten dies und schieben Geruch und Reaction auf Stickoxyde bezw. Wasserstoffsuperoxyd.

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 892 [1903].

²⁾ Schönbein, vergl. Engler's histor.-krit. Stud. über Ozon; Halle: [1879].

³⁾ Böttger, Ann. d. Chem. 125, 34 [1861].

⁴⁾ Pincus, Pogg. Ann. 144, 480 [1871].

⁵⁾ Struve, Jahresber. f. Chem. 1870, 199.

⁶⁾ Traube, diese Berichte 18, 1894 [1885].

⁷⁾ Than, Journ. f. prakt. Chem. [2] 1, 415 [1870].

⁸⁾ Loew, Zeitschr. f. Chem. 1870, 65.

⁹⁾ Ilosvay, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 2, 360 [1869].

van der Willigen¹⁾, Meissner²⁾, Leroux³⁾, Troost und Hautefeuille⁴⁾, Helmholtz⁵⁾, Elster und Geitel⁶⁾ beobachteten Ozongeruch, wenn Luft oder Sauerstoff an glühendem Platin oder dergl. vorbeistrich, Zenghelis⁷⁾ erhielt Ozongeruch beim Verbrennen von Aluminium in Sauerstoff.

Clement⁸⁾ hat neuerdings Versuche über die Bildung des Ozons bei hoher Temperatur angestellt. Er hat die obigen Angaben einer Nachprüfung unterzogen und gefunden, dass unter den von den früheren Forschern angegebenen Bedingungen nie Ozon, sondern stets nur Stickoxyd erhalten wird, welches in grosser Verdünnung ähnlich riecht wie Ozon und mit den meisten Reagentien die gleichen Reactionen giebt.

Zur sicheren Unterscheidung des Ozons vom Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd, die an und für sich sämmtlich durch Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff oder beim Erhitzen wasserdampfhaltiger Luft entstehen können, verwendet Clement nach Vorgang von Arnold und Menzel⁹⁾ sog. Tetrabasenpapier: Filtrirpapier, das mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethyl-*p*₂-diamidodiphenylmethan, der sog. Tetrabase, getränkt ist. Ozon färbt dieses Papier violett, Stickoxyd strobgelb, Wasserstoffsuperoxyd hat keinen Einfluss darauf, während die von früheren Forschern benutzten Reagentien eine scharfe Unterscheidung der drei Producte nicht zulassen. Bemerkt sei übrigens, dass die Reaction auf Ozon mit diesem Papier nicht so sehr empfindlich, aber zuverlässig ist; der Geruch ist bekanntlich das empfindlichste Reagens auf Ozon.

Auch bei den von Clement neu angestellten Versuchen, bei denen er Sauerstoff an Nernst'schen Glühkörpern vorbeileitete, wurde nie eine auf Ozon deutende Violettfärbung des Reagenspapiers gefunden, dagegen konnte er Stickoxyd nachweisen, so lange der verwendete, elektrolytisch entwickelte Sauerstoff noch nicht ganz frei von Stickstoff war¹⁰⁾. Selbst bei Anwendung von ca. 3000⁰ mittels

¹⁾ van der Willigen, Pogg. Ann. 98, 511 [1831].

²⁾ Meissner, Neue Untersuch. üb. d. elektrisch. Sauerstoff, Göttingen [1863] b. Dietrich.

³⁾ Leroux, Compt. rend. 50, 691 [1860].

⁴⁾ Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 84, 946 [1877].

⁵⁾ Helmholtz, Wied. Ann. 32, 18 [1887].

⁶⁾ Elster und Geitel, Wied. Ann. 39, 921 [1890].

⁷⁾ Zenghelis, Zeitschr. f. physikal. Chem. 46 [1903].

⁸⁾ Clement, Ann. Phys. 14, 334 [1904].

⁹⁾ Arnold und Menzel, diese Berichte 35, 1324 [1902].

¹⁰⁾ Vergl. Rossi, Gaz. chim. ital. 35, I 89—110 [1905]. Auch Rossi enthält an Nernst-Stiften nur Stickoxyd.

eines zerschnittenen Glühkörpers, der zugleich Glüh- und Bogenlampe war, wurde kein Ozon nachgewiesen. Bei Benützung ausgehöhlter Glühkörper entstand bei den verschiedensten Durchflusgeschwindigkeiten nie Ozon, dagegen zerfiel auf anderem Wege bereitetes Ozon vollständig, wenn es durch den hohlen Glühkörper strich. Zur Abkühlung des erhitzten Sauerstoffes kamen die Gase mit der von aussen durch Wasser gekühlten Wand seines Glasapparates in Berührung, in dessen Mitte der zum Erhitzen verwendete Nernst-Körper glühte.

Wenn sich bei hoher Temperatur Ozon wirklich gebildet hatte, so war es nicht nachzuweisen, weil es bei dieser Versuchsanordnung in Folge seiner hohen Zerfallsgeschwindigkeit wieder zerfiel, bevor es auf Zimmertemperatur abgekühlt war.

Der einzige sichere Fall, wo bei den Clement'schen Versuchen die Bildung des Ozons bei hoher Temperatur stattfand, war der elektrische Funke; doch ist es hier möglich, dass die Bildung des Ozons lediglich auf der Wirkung des ultravioletten Lichtes beruht.

Am Hochspannungslichtbogen von etwa $+4000^{\circ}$ hat Brode¹⁾ Ozon unzweifelhaft nachgewiesen. Er hält es selbst für möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, dass das Ozon hierbei auf die Wirkung des ultravioletten Lichtes zurückzuführen ist.

Auf Grund vorstehender Thatsachen kamen wir zu der Ueberzeugung, dass die Gewinnung von Ozon durch Erhitzen von Sauerstoff nur dann möglich sein würde, wenn die Abkühlung des erhitzten Gases in einer dem fast momentanen Ozonzerfall noch überlegenen Weise erfolgt.

Um dies zu erreichen, haben wir im Folgenden die Erhitzung des Sauerstoffes durch die verschiedensten Mittel inmitten flüssigen Sauerstoffes oder flüssiger Luft vorgenommen.

Das entstehende Ozon hatte dann Gelegenheit, sich in den verflüssigten Gasen zu lösen und war dadurch einem späteren Nachweis zugänglich gemacht.

Experimenteller Theil.

I. Hohe Temperatur durch Reactionswärme.

A. Untersuchung der Verbrennungsvorgänge in flüssiger Luft.

Wasserstoff.

Der benutzte Apparat (s. Fig. 1 auf S. 946) bestand aus folgenden Theilen: Ein Reagensglas von 18 cm Länge und 4 cm Weite wurde mit einem gut passenden Korkstopfen versehen, der zwei grössere und eine

¹⁾ Brode, Zeitschr. für Elektrochem. 11, 754 [1905].

kleinere Durchbohrung besass. In die ersteren passten zwei Glasröhren von 1 cm Durchmesser, von denen die eine, zwei Mal rechteckig nach abwärts gebogen, zum Einleiten der etwaigen abziehenden Gase in Wasser bestimmt war, während die andere zum Nachfüllen von flüssiger Luft dienen konnte. Durch die kleinere mittlere Durchbohrung führte ein ungefähr 6 mm weites Glasrohr, das sich in ein ebenso weites Quarzröhrchen von 10 cm Länge fortsetzte. Letzteres reichte bis nahe zum Boden des Reagensglases. Das Reagenrohr befand sich in einem durchsichtigen, nicht versilberten Dewar-Gefäss; die Aussenwand des Letzteren bestrichen wir, um das Beschlagen mit Reif zu verhindern, mit einer Mischung von Alkohol und Glycerin. Der Wasserstoff wurde in einem Kipp'schen Apparat aus reinen Materialien entwickelt und mittels eines Chlorcalciumrohres getrocknet, da beim Durchleiten des Gases durch eine Schwefelsäure-Trockenflasche die Wasserstoffflamme zuckt und beim nachherigen Eintauchen in die flüssige Luft leicht erlischt. Das Dewar-Gefäss und das Reagenrohr wurden zu zwei Dritteln mit filtrirter, flüssiger Luft gefüllt, dann wurde das Einleitungsrohr durch Gummischlauch mit dem Chlorcalciumrohr verbunden, der aus dem Quarzrohr¹⁾ ausströmende Wasserstoff entzündet und der Gasstrom so regulirt, dass die Höhe der Flamme etwa 1 cm erreichte.

Nunmehr wird die brennende Wasserstoffflamme soweit in die flüssige Luft eingeführt, dass der Korkstopfen festsetzt. Sollte die Flamme erlöschen, so ist sie zu klein oder das Ende des Quarzröhrchens ist noch nicht genügend heiss gewesen. Bei Tageslicht ist die Flamme wenig zu sehen, der glühende Quarz jedoch ermöglicht die Controlle. Erlischt die Flamme, so schliesst man den Hahn des Kipp'schen Apparates ab, nimmt den Stopfen erst dann heraus und entzündet die Flamme wieder, weil sich sonst leicht Knallgas über der flüssigen Luft ansammelt und beim Einführen der wieder angezündeten Flamme, wenn auch in ungefährlicher Weise, explodirt.

Brennt die Flamme weiter, so siedet die flüssige Luft rasch aus dem Reagenrohr ab, je nach der Grösse der Flamme in 1—3 Minuten. Kurz bevor dieselbe aus der flüssigen Luft herausschlägt, nimmt man den Stopfen mit dem Zuleitungsrohr bei brennender Wasserstoffflamme heraus. Dreht man den Hahn des Kipp'schen Apparates vorher ab, so setzt sich die Verbrennung des Wasserstoffs unter Nachströmen des Sauerstoffs durch Schlauch und Chlorcalciumrohr bis zum Hahn fort.

¹⁾ Ein Glasrohr an Stelle des Quarzrohres würde leicht zuschmelzen.

Fig. 1.



Fig. 3.

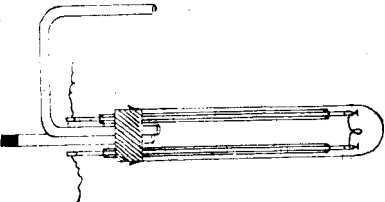


Fig. 4.

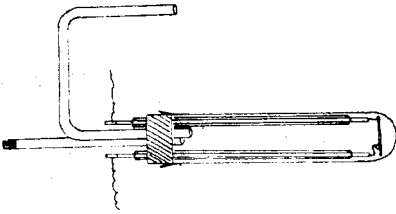
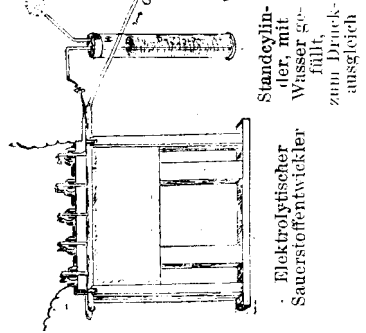
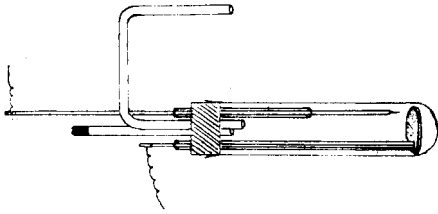


Fig. 5.



Elektrolytischer
Sauerstoffentwickler

Standeylin-
der, mit
Wasser ge-
füllt,
zum Druck-
ausgleich

Verbrennungsofen
mit Platinasbestrohr

Waschflasche
mit conc.
H₂SO₄
P₂O₅-
Rohr

Barometerrohr

erstes
zweites
Condensationsgefäß

Fig. 2.

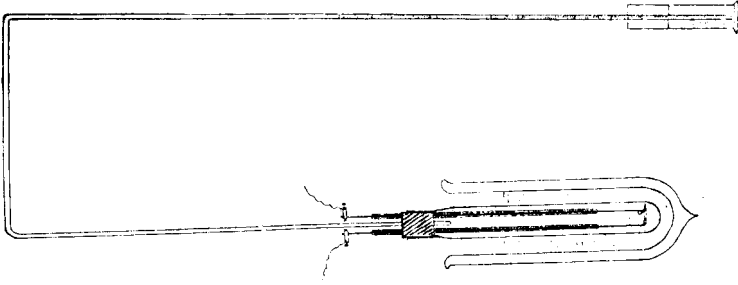


Fig. 6.

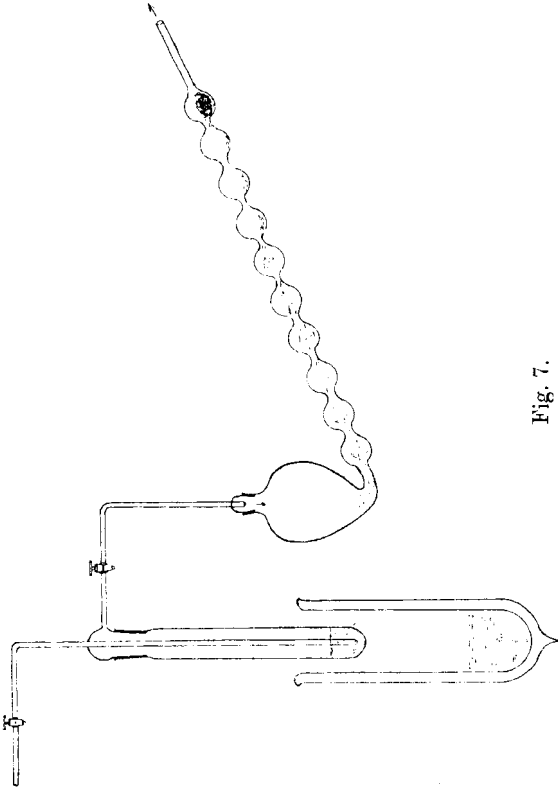
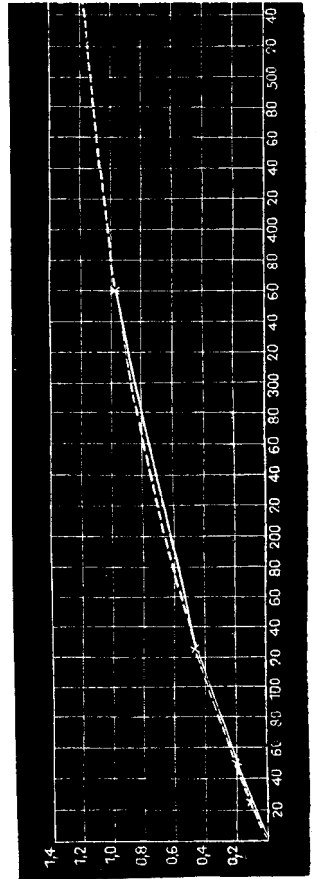


Fig. 7.



Der während des Vorganges entweichende Gasstrom riecht schwach nach Ozon, doch haben wir mit einem Reagenspapier keine violette Färbung¹⁾ erhalten, und ebensowenig liess sich nach dem Durchleiten des Gasstromes durch Wasser in letzterem mittels Titansäure die Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd feststellen. Der im Reagenrohr übrig gebliebene Rest enthält eine feste, oben schwimmende, schneeige Masse von bläulicher Farbe.

Wir filtrirten durch ein Faltenfilter den Rest der flüssigen Luft in ein anderes Reagenrohr. Die bläuliche Masse blieb auf dem Filter, roch nach Stickoxyd und färbte darauf gelegtes Tetrabasenpapier strohgelb. Löste man von der bläulichen Masse etwas in Wasser auf, so verschwand die blaue Farbe. Die Lösung reducirte schwach Permanganat, was von salpetriger Säure, aber auch von Wasserstoffsperoxyd herrühren konnte. Die charakteristische Titansäurereaction wurde nicht erhalten.

Das Filtrat der flüssigen Luft wurde schliesslich in einen kleinen Porzellantiegel übergeführt und langsam absieden gelassen. Schliesslich entstand starker Ozongeruch, und im Tiegel blieben dunkelblaue Ringe von reinem Ozon zurück. Ueber den Tiegel gelegtes Tetrabasenpapier wurde sofort intensiv violett gefärbt. Irgend ein Rückstand wurde nicht beobachtet.

Wir haben selbstverständlich grössere Mengen unbenutzter flüssiger Luft absieden lassen und auf Ozon untersucht, aber nichts beobachtet.

Es gelingt also, wie dieser Versuch zeigt, einerseits durch Brennen der Wasserstofflampe in flüssiger Luft neben dem Stickoxyd auch das bei hoher Temperatur gebildete Ozon zu conserviren und dem Nachweis zugänglich zu machen; andererseits lassen sich die beiden Producte in der einfachsten Weise trennen, indem man die Stickoxyde mit dem Eis zusammen von dem in der flüssigen Luft gelösten Ozon abfiltrirt.

Dagegen ist es uns nicht gelungen, bei diesem Versuch die Bildung von Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen (vergl. Traube, loc. cit.).

Da wir die Anwesenheit einer grösseren Menge von Stickoxyd für Bildung bezw. Nachweis von Wasserstoffsperoxyd als störend betrachteten, haben wir zunächst einen weiteren Versuch mit 24 Stunden alter und des-

¹⁾ Empfindlicher als das mit alkoholischer Lösung der Tetrabase getränkte soll das mit essigsaurer Lösung versetzte Papier sein, welches durch Ozon blau statt violett gefärbt wird. Jedoch tritt eine langsame Blaufärbung auch schon durch Luftsauerstoff ein. Wir haben deshalb das Zuverlässigere dem Empfindlicheren vorgezogen.

halb stickstoffärmerer flüssiger Luft angestellt. Wir fanden, nach der Intensität der Papierfärbung zu urtheilen, mehr Ozon und weniger Stickoxyde als das erste Mal. Schliesslich benutzten wir zu einem Versuche alte flüssige Luft, durch die wir ausserdem noch Bomben-Sauerstoff durchgeleitet hatten, um möglichst stickstofffreien, flüssigen Sauerstoff zu erhalten. Hierdurch sollte dann nach Obigem die Menge der Stickoxyde abermals geringer werden, zu Gunsten des Ozons und vielleicht auch des Wasserstoffsperoxyds.

Es lag nämlich die Vermuthung nahe, dass der Nachweis des Wasserstoffsperoxyds mit Titansäure deshalb nicht gelungen war, weil beim Auflösen der schneeeigen Masse in Wasser bezw. beim Zugeben der Titansäure Wasserstoffsperoxyd und salpetrige Säure unter Bildung von Wasser und Salpetersäure reagirten, wodurch dann bei einem Ueberschuss von salpetriger Säure kein Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen werden kann.

Auch bei diesem neuen Versuche haben wir Wasserstoffsperoxyd nicht gefunden, dagegen abermals Stickoxyd erhalten. Entweder war das Stickoxyd wiederum im Ueberschuss dem Wasserstoffsperoxyd gegenüber, sodass wir Letzteres aus besagtem Grunde nicht haben nachweisen können, oder es hat sich wirklich keines gebildet. Die Entscheidung wird durch einen Versuch mit ganz reinem Sauerstoff gefällt werden, über den wir weiter unten berichten.

Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und concentrirter Schwefelsäure hergestellt. Wir versuchten die Verbrennung desselben durch Eintauchen der Flamme in flüssige Luft, genau wie es beim Wasserstoff beschrieben ist. Die Kohlenoxydflamme erlosch jedoch dabei stets. Wir sind geneigt, diesen Umstand in Verbindung mit der bekannten Thatsache zu bringen, dass eine Kohlenoxydflamme beim Einführen in trocknen Sauerstoff erlischt¹⁾. Wir haben sowohl mit getrocknetem als mit feuchtem Kohlenoxyd denselben Misserfolg gehabt und haben uns in der Weise geholfen, dass wir die flüssige Luft in eine Porzellanschale gaben und die Kohlenoxydflamme (ca. 6 cm lang) schräg auf die Oberfläche der flüssigen Luft richteten.

Nachdem die Luft bis auf wenige Cubikcentimeter abgesiedet war, wurde filtrirt. Die auf dem Filter verbleibende blaugrüne Substanz gab mit Tetrabasenpapier Gelbfärbung, sie bestand im wesentlichen aus fester Kohlensäure und festem Salpetrigsäure-Anhydrid.

Das klare Filtrat roch stark nach Ozon, die abziehenden Gase färbten Tetrabasepapier violett.

Acetylen.

Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid und 50-procentigem Alkohol im Kipp'schen Apparat entwickelt und durch eine mit Gly-

¹⁾ Dixon, diese Berichte 38, 2426 [1905] und M. Traube, diese Berichte 18, 1890 [1885].

cerin gefüllte Waschflasche geleitet. Die Acetylenflamme brannte in der flüssigen Luft mit knatterndem Geräusch weiter unter Abscheidung von viel Kohle. Gelegentlich verstopfte sich die Ausströmungsöffnung des Quarzrohres in Folge der Kohleabscheidung.

Die Filtration der übrig gelassenen flüssigen Luft lieferte auf dem Filter ein Gemisch von Kohle, Kohlensäure, Eis und salpetriger Säure. Letzteres wurde durch seine Farbe und die Gelbfärbung von Tetrabasenpapier erkannt. Wasserstoffsperoxyd haben wir weder auf dem Filter noch im Filtrat gefunden. Auch haben wir weder hier noch beim Kohlenoxyd etwas bemerkt vom Auftreten einer bisher unbekanntenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung, auf deren Entstehungsmöglichkeit Nernst¹⁾ hinweist, weil die Abkühlungsgeschwindigkeit der Explosionsproducte von feuchten Gemischen aus Kohlenoxyd und Sauerstoff einen sehr auffallenden Gang zeigt.

Das klare Filtrat enthielt Ozon, nachgewiesen durch Geruch und Tetrabasenpapier.

Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff wurde in der bekannten Weise aus Schwefeleisen hergestellt. Zunächst erlosch die Flamme des Schwefelwasserstoffs, als wir aber das Ende des Quarzröhrchens vor dem Eintauchen der Flamme in die flüssige Luft jeweils erst glühend werden liessen, brannte sie nach dem Eintauchen eine Zeit lang weiter und erlosch dann wieder. Wir haben den Versuch so zu Ende geführt, dass wir die Quarzspitze mit einem Bunsen-Brenner vor dem Eintauchen der Flamme immer erst glühend machten. Während des Verbrennungsvorganges schied sich in der flüssigen Luft eine weisse Masse ab. Auf dem Filter fanden wir schliesslich diese Substanz wieder. Sie erwies sich als ein Gemisch von festem Schwefelwasserstoff, festem Schwefeldioxyd und Eis. Beim Erwärmen färbte sie sich gelbgrün, salpetrige Säure war nicht nachzuweisen. Im Filtrat konnten wir die Reaction von Ozon und den Geruch von Schwefelwasserstoff feststellen.

Schwefel.

Wirft man auf in einem grossen Porzellantiegel befindliche flüssige Luft brennende Schwefelstückchen, so brennen diese auf derselben mit heller, blauer Flamme schwimmend weiter. Nach dem Filtriren findet man auf dem Filter den Rest des Schwefels, daneben

¹⁾ Nernst, Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprocess in Gasmotoren, Berlin, Verlag Jul. Springer (1905), S. 19.

festes Schwefeldioxyd und festes Salpetrigsäure-Anhydrid. Im Filtrat ist reichlich Ozon durch Geruch und Reagenspapier nachweisbar.

Kohle.

Holzkohle wurde in der Gebläseflamme glühend gemacht und mit einer Tiegelzange in flüssige Luft untergetaucht. Unter heller Feuererscheinung verbrannte sie. Auf dem Filter befand sich nachher Salpetrigsäure-Anhydrid, im Filtrat Ozon, beides nachgewiesen durch Reagenspapier.

Holz.

Ein Holzspahn wurde an seinem Ende abgebrannt und glimmend in die flüssige Luft eingeführt. Die Verbrennung verläuft in der bekannten Weise und um so stürmischer, je sauerstoffreicher die flüssige Luft ist. Auf dem Filter erhielten wir neben Holzresten und Kohletheilchen, feste Kohlensäure, Eis und salpetrige Säure; im Filtrat wiesen wir Ozon nach.

Bei sämtlichen, hier beschriebenen Verbrennungsvorgängen haben wir also im Filtrat der flüssigen Luft Ozon nachweisen können, auf dem Filter fanden sich stets Stickoxyde, ausser bei der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs. Dort haben wir bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff keine salpetrige Säure nachzuweisen vermocht.

In keinem Versuch dagegen haben wir Wasserstoffsperoxyd durch Titansäurereaction festgestellt.

B) Untersuchung der Wasserstoff-Verbrennung in reinem, flüssigem Sauerstoff.

Der zu den Versuchen verwendete Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von 15-procentiger Natronlauge mit Nickelelektroden hergestellt.

Die Elektroden waren von unten in die senkrechten Schenkel eines H-förmigen Glasgefässes mit Gummistöpfen eingeführt. Das horizontale Querstück war zur Trennung von Anoden- und Kathoden-Raum mit einem Pfropf von bleifreier Glaswolle ausgefüllt. Die oberen Enden des Gefässes gingen in Glasröhren über, welche zum Abführen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs dienten. Fünf solcher Gefässe wurden verwendet. Die Verbindungen mit der Sammelleitung wurden durch Quecksilberdichtungen hergestellt. Die übrigen Theile der Apparatur, deren Gesamtansicht Fig. 2 (S. 946) giebt, waren zuerst mit Capillarschläuchen verbunden, später haben wir sie direct zusammengeschmolzen. Der Sauerstoff durchstrich zunächst ein Platin-Asbestrohr, welches auf Dunkelrothgluth erhitzt war; in ihm wurde sowohl mitgerissener Wasserstoff zu Wasser verbrannt, als auch etwaige minimale Spuren von Ozon zerstört. Hierauf strich der Sauerstoff durch concentrirte Schwefelsäure, dann über Phosphorperoxyd und entwich schliesslich aus einem in Quecksilber ein-

tauchenden Gasentbindungsrohr. In das Quecksilber tauchte ein 2.5 cm weites und 1.80 m langes Glasrohr ein, von dessen oberem Ende ein enges Glasrohr zum ersten Condensationsgefäss führte, das durch -80° kalten Alkohol gekühlt wurde. In ihm verdichtete sich der grösste Theil des aus dem grossen Barometerrohr vom Sauerstoff mitgeführten Quecksilberdampfes. Schliesslich trat der Sauerstoff in das zweite Condensationsgefäss ein, welches sich in flüssiger Luft befand, und verflüssigte sich dort. Das lange Barometerrohr hatte folgenden Zweck: Die Condensation des Sauerstoffs geschah rascher, als seine Erzeugung durch Elektrolyse. In Folge des dadurch entstehenden Unterdrucks würde ohne Barometerrohr die Anodenlösung aus dem elektrolytischen Entwickler angesaugt worden sein. So aber wurde das Quecksilber in dem Barometerrohr bis zu einer dem Dampfdruck des Sauerstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft entsprechenden Höhe emporgesaugt, während der Sauerstoff in demselben Maasse, wie er entwickelt wurde, durch die hochgesaugte Quecksilbersäule aufperlte. Der Sauerstoff musste in Folge der Reibung in den verschiedenen Apparatheilen, zwecks Ueberwindung einer kurzen Schwefelsäuresäule in der Waschflasche und einer kurzen Quecksilbersäule zwischen der Oeffnung des Gasentbindungsrohres und dem Quecksilberniveau in der Schale mit einem gewissen Druck entwickelt werden. Um die Flüssigkeit an beiden Elektroden gleich hoch zu halten, liessen wir den entstehenden Wasserstoff erst den Druck einer Wassersäule von ca. 40 cm überwinden.

Zur Verflüssigung des Sauerstoffs wurde folgendermaassen verfahren: Das Ableitungsrohr mit dem Glashahn 2 verbunden wir mit der Vacuumleitung des Instituts. Hierdurch wurde die Luft in den Condensationsgefässen verdünnt und das Quecksilber im Barometerrohr angesaugt. Darauf begann die Elektrolyse. Die fünf hinter einander geschalteten Gefässe durchfloss ein Strom von ca. 18 Amp. Wir erhielten demnach eine Sauerstoffmenge, die einem Aufwand von 90 Amp. entsprach.

Bevor wir mit der Verflüssigung des Sauerstoffs begannen, durchspülten wir den Apparat jeweils erst viele Stunden lang, um allen Stickstoff zu entfernen.

Schliesslich wurde das Condensationsgefäss mit flüssiger Luft gekühlt und der Hahn 2 geschlossen.

Als sich etwa 150 ccm flüssigen Sauerstoffs gebildet hatten, wurde die Elektrolyse unterbrochen und die flüssige Luft unter dem Condensationsgefäss entfernt. Sobald die Quecksilbersäule im Barometerrohr in Folge der Erwärmung und des Verdampfens von flüssigem Sauerstoff auf das Niveau in der Schale gesunken war, trennten wir das Condensationsgefäss an der Schliffstelle von seiner Kappe ab und führten in den siedenden Sauerstoff die aus einem Quarzrohr brennende Flamme des ebenfalls dem Elektrolysisir-Apparat entnommenen Wasserstoffs ein. Auf diese Weise wurde die Aufnahme von Stickstoff durch den Sauerstoff verhindert.

Nachdem der Sauerstoff bis auf wenige Cubikcentimeter verdampft war, wurde der Inhalt des Condensationsgefässes durch ein Filter in einen

Porzellantiegel filtrirt. Auf dem Filter hinterblieb diesmal eine rein weisse Masse. Die Prüfung derselben mit Tetrabasepapier ergab naturgemäss keine von Stickoxyden herrührende Gelbfärbung. Ein Theil des Filtrerrückstandes wurde in destillirtem Wasser aufgelöst und mit Titansäure auf Wasserstoffsperoxyd geprüft. Eine Gelbfärbung trat nicht ein, demnach war also keine merkbare Menge von Wasserstoffsperoxyd entstanden. Hieraus geht hervor, dass sicherlich auch beim Verbrennen des Wasserstoffs in flüssiger Luft kein Wasserstoffsperoxyd entsteht. Wir hatten damals in Folge der Gegenwart von salpetriger Säure eine Entscheidung hierüber nicht herbeiführen können.

Das klare Filtrat roch nach Ozon, hinterliess beim Abdampfen die mehrfach erwähnten dunkelblauen Ringe, und die abziehenden Gase färbten Tetrabasepapier violett.

Das Ergebniss der Verbrennungserscheinungen ist demnach folgendes: Bei Verwendung von reinem Sauerstoff findet man Ozon, nicht aber Wasserstoffsperoxyd. Bei Verwendung von stickstoffhaltigem Sauerstoff beobachtet man daneben Stickoxyde.

Um auch hier die Möglichkeit einer Täuschung auszuschliessen, haben wir in analoger Weise, wie wir es auch mit der flüssigen Luft gemacht hatten, ungefähr dieselbe Menge reinen Sauerstoffs von neuem dargestellt und dann absieden lassen. Wir haben auch nicht eine Spur Ozon im Rückstand gefunden.

II. Hohe Temperatur durch elektrisches Erhitzen.

A. Untersuchung der Vorgänge an glühendem Platindraht.

Blankes Platin in flüssiger Luft glühend.

In einem grossen Reagensglase steckt ein Korkstopfen mit vier Durchbohrungen (Fig. 3, S. 946). Durch die beiden äusseren führten starke, in Glasröhren steckende Kupferstäbe von 4 mm Stärke bis nahe zum Boden, das obere Ende der Stäbe war frei und diente zur Stromzuführung, das untere endigte in je eine Klemmschraube, zwischen denen ein Platindraht von $2\frac{1}{2}$ cm Länge und 0.15 mm Dicke eingespannt war. An Luft wurde der Platindraht mit Hülfe von 4 Accumulatoren fast vorgeschaltetem Widerstand durch eine Stromstärke von 3 Amp. fast zur Weissgluth erhitzt, höher konnte man mit der Stromstärke nicht gehen, da der Draht sonst durchschmolz. Das Dewar-Gefäss und das Reagensrohr wurden zu zwei Dritteln mit filtrirter, flüssiger Luft gefüllt, dann wurde der Stopfen mit der Heizvorrichtung in das Reagensrohr eingesetzt und der Strom geschlossen. In der flüssigen Luft konnte die Stromstärke bis auf 4.3 Amp. erhöht werden, wobei der Draht, nachdem das Leidenfrost'sche Phänomen eingetreten

war, beinahe weissglühend wurde. Wir hatten hier an dem glühenden Draht eine Temperatur von etwa 1700°, darauf folgte eine Schicht dampfförmiger Luft und dann flüssige Luft von der Temperatur ihres Siedepunktes, je nach der Zusammensetzung von etwa — 185° bis — 190°.

Etwa 8—10 Minuten nach Stromschluss war die Luft bis beinahe auf die Höhe des Platindrahtes weggesiedet. Das aus dem seitlichen Rohr abziehende Gas hatte allmählich den Geruch nach Ozon angenommen. Der klare Rückstand wurde durch ein Faltenfilter in einen Porzellantiegel filtrirt. Auf dem Filter hinterblieb nichts, aufgelegtes Tetrabasenpapier färbte sich zunächst garnicht und nahm schliesslich eine schwachviolette Färbung von Spuren von Ozon an. Stickoxyde sind also bei diesem Versuch nicht gebildet worden.

Der im Porzellantiegel absiedende Rest roch stark nach Ozon und hinterliess schliesslich die bereits erwähnten dunkelblauen Ringe von Ozon; auf den Tiegel aufgelegtes Tetrabasepapier wurde sofort violett gefärbt.

Blankes Platin in reinem, flüssigem Sauerstoff glühend.

Genau in derselben Weise, wie wir bei den Versuchen über die Verbrennung des Wasserstoffs in flüssigem Sauerstoff verfahren waren, wurde in dem Condensationsgefäss flüssiger Sauerstoff dargestellt. Das Condensationsgefäss hatte nunmehr einen seitlichen Tubus, durch den zwei Kupferdrähte getrennt von einander dicht durchgeführt waren. Ihre Enden befanden sich 1 cm über dem Boden des Condensationsgefässes und waren durch einen 2½ cm langen und 0.15 mm dicken Platindraht verbunden. Als wir versuchten, durch Anschalten von Accumulatoren an die herausragenden Drahtenden den Platindraht in dem flüssigen Sauerstoff ebenso wie früher in flüssiger Luft in Gluth zu bringen, brannte er jedesmal sofort durch. Deshalb war es uns nicht möglich, an blankem, glühendem Platin in reinem, flüssigem Sauerstoff die Bildung von Ozon nachzuweisen. Das so verschiedene Verhalten des glühenden Drahtes in der flüssigen Luft und im flüssigen Sauerstoff erklären wir uns aus der grossen Neigung des Platins, in reinem Sauerstoff zu zerstäuben. Die an einer Stelle des Drahtes einsetzende Zerstäubung verringert den Querschnitt und der Draht schmilzt dann dort durch. Von Holborn und Austin¹⁾ ist nachgewiesen, dass Platin in reinem Sauerstoff viel stärker zerstäubt als in Luft.

Glasirtes Platin in reinem, flüssigem Sauerstoff glühend.

Um die Zerstäubung des Platindrahtes thunlichst hintenanzuhalten und damit die Möglichkeit zu gewinnen, auch in reinem Sauerstoff die Ozonbildung bei der Temperatur des glühenden Platins nachzu-

¹⁾ Holborn und Austin, Sitzungsber. königl. Preuss. Akad. Wiss. 1903, 245—248 und Chem. Centralblatt 1903, I, 916.

weisen, haben wir den Platindraht mit einer Lösung von Zirkonchlorid und Yttriumnitrat¹⁾ mehrfach bestrichen, dann geglüht und so mit einem Gemisch von Zirkonoxyd und Yttriumoxyd überzogen.

Auf diese Weise gelang es uns, den Platindraht im flüssigen Sauerstoff annähernd eine Minute wenigstens glühend zu erhalten, da die Oxydschicht den Zutritt des Sauerstoffs zum Platin erschwerte. Jetzt gab der flüssige Sauerstoff beim Absieden Ozongeruch, Tetra-basenpapier wurde deutlich violett gefärbt.

Wenn wir nach diesem Versuch auch nicht sagen können, dass man an blankem, glühendem Platin in reinem Sauerstoff Ozon erhält, so haben wir doch ohne Zweifel nachgewiesen, dass an dem glasierten Draht Sauerstoff in Ozon übergeht bei Glühtemperaturen, die sicherlich unter der Schmelztemperatur des Platins liegen.

Bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Platins findet man demnach bei plötzlicher Abkühlung sowohl in flüssiger Luft als in reinem, flüssigem Sauerstoff Ozon, aber keine Stickoxyde²⁾.

B. Untersuchung der Vorgänge an elektrolytischen Glühstiften.

Nernst-Stift, in flüssiger Luft glühend.

In Figur 4 (S. 946) ist ein aus einer Nernst-Lampe sammt der metallischen Zuleitung entnommener Glühstift³⁾ an die Enden zweier Kupferstäbe angelöthet. Die übrige Einrichtung des Apparates der Figur 4 ist dieselbe wie in Figur 3. Der für eine Belastung von 0.5 Amp. bestimmte Stift stammte aus einer für 110 Volt Betriebsspannung eingerichteten Lampe. Um den Nernst-Stift in der flüssigen Luft im Glühen zu erhalten, hat es sich als nothwendig erwiesen, 220 Volt anzuwenden und einen entsprechend grossen Vorschaltwiderstand zu benutzen, damit die beim Eintauchen des Fadens in die flüssige Luft zunächst stattfindende Abkühlung und die damit verknüpfte Zunahme seines Widerstandes und das starke Zurückgehen der Stromstärke den Faden nicht wieder zum Erlöschen brachte.

¹⁾ Vergl. Emich, Monatsh. für Chem. 24, 509 [1905]. Eine Lösung von 85 Theilen Zirkonchlorid und 15 Theilen Yttriumnitrat in 500 Theilen Wasser hat uns Hr. Geh. Rath Nernst zu diesem Zwecke in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt.

²⁾ Vergl. Nernst, Bildung von Stickoxyd bei hoher Temperatur. Nachr. d. königl. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1904, Heft 4, 2. Im Platinofen entsteht nur Stickoxyd, kein Ozon.

³⁾ Zu unseren weiteren Versuchen hatte Hr. Dr. Glaser von der Nernst-Lampen-Abtheilung der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft die Freundlichkeit, uns die nothigen Stifte zur Verfügung zu stellen.

Nachdem alles zum Versuch vorbereitet war, wurde die Spannung angelegt und der Glühstift zum Glühen gebracht. Nunmehr wurde der Kork mit der Heizvorrichtung in das Reagensglas eingeführt, der Faden blieb in der flüssigen Luft weissglühend.

Allmählich roch das entweichende Gas nach Ozon, und in 3 bis 4 Minuten war die flüssige Luft bis auf einen kleinen Rest abgedestilliert. Der Rest war klar, hinterliess beim Filtrieren keine Spur von Stickoxyd, lieferte dagegen im Porzellantiegel wieder tiefblaues Ozon und sofortige Violettfärbung mit Tetrabasenpapier.

Wir haben diesen Versuch mehrmals wiederholt mit verschiedenen Stromstärken; wir schätzen die angewendeten Temperaturen des Leuchtfadens auf 1600° bzw. 1900°.

Nernst-Stift in flüssigem Sauerstoff glühend.

Auf die früher beschriebene Weise stellten wir uns ungefähr 150 ccm reinen, flüssigen Sauerstoff her, nahmen dann das angeschliffene Condensationsgefäss von seiner Kappe ab und führten den glühenden Nernst-Stift in den siedenden Sauerstoff ein. Der Nernst-Stift brannte zwischen den Enden zweier langer, starker Kupferdrähte, welche durch Glasrohr geschützt waren und durch einen mit einem seitlichen Schlitz versehenen Stopfen hindurchgingen, der das Condensationsgefäss verschloss. Um das Absieden des Sauerstoffs zu verlangsamen, wurde das Condensationsgefäss in einen Dewar-Cylinder mit flüssiger Luft gestellt. Der Stift brannte mit einer Stromstärke von 0.25 Amp., der Hälfte der Normalbelastung. Nach 10 Minuten wurde der Stift entfernt und der Rest des flüssigen Sauerstoffs filtriert. Auf dem Filter hinterblieb naturgemäss nichts, auf das Filter aufgedrücktes Tetrabasenpapier färbte sich durch Spuren von anhaftendem Ozon schwach violett.

Das klare Filtrat hinterliess intensiven Ozongeruch und gab die Reaction mit Tetrabasenpapier. Auch war deutlich ein dunkelblauer Ring von flüssigem Ozon sichtbar.

Brannte der Stift bei anderen Versuchen mit der vollen Belastung von 0.5 Amp., so war die Ausbeute an Ozon erheblich grösser. Der Stift hatte dabei eine weitaus höhere Temperatur, aber trotzdem haben wir auch in flüssiger Luft und Ozon keine nachweisbaren Spuren von Stickoxyd erhalten.

C. Lichtbogen in flüssiger Luft.

Um nun die Luft bzw. den Sauerstoff auf noch höhere Temperatur zu erhitzen, änderten wir den Apparat so ab, dass er die Erzeugung eines Lichtbogens in der flüssigen Luft gestattete (Fig. 5, S. 946). Die eine der äusseren Bohrungen enthielt einen durch eine

Glasröhre geschützten Kupferstab, an dessen unterem Ende eine kreisförmige Kupferscheibe von etwa 2 cm Durchmesser angelöthet war. Die Kupferscheibe war mit Platin überzogen. Durch die andere äussere Bohrung ging ein kurzes Glasrohr, das einem längeren Kupferstab als Führung diente. Das untere Ende des Kupferstabes endigte in einem dicken Platinstift von 1 cm Länge, der in den Kupferstab eingelöthet war. Das obere Ende des Stabes war in einer Klemme befestigt und konnte mittels eines Zahntriebes langsam gehoben und gesenkt werden. Als Betriebsspannung verwendeten wir 110 Volt, als Vorschaltwiderstand diente ein Stück Rheostatin-Band. Das Dewar-Gefäss und das Reagensglas wurden wiederum mit filtrierter, flüssiger Luft gefüllt, die Heizvorrichtung eingeführt und der Lichtbogen erzeugt. Etwa in 1 Minute war die flüssige Luft bis auf einen kleinen Rest weggesiedet, der aber zum Unterschied gegen die beiden vorigen Versuche einen festen, blaugrünen Rückstand enthielt. Wir filtrirten durch ein Faltenfilter in einen Porzellantiegel. Auf dem Filter hinterblieb blaugrünes, gefrorenes Salpetrigsäureanhydrid, welches aufgelegtes Tetrabasenpapier intensiv gelb färbte. und etwas zerstäubtes Platin¹⁾. Das Filtrat hinterliess wieder blaues, flüssiges Ozon, Tetrabasenpapier wurde tief violett gefärbt. Bei diesem Versuch entsteht also neben Ozon auch Stickoxyd.

Bei Darstellung grösserer Mengen von Ozon auf diesem Wege hinterbleiben beim Abdampfen des Filtrates schwarzblaue Tropfen, die schliesslich explodiren. Die Explosion erklären wir uns durch eine geringfügige Verunreinigung des Ozons durch Stickoxyde. Bei Benutzung von glühendem Platin oder Nernst-Stiften, an denen in flüssiger Luft kein Stickoxyd gebildet wird, haben wir auch deshalb nie Explosionen beobachtet²⁾.

Die Bildung der Stickoxyde ist hierbei zweifellos thermischen Ursprungs. Auch für die Ozonbildung nehmen wir im wesentlichen die gleiche Ursache an. Jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass bei dessen Erzeugung auch ultraviolettes Licht vom Lichtbogen mitgewirkt hat; wir brauchen nur daran zu erinnern, welche stark ozonbildende Wirkung z. B. die Strahlung des Quecksilberlichtbogens³⁾ ausübt.

¹⁾ Der Versuch lässt sich auch ohne Anwendung von Platin mit Kupfer allein ausführen; man findet dann auf dem Filter Kupferoxyd und zerstäubtes Kupfer. Jedoch ist der Contact, wenn der Lichtbogen einmal erloschen ist, bei Anwendung von Kupfer allein schwierig zu finden und der Lichtbogen dadurch weniger leicht wieder herzustellen.

²⁾ Vergl. Helbig, Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11, II, S. 57 und 311; 12, I, 211—217 und Erdmann, diese Berichte 37, 4741 [1904].

³⁾ Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte 38, 2633 [1905] und Physikal. Zeitschr. 6, 576 [1905].

D. Elektrischer Funke in flüssiger Luft.

In erhöhtem Maasse gelten die Zweifel über die Entstehungsursache des Ozons für dessen Bildung durch den elektrischen Funken. Für das Funkenlicht hat Lenard¹⁾ die ozonisierende Wirkung einwandfrei nachgewiesen. Deshalb möchten wir das von Helbig beobachtete Auftreten von Ozon neben Salpetrigsäureanhydrid beim Durchschlagen des Funkens durch flüssige Luft nur der Vollständigkeit unserer Angaben wegen mittheilen. Es ist ja immerhin möglich, dass der erhaltenden Wirkung des Funkens ausser der Bildung von Salpetrigsäureanhydrid auch ein Theil des Ozons zuzurechnen ist.

III. Wärme oder Lichtwirkung als Ursache der Ozonbildung.

Von den vier elektrischen Erhitzungsmethoden: Glühender Platindraht, elektrolytischer Glühstift, Lichtbogen und Funke, können die beiden Letzten nicht den Anspruch darauf machen, dass bei ihnen eine wesentliche Rolle der Lichtwirkung ausgeschlossen ist. Dagegen lässt sich dies von den beiden Ersteren schon eher annehmen. Insbesondere für den Fall des elektrolytischen Glühstifts soll im Folgenden versucht werden, thermische und photochemische Wirkung von einander zu trennen.

Ein dünnwandiges Quarzgefäss von 5 cm Länge und 1 cm Durchmesser wurde mit einer aufgeschliffenen Glaskuppe versehen, welche in der Mitte einen Ansatz zum Evacuiren und seitlich zwei eingeschmolzene Platindrähte besass, die als Stromzuführung für einen in der Längsachse des Quarzgefässes hängenden Nernst-Stift dienten. Zunächst wurde das Ansatzrohr der Glaskuppe an das Vacuum der Wasserstrahlpumpe angeschlossen, dann der Nernst-Stift entzündet und von unten der Quarzkörper über den Nernst-Stift auf den Schliff der Glaskuppe aufgeschoben. Als Schliffdichtung diente eine feine Schicht Siegellack. An der Aussenwand des Quarzgefässes wurde, nachdem die Luftverdünnung im Innern bis auf 10 mm vorgeschritten war, keinerlei Ozongeruch wahrgenommen. Auch nachdem wir von unten ein kleines Gefäss mit flüssiger Luft so übergeschoben hatten, dass das Quarzgefäss ganz eintauchte, wobei die flüssige Luft an demselben leicht siedete, wurde kein Ozon erzeugt, was wir daraus ersahen, dass nach Ablauf einer Stunde beim Absieden der flüssigen Luft nicht einmal der Geruch, geschweige denn eine Reaction mit Tetrabasenpapier auf Ozon zu erhalten war.

Der Quarzkörper war nach dem Herausnehmen aus der flüssigen Luft kalt und beschlug sich sofort mit Schnee, der nachher durch die Wärmestrahlung von innen wieder abschmolz.

¹⁾ Lenard, Ann. Phys. 1, 486 [1900].

Dass unter analogen Bedingungen beim Vorhandensein einer ozonbildenden Strahlung ausserhalb des Quarzkörpers, der ja für ozonisierende, kurzwellige Strahlen durchlässig ist, Ozon entsteht, konnten wir durch folgenden Versuch nachweisen.

Durch ein U-förmiges Geissler'sches Röhrchen aus Quarz¹⁾ welches mit Wasserstoff von 3 mm Druck gefüllt war, wurde die Entladung eines kleinen Inductoriums geleitet. Ausserhalb des Röhrchens trat sofort Ozongeruch auf, da ein Theil der im Innern erzeugten kurzwelligen Strahlung nach aussen trat und den Sauerstoff ozonisirte. Dementsprechend fanden wir, nachdem wir das Röhrchen während seiner Durchladung etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in flüssige Luft eingetaucht hatten, im Rückstand der Luft Ozon, welches wir nachwiesen durch den Geruch und die Violettfärbung des Tetrabasenpapiers.

Ein Unterschied zwischen den beiden Versuchen besteht darin, dass bei dem Ersteren die etwaige kurzwellige Strahlung im Innern des Quarzgefässes noch eine Luftschicht von 10 mm Druck und etwa 0.5 cm Länge zu durchsetzen gehabt hätte. Ein weiteres Auspumpen des Gefässes war aber ohne Zerstörung des Stiftes nicht möglich, wie wir uns einige Male überzeugt haben, da der elektrolytische Glühstift bei seiner Bethätigung Sauerstoff abgibt.

Die Beweiskraft unserer Versuche wird aber durch das nicht vollständige Auspumpen nicht geschwächt, weil, wie Warburg und Regener²⁾ gezeigt haben, die Absorption des ozonisierenden Lichtes durch Sauerstoff nicht so erheblich ist, sodass sie sogar, selbst wenn sie den Funken in einem Luftstrom erzeugten, in der mit Sauerstoff gefüllten, vom Funkenlicht getroffenen Quarzcapillare³⁾ Ozonbildung nachweisen konnten. Bei unserem Versuche hatte eine etwaige ozonisierende Strahlung nur eine kurze Schicht verdünnter Luft von 10 mm Druck durchsetzen brauchen, und ihre Wirkung auf Sauerstoff, d. i. die Bildung von Ozon, wäre uns nicht entgangen.

Wir glauben deshalb, genügende Beweise dafür erbracht zu haben, dass die Bildung des Ozons am Nernst-Stift thermischer und nicht etwa photochemischer Natur ist.

Besprechung der Ergebnisse.

Der thermische Charakter der Ozonbildung, den wir eben beim Nernst-Stift bewiesen haben, dürfte auch beim glühenden Platindraht von niemandem angezweifelt werden. Denn dort liegt die Temperatur noch niedriger als beim Nernst-Stift, das Auftreten einer merkbaren

¹⁾ Vergl. Goldstein, diese Berichte 36, 3042 [1903].

²⁾ Warburg u. Regener, Sitzungaber. k. preuss. Akad. Wiss. 1228 [1904].

³⁾ Regener, Dissert. S. 8 u. 11, Berlin 1905.

ozonisirenden kurzwelligigen Strahlung ist daher nicht wahrscheinlich. Im Falle des Lichtbogens könnte ein Theil des Ozons allerdings auch ultravioletter Strahlung seine Existenz verdanken. Diese Möglichkeit wollen wir offen lassen. Beim Verbrennen des Wasserstoffs glauben wir jedoch an eine rein thermische Wirkung.

Stellen wir nunmehr die erhaltenen Resultate in zwei Rubriken zusammen und in die dritte die Ergebnisse des entsprechenden Vorganges an ruhiger atmosphärischer Luft, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 4.

| Wärmequelle | in flüss. Sauerst. | in flüss. Luft | in ruh. atmosph. Luft |
|-------------------|--------------------|------------------|-----------------------|
| Glüh. Platin | Ozon | Ozon | Stickoxyd |
| Nernst-Stift | » | » | » |
| Lichtbogen | » | Ozon + Stickoxyd | » |
| Wasserstoffflamme | » | » | » |

Der Unterschied zwischen den Vorgängen in reinem, flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft bedarf keiner Erörterung. Im Falle des Lichtbogens und der Wasserstoffflamme konnte Stickoxyd natürlich nur in der flüssigen Luft auftreten. Unerwartete Unterschiede aber zeigen sich zwischen den Vorgängen innerhalb der verflüssigten Gase und denjenigen in ruhiger oder wenigstens mässig bewegter, atmosphärischer Luft. Die Bildung und der Zerfall von Ozon sind Prozesse, die bei hoher Temperatur mit äusserst grosser Geschwindigkeit verlaufen. Demgegenüber ist die Stickoxydbildung und dessen Zerfall, wie schon eingangs erwähnt, träge zu nennen¹⁾.

Ozonbildung.

In allen Fällen bildet sich zweifelsohne, wie die Theorie es voraussieht, im erhitzten Sauerstoff Ozon. Beim raschen Abkühlen bleibt es theilweise bei allen unseren Versuchen erhalten. Die ausserordentlich starke Gasbewegung in der Gashülle zwischen dem erhitzten Platindraht bezw. Nernst-Stift und dem verflüssigten Gas bringt das an der heissesten Stelle entstandene Ozon schneller auf eine niedere Temperatur, bei der es nicht mehr mit merklicher Geschwindigkeit zerfällt, als es trotz seiner grossen Zerfallsgeschwindigkeit sich zu zersetzen vermag. Wie gross die Gasbewegung sein muss und die dadurch erreichte schnelle Abkühlung des Ozons, kann man aus der Thatsache ermesen, dass Clement, wie schon erwähnt, gefunden hat, dass Ozon noch bei 1000° derart schnell zerfällt, dass seine Con-

¹⁾ Vergl. Nernst, Nachr. königl. Ges. Wiss. Göttingen, 1904, Heft 4, 2.

centration im Sauerstoff innerhalb 0.0007 Sekunden von 1 pCt. auf 0.001 pCt. zurückgeht.

An ruhiger atmosphärischer Luft hingegen findet man in allen diesen Fällen, wie auch wir uns von neuem überzeugt haben, kein Ozon. Die Abkühlung des in den heissesten Zonen vorhandenen Ozons geschieht in ruhiger atmosphärischer Luft viel zu langsam. Die Zeit, die bis zur Abkühlung des Gases verriinnt, ist lang genug, das bei hoher Temperatur vorhandene Ozon quantitativ wieder verschwinden zu lassen.

Stickoxydbildung.

Was nun die Frage der Stickoxydbildung angeht, so liefern hier unsere eigenen Versuche, die in flüssiger Luft angestellt sind, verschiedenartige Resultate.

An glühendem Platin und am Nernst-Stift haben wir nur Ozon gefunden. Bei Verwendung des Lichtbogens und der Wasserstoffflamme daneben auch Stickoxyd, das sich dann nachträglich¹⁾ unter Sauerstoff-Aufnahme als Salpetrigsäureanhydrid niedergeschlagen hat. In den beiden ersten Fällen haben wir niederere Temperaturen als bei Benutzung des Lichtbogens und der Wasserstoffflamme. Die Geschwindigkeit der Stickoxydbildung ist also in den letzteren beiden Fällen in Folge der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur eine grössere. Auch entsprechen der höheren Temperatur grössere Gleichgewichtskonzentrationen an Stickoxyd. Vor allem aber haben wir bei der Flamme und beim Lichtbogen auch grössere, auf hoher Temperatur befindliche Gasräume, denn in beiden Fällen spielt sich der die Hitze erzeugende Vorgang im Gasraum selbst ab. Deshalb bleiben die Gase auch längere Zeit auf hoher Temperatur, und dadurch ist genügend Zeit zur Bildung grösserer Mengen von Stickoxyd gegeben.

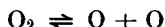
Wasserstoffsuperoxydbildung.

Es ist bekannt, dass man beim raschen Abkühlen der Verbrennungsgase der Wasserstoffflamme und überhaupt beim raschen Abkühlen hochohitze Wasserstoff- und Sauerstoff-Gemische bei hoher Temperatur vorhanden gewesenes Wasserstoffsuperoxyd noch vorfindet. Wir hingegen haben bei der Verbrennung des Wasserstoffs unter flüssigem Sauerstoff weder in den abziehenden Gasen, noch in dem bei der Verbrennung gebildeten Eise Wasserstoffsuperoxyd nachweisen können.

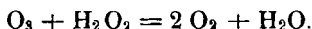
¹⁾ Vergl. Brode, Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme, Halle [1905], Knapp, S. 20.

Dies erklären wir uns in folgender Weise:

Sowohl bei der Bildung von Ozon und Stickoxyd, als auch von Wasserstoffsuperoxyd haben wir mit einer vorhergehenden Dissociation molekularen Sauerstoffs nach der Gleichung:



zu rechnen. Bei annähernd gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten werden bei unserem Versuch, wo innerhalb des flüssigen Sauerstoffs der Verbrennungsvorgang sich unter sehr grossem Sauerstoffüberschuss vollzieht, sehr viel mehr Sauerstoffmoleküle zu Ozon oxydirt werden, als Wassermoleküle in Wasserstoffsuperoxyd übergehen. In der Periode der Abkühlung könnten dann ausserdem, so lange die Temperatur noch relativ hoch ist, äquivalente Mengen von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd auf einander einwirken nach der Gleichung:



Bei grossem Sauerstoff-Ueberschuss also wird man dann in Folge eines Ozonüberschusses beim raschen Abkühlen nur noch Ozon finden. Richtet man die Wasserstoffflamme auf Wasser oder auf Eis, wie es Traube bzw. Engler gethan haben, so kann bei Gegenwart von viel Wasserdampf bei der Abkühlung Wasserstoffsuperoxyd übrig bleiben.

Doch glauben wir, dass die Gefahr wechselseitiger Zerstörung, wie sie obige Gleichung ausdrückt, bei der kurzen Dauer der Abkühlung nicht überschätzt werden darf.

IV. Quantitative Bestimmungen.

Am leichtesten wird Ozon durch seinen Geruch erkannt. Man kann auf diesem Wege bekanntlich Ozon noch wahrnehmen, wenn ein Theil Ozon in 500000 Theilen Luft enthalten ist. Der sichere Nachweis, dass es sich nur um Ozon und nicht um andere, in äusserst hoher Verdünnung ähnlich riechende Gase, wie z. B. Stickstoffdioxyd, handelt, gelingt aber nach Clement¹⁾ erst, wenn das Ozon sich in einer Verdünnung von höchstens 0.001 pCt. befindet. Als Reagens ist dabei Tetrabasenpapier verwendet worden.

Zur genauen Untersuchung der Ozonausbeuten haben wir die Ozonbildung an glühenden Nernst-Stiften herangezogen.

Wir stellten uns auf die schon beschriebene Weise flüssigen Sauerstoff her (es waren jeweils ungefähr 30 cem), nahmen unter Beobach-

¹⁾ Clement, Ann. Phys. 14, 334 [1904] u. Zeitschr. für Elektrochem. 11, 713 [1905].

tung der erwähnten Vorsichtsmaassregeln das Condensationsgefäss ab und setzten sofort das Verschlussstück auf, durch welches ein Barometerrohr und die beiden Stromzuführungen mit dem zwischen ihnen brennenden Nernst-Stift hindurchführten (Fig. 6, S. 947). Das zweimal rechtwinklig nach unten gebogene Barometerrohr tauchte in Quecksilber und liess in den ersten Secunden nach dem Verschliessen des Gefässes etwas Sauerstoff entweichen. Sobald aber ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewar-Gefäss von unten über das Condensationsgefäss übergeschoben war, konnte kein Sauerstoff mehr austreten, da er unter seinen Siedepunkt abgekühlt wurde. Im Gegentheil, es entstand ein Unterdruck von ca. 25 cm Quecksilber.

Wir liessen nun den Nernst-Stift in den einzelnen Versuchen 25, dann 50, 125 und schliesslich 360 Minuten lang in dem flüssigen Sauerstoff brennen; nach Abschluss der Versuche war er in allen Fällen, so weit man sehen konnte, durchaus unverändert. Die blasshellblaue Farbe des flüssigen Sauerstoffs ging im Laufe der Versuche in die tiefblaue Farbe einer Ozonlösung über. Bei dem Versuche, der 360 Minuten, d. i. 6 Stunden, gedauert hatte, war die Farbe der Lösung in die einer ammoniakalischen Kupferlösung übergegangen.

In allen Fällen verwendeten wir sehr dünne Nernst-Stifte für 110 Volt und 0.25 Amp. Normalbelastung, damit innerhalb des flüssigen Sauerstoffs wohl eine hohe Temperatur, aber doch wiederum keine zu hohe Wärmequantität erzeugt wurde.

Nach Abschluss des jeweiligen Versuches liessen wir die Ozonlösung sich wieder bis zu ihrem Siedepunkte erwärmen und vertauschten dann schnell das Verschlussstück des Gefässes gegen ein anderes, wie Fig. 7 (S. 947) zeigt. Dieses Letztere war durch einen Schliff mit der Birne eines Zehnkugelrohres verbunden. Vor dem Aufsetzen dieses Verschlussstückes wurde rasch das Volumen der Ozonlösung abgelesen. Das Zehnkugelrohr war mit einer neutralen Jodkaliumlösung gefüllt; die letzten Kugeln enthielten noch Jodkaliumkrystalle. Ein geeignetes Absieden der Lösung wurde dadurch erhalten, dass wir das Dewar-Gefäss mit der flüssigen Luft soweit senkten, bis die gewünschte Stärke des Gasstromes erreicht war.

Ungefähr eine Stunde dauerte es gewöhnlich, bis die 30 ccm Ozonlösung abgesiedet waren.

Zuletzt wurde jedesmal, um die letzten gasförmigen Reste des Ozons in das Absorptionsgefäss hinüberzudrücken, ein Strom comprimierter Luft ca. 10 Minuten lang durch das Condensationsgefäss und Zehnkugelrohr hindurchgeleitet. Das in demselben ausgeschiedene Jod wurde nach Ansäuern titrit.

1 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht $\frac{1}{10} \cdot \frac{48}{2} = 2.4$ mg O_3 .

Tabelle 5.

| Zeit | mg O_3 | Volum | g Lösung | Gew.-pCt. Ozon |
|------|-----------------|-------|----------|--------------------|
| 25 | 40 | 30 | 33.6 | 0.12 |
| 50 | 76 | 32 | 35.8 | 0.21 ¹⁾ |
| 125 | 159 | 30 | 33.6 | 0.47 |
| 360 | 322 | 30 | 33.6 | 0.96 |

Constant war bei allen Versuchen die Stromstärke = 0.25 Amp. und die Klemmenspannung des Stiftes mit 110 Volt. In gasförmiger Luft betrug die Klemmenspannung nur 90 Volt bei derselben Belastung des Stiftes.

Die Resultate wurden in folgender Weise berechnet: Das spezifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs bei seinem Siedepunkt unter Normaldruck ist nach Dewar ²⁾ rund 1.12. Das spezifische Gewicht des Ozons bei dieser Temperatur ist zur Zeit unbekannt. Aus diesem Grunde und auch deshalb, weil der Fehler bei einer verkürzten Berechnung für unsere Zwecke nicht in Betracht kommt, haben wir das Volum der Lösung nur mit dem spezifischen Gewicht des Sauerstoffs multiplicirt und als Gramme Lösung, d. i. Sauerstoff + Ozon, angesetzt.

Trägt man nun auf den Abszissen die Zeiten in Minuten und auf den Ordinaten die dazu gehörigen Ozonconcentrationen in Gewichtsprocenten auf, so sieht man sofort, dass der Ozongehalt nicht proportional der Zeit wächst, sondern immer langsamer. Nach 360 Minuten ist aber ein stationärer Zustand noch nicht eingetreten. Durch graphische Extrapolation der Curve wird wahrscheinlich, dass ein Gleichgewichtszustand eintritt, d. h. dass die Ozonconcentration nicht mehr weiter wächst, noch bevor sie 2 Gew.-pCt. erreicht hat, vielleicht überschreitet sie sogar 1.5 Gew.-pCt. nicht mehr.

Ueber die Bedeutung des schliesslichen stationären Zustandes, dem die Curve unzweifelhaft entgegen geht, kann man allerdings verschiedener Meinung sein, je nachdem, wie man sich den Vorgang der Verdampfung und Condensation an der heissesten Stelle vorstellt.

Am heissen Nernst-Stift stellt sich das zu der betreffenden Temperatur gehörige Gleichgewicht zwischen Ozon und Sauerstoff momentan ein. Durch Diffusion und Strömung gelangt das ozonhaltige Gas in äusserst kurzer Zeit durch die dünne Gashaut mit ihrem

¹⁾ Das Volumen ist bei diesem Versuch etwas grösser ausgefallen als beabsichtigt war; für 30 ccm würde die Concentration ungefähr 0.22—0.24 betragen haben, das ist auch aus dem Curvenbild (S. 947) zu ersehen.

²⁾ Dewar, Lond. R. Soc. Proc. 73, 251 [1904].

grossen Temperaturgefälle an den flüssigen Sauerstoff, von einer Temperatur von etwa $+2000^{\circ}$ wird es also plötzlich auf eine Temperatur von -180° abgekühlt und im flüssigen Sauerstoff aufgelöst. Ueber die Zeit, die hierzu nöthig ist, wissen wir nichts. Jedenfalls ist sie so gering, dass nicht alles bei hoher Temperatur gebildete Ozon zerfallen kann.

Sobald der flüssige Sauerstoff Ozon enthält, besteht die Möglichkeit, dass ausser dem Sauerstoff auch Ozon in den dünnen Gasmantel, der den Stift umgiebt, hineinverdampft. Die Frage ist nur, ob bei dieser stürmischen Verdampfung noch eine fractionirte Verdampfung stattfindet, oder ob gegenüber dem glühenden Stift die Oberflächenschicht des flüssigen Sauerstoff-Ozon-Gemisches in unveränderter Zusammensetzung in den Gaszustand übergeht.

Ist in Folge der stürmischen Verdampfung die Zusammensetzung des gegen den Stift strömenden Gases die gleiche wie die der Flüssigkeit, und findet die Abkühlung des am Stift erhitzten Gases so rasch statt, dass kein nennenswerther Ozonzerfall eintritt, dann würde nach Eintritt des oben erwähnten stationären Zustandes die Zusammensetzung des flüssigen Sauerstoff-Ozon-Gemisches identisch sein mit der Zusammensetzung des Gases bei etwa 2000° , d. h. man könnte durch die Analyse der -180° kalten Flüssigkeit das Gleichgewichtsverhältniss von Sauerstoff zu Ozon bei 2000° direct erfahren.

Findet aber während der Abkühlung des am Stift erhitzten Gasgemisches beträchtlicher Ozonzerfall statt, und bleiben die übrigen Bedingungen bestehen, dann wird die Analyse der Flüssigkeit nach Eintritt des stationären Zustandes eine geringere Ozonconcentration angeben, als im Gleichgewicht bei 2000° vorhanden war.

Eine grössere Ozonmenge im Verhältniss zum Sauerstoff, als bei hoher Temperatur neben dem Sauerstoff existirt, wird sich nach Eintritt des stationären Zustandes in der Lösung vorfinden, wenn die Verdampfung der Lösung gegen den glühenden Stift nicht so erfolgt, dass Sauerstoff und Ozon in demselben Verhältniss vergast werden, wie sie in der Lösung neben einander vorhanden waren, sondern dass das Gas weniger Ozon mitführt, als in der Lösung neben Sauerstoff existirte.

Der Umstand, dass Ozon erst bei -120° , der Sauerstoff aber schon bei -182.7° siedet, also 62.7° früher als das Ozon, würde dies verständlich erscheinen lassen. In diesem Fall hätten wir es hier mit einem Anreicherungsverfahren zu thun.

Unsere Curve (vgl. S. 947), welche bei einem Gehalt von etwa einprocentigem Ozon noch keineswegs ein Ende der Anreicherung zeigt, lässt diese Deutung zu.

Wie wir eingangs erwähnt haben, hat Nernst¹⁾ aus der elektromotorischen Kraft der Ozon-Sauerstoff-Kette nach der Gleichung

$$0.64 = \frac{R \cdot T}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

für die verschiedenen Concentrationsverhältnisse von Sauerstoff zu Ozon die zugehörigen absoluten Temperaturen berechnet.

Es ergab sich dann:

Tabelle 6.

| T (abs.) | $\vartheta = ^\circ\text{C}$ | Vol.-pCt. Ozon | Gew.-pCt. Ozon |
|----------|------------------------------|----------------|----------------|
| 2183 | + 1910 | 0.1 | 0.15 |
| 3230 | + 2957 | 1.0 | 1.52 |
| 6640 | + 6367 | 10.0 | 16.50 |

Inzwischen hat sich auf Grund neuerer Untersuchungen über die Knallgaskette ergeben, dass für die Ozon-Sauerstoff-Kette der Werth 0.46 Volt erheblich wahrscheinlicher als der früher angenommene ist²⁾.

Nach der neuen Gleichung:

$$0.46 = \frac{R \cdot T}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

berechnen sich für die gleichen Ozonconcentrationen niederere Temperaturen als früher:

Tabelle 7.

| T (abs.) | $\vartheta = ^\circ\text{C}$ | Vol.-pCt. Ozon | Gew.-pCt. Ozon |
|----------|------------------------------|----------------|----------------|
| 1569 | + 1296 | 0.1 | 0.15 |
| 2321 | + 2048 | 1.0 | 1.52 |
| 4773 | + 4500 | 10.0 | 16.50 |

Wie wir aus unserem Curvenbild ersehen haben, scheint die Ozonconcentration 1.5 Gewichtsprocent nicht mehr zu erreichen, Tabelle 7 zeigt uns, dass 1.52 Gewichtsprocent Ozon im Gleichgewicht neben Sauerstoff bei 2048° existiren. Eine derartige Temperatur kann unser normalbelasteter Nernst-Stift sehr wohl gehabt haben, denn nach Angabe von Clement³⁾ beträgt seine Temperatur in atmosphärischer Luft ca. 2200°.

Die unerwartete Uebereinstimmung unserer Ergebnisse und der Nernst'schen Berechnungen möchten wir nicht für zufällig halten. Danach wäre der Vorgang an dem heissen Stifte natürlich keine

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 892 [1903].

²⁾ Hr. Geh.-Rath Nernst hatte die Liebenswürdigkeit, den Einen von uns darauf aufmerksam zu machen.

³⁾ Clement, Dissertation Göttingen 14 [1904] und Ann. Phys. 14, 334 [1904].

fractionirte Verdampfung mehr, und andererseits wäre die Abkühlung des Ozons ohne nennenswerthen Zerfall vor sich gegangen.

Es mögen immerhin spätere Untersuchungen, die über diesen Gegenstand ausgeführt werden sollen, etwas abweichende Resultate ergeben, denn Extrapolationen wie unsere bleiben immer mit Unsicherheit behaftet. Trotzdem glauben wir, wenigstens in Bezug auf die Grössenordnung sicher zu gehen, und halten deshalb die Uebereinstimmung von Experiment und Theorie für einen weiteren Beweis dafür, dass unser Ozon auf thermischem Wege entstanden ist.

Wirft man schliesslich noch einen Blick auf die zur Ozonerzeugung verwendete Energie, so ergibt sich Folgendes:

In 25 Minuten wurde eine Ozonconcentration von
0.12 pCt., d. h. 40 mg Ozon
erzeugt. Dazu wurden aufgewendet:

$$\frac{110 \times 0.25 \times 25}{60} \text{ Wattstunden.}$$

Für eine Kilowattstunde werden also, wenn man nur eine 0.12-procentige Lösung anstrebt, rund 3.5 g Ozon gewonnen.

Will man höhere Ozonconcentrationen, z. B. eine nahezu 1-procentige Lösung haben, wozu wir 6 Stunden brauchten, bei einem Aufwand von

$$110 \times 0.25 \times 6 \text{ Wattstunden,}$$

so ist die Energieausbeute ungünstiger; man erhält dann nur noch rund 2 g Ozon pro Kilowattstunde.

Die bis jetzt üblichen Verfahren der Ozondarstellung durch stille elektrische Entladung liefern pro Kilowattstunde etwa 15 g Ozon in einer Concentration von 3—4 pCt.

Man sieht also hieraus, dass die Bedingungen zur Erzeugung von Ozon durch Erhitzen von Sauerstoff und plötzlichliches Abkühlen günstiger sind, als man anzunehmen gewagt hätte.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei hoher Temperatur bildet sich Ozon aus Sauerstoff; der Nachweis gelingt bei plötzlicher Abkühlung durch verflüssigte Gase.

2. Wir haben die Bildung von Ozon festgestellt bei sämtlichen Verbrennungsvorgängen, ausserdem an glühendem Platin, an Nernst-Stiften und am Lichtbogen.

3. An den glühenden Drähten und Stiften fanden wir stets nur Ozon, am Lichtbogen und bei Verbrennungsvorgängen in flüssiger Luft auch Salpetrigsäureanhydrid.

4. Das verschiedene Ergebniss beruht auf der Verschiedenheit der Temperatur und der Grösse der Gasräume.

5. Die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen an ruhiger atmosphärischer Luft sind durch die kurze Erhitzungsdauer und die plötzliche Abkühlung zu erklären.

6. Die Verbrennung des Wasserstoffs in flüssigem Sauerstoff liefert nur Ozon, kein Wasserstoffsperoxyd; den Grund hierfür sehen wir in der Massenwirkung des grossen Sauerstoffüberschusses.

7. Die Ozonbildung ist nicht an intermediäre Bildung höherer Stickoxyde gebunden. Beweis: Versuch in reinem flüssigem Sauerstoff.

8. Die Ozonbildung ist zweifellos rein thermischer Natur an glühendem Platin, an Nernst-Stiften und bei den Verbrennungsvorgängen. Photochemische Mitwirkung ist möglich beim Lichtbogen, sicher beim Funken.

9. In flüssigem Sauerstoff wurde am Nernst-Stift eine nahezu einprocentige Ozonlösung dargestellt und gezeigt, dass die Ausnützung der elektrischen Energie in Form ihrer Wärmewirkung von annähernd derselben Grössenordnung ist wie bei der stillen elektrischen Entladung.

Berlin, im Februar 1906.

139. H. Staudinger und H. W. Klever: Ueber Ketene¹⁾.
Zweite Mittheilung: Dimethylketen.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

Nachdem der Eine von uns das Diphenylketen aus Diphenylchloroessigsäurechlorid erhalten hatte, lag es nahe, auch das einfachste disubstituierte aliphatische Ketene, das Dimethylketen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}$ darzustellen. Wir hatten nicht die Absicht, unsere Versuche jetzt schon zu veröffentlichen. Da uns aber Herr Professor Wedekind brieflich mittheilt, dass er nun auch Versuche über die Einwirkung von Zink auf Bromisobutyrylbromid unternommen hat, so sehen wir uns zu einer Vorveröffentlichung genöthigt. Beim Behandeln des Bromisobutyrylbromids, das nach dem Volhard'schen²⁾ Verfahren gewonnen wurde, mit Zinkspähnen in Aether in der beim Diphenylketen angegebenen Weise tritt unter Gelbfärbung heftige Reaction ein, und nach Ausfällen des Zinkbromids durch Petroläther lässt sich in dieser Lösung Ketene durch Ueberführen in Isobuttersäureanilid zu 20 pCt. der Theorie nachweisen. Da das Ketene leicht flüchtig ist, so ist es vortheilhafter,

¹⁾ Erste Mittheilung, diese Berichte 38, 1735 [1905].

²⁾ J. Volhard, Ann. d. Chem. 242, 161.