

Ozon wird von der flüssigen Luft gelöst, die Stickoxyde scheiden sich darin als blaue Flocken aus. Man braucht die flüssige Luft nur zu filtriren und findet dann auf dem Filter die gefrorenen Stickoxyde und nach dem Absieden des Filtrates das Ozon und kann so beide getrennt nachweisen.

Berlin, im Juli 1906.

410. Franz Fischer und Hans Marx: Ueber die thermische Bildung von Ozon und Stickoxyd in bewegten Gasen.

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

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

I. Die Reaktionsgeschwindigkeit als leitender Gesichtspunkt.

In einer Arbeit über die Bildung des Ozons bei hoher Temperatur¹⁾ ist der Eine von uns in Gemeinschaft mit Braehmer zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Auftreten von Ozon an Stelle von Stickoxyd beim Erhitzen und plötzlichen Abkühlen der Luft lediglich eine Geschwindigkeitsfrage ist²⁾.

Es wurde damals gezeigt, dass das bei hoher Temperatur entstehende Ozon erhalten werden kann, wenn man den Erhitzungsvorgang innerhalb flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs sich vollziehen lässt. Hierbei wird das Ozon schneller abgekühlt, als es zu zerfallen vermag, in dem verflüssigten Gase gelöst und dadurch dem Nachweis zugänglich gemacht.

Bei allen untersuchten Verbrennungsvorgängen innerhalb flüssiger Luft bezw. flüssigen Sauerstoffs konnte Ozon nachgewiesen werden. Auch gelang es, an glühendem Platin, an Nernst-Stiften und beim Lichtbogen innerhalb flüssigen Sauerstoffs Ozon darzustellen.

Schliesslich wurde auch gezeigt, dass es sich hierbei wirklich um eine thermische, nicht aber um eine photochemische Wirkung handelt.

Am glühenden Platin und an Nernst-Stiften mit flüssiger Luft wurde damals nur Ozon erhalten, während man in atmosphärischer Luft bisher Stickoxyd, aber niemals Ozon beobachtet hat³⁾⁴⁾, obwohl Versuche in dieser Richtung³⁾ angestellt worden sind.

¹⁾ Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte 39, 940—968 1906].

²⁾ *ibid.* S. 960.

³⁾ Clement, *Wiedem. Ann.* 14, 334 [1904].

⁴⁾ Rossi, *Gaz. chim. ital.* 35, 89—110 [1905].

Bei der Verbrennung von Wasserstoff u. dergl. und am Lichtbogen in flüssiger Luft entstand dagegen neben Ozon auch Stickoxyd.

Zur Erklärung dieser verschiedenartigen Resultate wurde die verschiedene Geschwindigkeit herangezogen, mit der Ozon und Stickoxyd sich bilden bzw. zerfallen; Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit beim Ozon sind nämlich nach den Untersuchungen von Warburg¹⁾, Clement²⁾ und Jahn³⁾ enorm viel grösser als beim Stickoxyd⁴⁾.

In der Wasserstoffflamme und im Lichtbogen herrschen höhere Temperaturen als am glühenden Platin und am Nernst-Stift. Auch sind dort grössere Gasräume von höherer Temperatur vorhanden, nämlich der Flammenraum und der vom Lichtbogen durchsetzte glühende Gasraum, während um das glühende Platin und den Nernst-Stift herum nur relativ dünne Glashüllen existiren. In den grösseren Gasräumen bleibt das Gas länger auf hoher Temperatur, daher ist dort zur Stickoxydbildung genügend Zeit vorhanden. Tabelle 1 giebt eine Uebersicht über die Producte der Lufterhitzung in ihrer Abhängigkeit von der Erhitzungs- und Abkühlungs-Dauer.

Tabelle 1.
Erhitzungsdauer
kurz lang

Abkühlungsdauer lang	NO
	O ₃ + NO
kurz	O ₃

Relativ lange Erhitzungsdauer liefert das langsam entstehende und langsam zerfallende Stickoxyd. Das schnell entstehende und schnell zerfallende Ozon zerfällt während einer langen Abkühlungsperiode.

Kurze Erhitzungs- und kurze Abkühlungs-Dauer liefert Ozon. Das schnell entstehende Ozon bleibt bei der raschen Abkühlung erhalten; das langsam entstehende Stickoxyd ist nicht gebildet.

Lange Erhitzungs- und kurze Abkühlungs-Dauer geben Ozon plus Stickoxyd. Zur Stickoxydbildung ist genügend Zeit und zur Conservirung des Ozons ist die Abkühlungsdauer kurz genug.

¹⁾ Warburg, Wiedem. Ann. 9, 1286 [1902]; 13, 1080 [1904].

²⁾ Clement, l. c.

³⁾ Jahn, Zeitschr. für anorgan. Chem. 48, 260 [1906].

⁴⁾ Berthelot, Compt. rend. 77, 1448 [1874]. — Emich, Wiener Monatsb. 13, 78 [1893]. — Langen und Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, S. 66. — Muthmann und Hofer, diese Berichte 36, 488 [1903]. — Nernst, Zeitschr. für anorgan. Chem. 49, 213 [1906]. — Jellinek, Zeitschr. für anorgan. Chem. 49, 229 [1906].

Kurze Erhitzungs- und lange Abkühlungs-Dauer schliesslich geben Nichts; denn Stickoxyd hat sich nicht bilden können, und das Ozon ist während der Abkühlungsperiode zerfallen.

II. Gegenstand der Untersuchung.

Von dieser Auffassung ausgehend, haben wir von neuem untersucht, ob es nicht doch möglich ist, auch aus gewöhnlichem gasförmigem Sauerstoff bezw. aus Luft auf thermischem Wege Ozon zu erzeugen.

Hierbei kamen in Analogie zu der eben besprochenen Arbeit folgende Vorgänge in Betracht:

1. Verbrennung von Wasserstoff in Luft und in reinem Sauerstoff;
2. Glühendes Platin;
3. Nernst-Stifte;
4. Lichtbogen.

III. Literatur.

In der bisherigen Literatur finden sich die widersprechendsten Angaben über das Auftreten von Ozon bei Verbrennungsvorgängen in atmosphärischer Luft und in Sauerstoff.

Ueber Ozonbildung bei der Verbrennung von Wasserstoff berichten mehrere Forscher; andere wieder führen die oxydirende Wirkung der entstehenden Verbrennungsproducte auf andere Körper, z. B. Stickoxyd und Wasserstoffsperoxyd, zurück¹⁾.

Die verschiedenartigsten Widersprüche finden sich bei den Angaben über die Verbrennungsproducte von Leuchtgas, Alkohol und dergl.²⁾, und die gleichen Gegensätze beobachtet man, wenn man nach-

¹⁾ Saussure, *Ann. de chim.* 71, 283 [1840]. — Reinsch, *Neues Jahrb. d. Pharm.* 15, 273 [1860]. — Hunt, *Sill. Americ. Journ.* 32, 109 [1860]. — Böttger, *Mittheilung auf d. Naturforscherversammlung 1861.* — Kolbe, *Ann. d. Chem.* 119, 476 [1861]. — Struve, *Jahresber. f. Chem.* 1870, 199. — Pincus, *Poggend. Ann.* 144, 480 [1871]. — Zoeller und Grete, *diese Berichte* 10, 2144 [1877]. — Schuller, *Wiedem. Ann.* 15, 292 [1882]. — Leeds, *Chem. News.* 49, 237 [1884]. — Traube, *diese Berichte* 18, 1894 [1885]. — Engler, *diese Berichte* 33, 1103 [1900].

²⁾ Schönbein, *Journ. für prakt. Chem.* 86, 129 [1844]. — Schnauss, *Arch. Pharm.* 117, 193 [1849]. — Bence Jones, *Phil. Transact.* 2, 399 [1851]. — Wright, *Journ. of chem. Soc. of London* 37, 422 [1853]. — Boblig, *Ann. d. Chem.* 125, 21 [1863]. — Liebig, *Ann. d. Chem.* 125, 33 [1863]. — Zabelin, *Ann. d. Chem.* 130, 82, [1865]. — Löw, *Zeitschr. für Chemie* 1870, 65. — Böttger, *Neues Repert. d. Pharm.* 23, 273 [1870]. — Boeke, *Chem. News.* 22, 57 [1870]. — Hofmann, *diese Berichte* 3, 663 [1870]. —

Angaben über Bildung von Ozon an glühendem Platin und anderen glühenden, festen Körpern sucht¹⁾.

Es würde viel zu weit führen, wie man aus der Zahl der Literaturstellen ersieht, auf die einzelnen Arbeiten einzugehen. Wir haben die Literatur so vollständig wie möglich zusammengestellt und wollen uns darauf beschränken, das Wesentliche herauszuschälen.

Vergleichende Betrachtung zeigt, dass der Nachweis des Ozons in keinem einzigen Falle (abgesehen von Brode) in einwandfreier Weise geführt worden ist; bei Brode ist es nicht ganz sicher, ob das Ozon thermischen oder nicht etwa photochemischen Ursprunges ist.

Die wesentlichen Producte, deren Verwechslung mit Ozon in den verschiedenen Abhandlungen unterlaufen sein kann, sind Stickoxyde und Wasserstoffsuperoxyd. Alle drei machen aus Jodkalium Jod frei und färben Jodkaliumstärkepapier blau. Eine sichere Unterscheidung der drei Producte gelingt aber mit »Tetramethylbasenpapier« (vergl. vorhergehende Abhandlung).

Nach unseren Anschauungen, die wir eingangs entwickelt haben, kann der Nachweis des Ozons überhaupt nur gelingen, wenn das bei hoher Temperatur existirende Ozon z. B. durch kräftigen Luftzug rasch abgekühlt wird. Dieses Mittel haben mehrere der erwähnten Forscher benutzt, und der eine oder andere hat vielleicht auch Ozon gehabt; ein sicherer Nachweis fehlt indessen aus besagten Gründen.

Wir verzichten darauf, im Folgenden die experimentellen Bedingungen dieser früheren Arbeiten wieder herzustellen und von Fall zu

Than, Journ. für prakt. Chem. 1870, 415. — Struve, Zeitschr. für analyt. Chem. 10, 292 [1871]. — Radulocoitch, diese Berichte 4, 1454 [1871]. — Loew, diese Berichte 5, 740 [1872]. Franz. Patent. — Rumine, Engl. Patent, diese Berichte 5, 123 [1872]. — Turner-Vanderpool, Engl. Patent, diese Berichte 6, 1553 [1873]. — Kämmerer, diese Berichte 10, 1684 [1877]. — Ridout, Chem. News 41, 98 [1879]. — Dixon, Chem. News 49, 94 [1884]. — Leeds, Chem. News 49, 237 [1884]. — Traube, diese Berichte 18, 1890 [1885]. — Ilosvay, Bull. soc. chim. 2, 360 [1889]. — Cundall, Chem. News 61, 119 [1890]. — Loew, diese Berichte 22, 3325 [1890]. — Ilosvay, Bull. soc. chim. 4, 707 [1890]. — Engler, diese Berichte 33, 1110 [1900]. — Zenghelis, Zeitschr. für phys. Chem. 46, 287 [1903]. — Clement, Dissertation S. 19, Göttingen [1904].

¹⁾ van der Willigen, Poggendorf's Annalen 98, 511 [1831]. — Leroux, C. r. 50, 691 [1860]. — Saint-Edme, C. r. 52, 408 [1861]. — Schönbein, Ann. d. Chem. 124, 1 [1862]. — Troost-Hautefeuille, C. r. 84, 946 [1877]. — Jeremin, diese Berichte 14, 1704 [1881]. — Helmholtz, Wied. Ann. 32, 13 [1887]. — Dewar, Chem. Centralblatt 1880, 1077. — Elster u. Geitel, Wied. Ann. 39, 921 [1890]. — Clement, Wied. Ann. 14, 334 [1904]. — Rossi, Gaz. chim. ital. 35, 89 [1905]. — Berthelot, Compt. rend. 140, 905 [1905]. — Brode, Zeitschr. für Elektroch. 11, 752 [1905].

Fall eine Entscheidung zu treffen, ob der Betreffende Ozon gehabt hat oder nicht, sondern wir wollen die Versuchsbedingungen beschreiben, unter denen man den Nachweis des Ozons mit Sicherheit führen kann.

IV. Ozonbildung bei der Verbrennung von Wasserstoff in Luft und Sauerstoff.

Fig. 1 stellt die von uns benutzte Versuchsanordnung dar. Aus einer senkrecht stehenden Quarzcapillare von 0.3 mm l. W. und 3 mm äusserem Durchmesser brannte eine bis zur Spitze etwa 8 mm lange Wasserstoffflamme. Von der Seite wurde eine gleiche Quarzcapillare

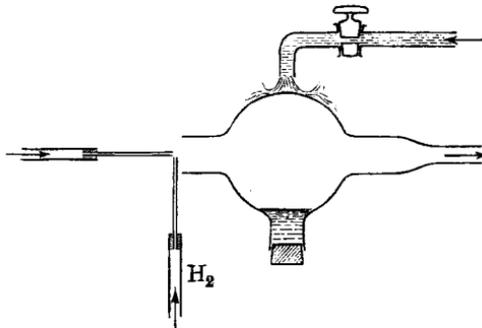


Fig. 1.

mit ihrer Oeffnung bis zum Flammensaum herangeschoben, derart, dass die Oeffnung auf das untere Flammendrittel gerichtet war; die gedachte Verlängerung der Blaseöffnung befand sich 2 mm über der Brenneröffnung. Durch jene wurde dann Luft auf die Wasserstoffflamme geblasen. Gegenüber der Blaseöffnung befand sich die weite Oeffnung eines Kugelgefässes aus Glas, das durch fließendes Wasser gekühlt wurde. In dem unteren verschlossenen Tubus sammelten sich die condensirbaren Verbrennungsproducte. Ob man die Flamme in der richtigen Weise anbläst, erkennt man daran, dass der von der Wasserstoffflamme ausgehende Luftstrom sich kühl anfühlt. Wir machten nun folgende Beobachtungen: Der Luftstrom riecht deutlich nach Ozon, färbt aber »Tetramethylbasenpapier« nicht violett, sondern schwach gelb; das Papier zeigt also die Gegenwart von Stickoxyden an, während der Geruch auf Ozon hinweist. Das in der Glaskugel sich sammelnde Condenswasser giebt nach etwa 2 Stunden mit Titansäure eine starke Gelbfärbung; Wasserstoffsuperoxyd ist damit sicher nachgewiesen.

Um über die Anwesenheit von Stickoxyden und Ozon zu entscheiden, saugten wir die in das Kugelgefäss eintretenden Gase erst

zwecks Trocknung durch concentrirte Schwefelsäure und dann durch flüssige Luft. In der flüssigen Luft schieden sich weissliche Flocken ab. Schliesslich wurde in einen Porzellantiegel filtrirt; der Filterinhalt färbte Tetramethylbasenpapier gelb; der Rückstand im Tiegel roch nach Ozon und färbte das Papier violett.

Es steht also hiermit fest, dass die Wasserstoffverbrennung in Luft alle drei von der Theorie erwarteten endothermischen Verbindungen liefert, sowohl Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd, als auch Ozon. Der Nachweis des Stickoxyds und Wasserstoffsuperoxyds ist schon seit langem geführt, der des Ozons ist neu.

Viel leichter gelingt der Nachweis des Ozons, wenn man an Stelle von Luft Sauerstoff auf die Wasserstoffflamme aufbläst.

Wir haben zu diesem Zwecke 96-proc., nach dem Linde'schen Verfahren hergestellten Bombensauerstoff benutzt. Der Geruch nach Ozon tritt hierbei sehr viel stärker auf. Man sucht mit gewöhnlichem Filtrirpapier die Entfernung von der Wasserstoffflamme auf, bei der das Papier nicht angesengt wird; an diese Stelle hält man das feuchte Tetramethylbasenpapier und sorgt durch Nachtropfenlassen von Lösung, dass es nicht trocken wird.

Der Sauerstoff hatte in unserem Falle einen Ueberdruck von 0.1 Atm. Während des Anwachsens der Blasgeschwindigkeit tritt vorübergehend ein prasselndes Geräusch der Flamme auf, das dann bei noch stärkerem Anblasen in einen scharfen Ton übergeht. Der Quarz darf dabei nicht glühen; die Flamme wird dabei unsichtbar. In diesem Falle färbt sich das Tetramethylbasenpapier schon in einer Minute stark violett.

V. Versuche zum Nachweis des Ozons am glühenden Platin.

In ein kugelförmiges Glasgefäss ragten, in einem Stopfen steckend, von unten 2 Kupferdrähte. Sie waren durch einen horizontal gespannten Platindraht bzw. eine horizontal gelagerte Platindrahtspirale von 0.1 mm Stärke verbunden. Aus einer entsprechend geformten spaltartigen Oeffnung, welche auf etwa 5 mm abstand, wurde erst Luft und später auch Bombensauerstoff auf den gelb glühenden Platindraht geblasen. Wir machten hierbei die gleiche unangenehme Beobachtung, über welche der Eine von uns¹⁾ schon berichtet hat anlässlich der Versuche zur Darstellung von Ozon am Platindraht, welcher in flüssigem Sauerstoff glühte. Unser angeblasener Platindraht zerstäubte nämlich stark und schmolz durch. Das Innere der Glaskugel war in kurzem mit zerstäubtem Platin belegt. Sowohl bei den Versuchen mit Luft, als mit Sauerstoff erhielten wir wohl einen unverkennbaren Ozongeruch, eine Violett-färbung des Tetramethylbasenpapiers blieb aber aus. Auch das Durchleiten der aus der Kugel austretenden Gase durch flüssige Luft brachte kein positives Ergebniss.

¹⁾ Franz Fischer und Brähler, diese Berichte 39, 954 [1906]

Wir glauben den negativen Befund erstens damit erklären zu dürfen, dass die Temperatur des glühenden Platins relativ niedrig ist und deshalb weniger Ozon entsteht, als in der wärmeren Wasserstoffflamme und an dem wärmeren Nernst-Stift. Vor allem aber erscheint uns der Umstand, dass der Luftstrom fein vertheiltes Platin mit sich führt, welches von der Zerstäubung des Platindrahtes herrührt, der Grund zu sein, weshalb uns der Nachweis des Ozons nicht gelang. Platin wirkt bekanntlich in hohem Maasse zerstörend auf Ozon ein¹⁾.

Wir hätten nun die Platindrähte glasiren und auf diesem Wege die Zerstäubung unterdrücken können²⁾; wir haben es aber vorgezogen, sofort zu Versuchen mit Nernst-Stiften überzugehen. Jedenfalls dürfte aus diesem Abschnitt hervorgehen, dass die früheren Forscher, welche unter viel ungünstigeren Bedingungen Ozon am glühenden Platin erhalten haben wollen, durch Stickoxydbildung getäuscht worden sind³⁾.

VI. Ozonbildung beim Anblasen von Nernst-Stiften durch Luft und Sauerstoff.

Mit der Einrichtung der Fig. 2 bliesen wir auf normal belastete Nernst-Stifte (0.5 Amp.)⁴⁾ zunächst Luft, die wir einer Bombe entnahmen, dann Bombensauerstoff und schliesslich elektrolytischen Sauer-

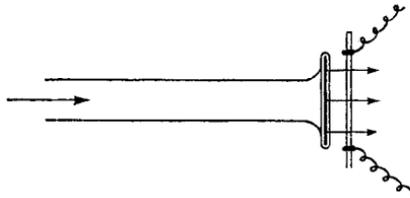


Fig. 2.

stoff, den wir erst verflüssigt hatten und dann rasch absieden liessen. In allen Fällen erhielten wir bei einem Ueberdruck von ca. 10 mm Quecksilber hinter der Ausströmungsöffnung beim Anblasen des Stiftes intensiven Ozongeruch; Tetramethylblasenpapier färbte sich schon nach 30 Sekunden deutlich violett. Gingen wir nun zu ganz kleinen Ausströmungsgeschwindigkeiten über, bei denen die Luft nur

¹⁾ Meissner, Abhandl. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen [1863]; Mulden und v. d. Meulen. Rec. trav. chim. des Pays-Bas I, 167 [1882].

²⁾ Vergl. Fischer und Braehmer, l. c.

³⁾ Vergl. Nernst: Bildung von Stickoxyd bei hoher Temperatur. Nachr. der kgl. Ges. der Wiss., Göttingen 1904, Heft 4, 2. Im Platinofen entsteht nur Stickoxyd, kein Ozon.

⁴⁾ Die Stifte waren für eine Betriebsspannung von 110 Volt bestimmt. Um das Erlöschen beim Anblasen zu vermeiden, wurden sie mit einem grossen Vorschaltwiderstand an eine 220 Volt-Leitung angelegt.

unter einem Ueberdruck von 0.2—0.4 mm Wassersäule aus einem gewöhnlichen Glasrohr gegen den Stift ausströmte, so färbte sich das feuchte Papier erst nach 4 Minuten und zwar gelb. Es hatte sich also Stickoxyd gebildet. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff bleibt natürlich in diesem Falle jede Färbung aus.

Bei niederen Windgeschwindigkeiten haben wir also dieselben Resultate wie Clement und Rossi erhalten, bei hohen Windgeschwindigkeiten dagegen haben wir das erwartete Ozon nachweisen können, welches Clement¹⁾ in Folge ungenügender Windgeschwindigkeit nicht erhalten hatte.

Es hat uns nunmehr interessirt, annähernd festzustellen, von welcher Windgeschwindigkeit ab statt des Stickoxyds Ozon auftritt.

Tabelle 2.
Einfluss der Ausströmungsgeschwindigkeiten.

Wind- geschwindig- keiten in m/sec.	Färbung des Papiers	Eintritt der Färbung nach Secunden
1	gelb	—
5	»	—
7	bräunlich	—
8	violett	300
17	»	40
40	»	20
90	»	10

In Tabelle 2 finden sich die Ergebnisse zusammengestellt. In der ersten Verticalreihe stehen die aus dem Druckunterschied gegen die Atmosphäre berechneten Ausströmungsgeschwindigkeiten für Luft²⁾. Der glühende Stift befand sich etwa 3 mm vor der Rohröffnung und wurde direct angeblasen. Ob die Windgeschwindigkeiten am Stift annähernd gleich oder erheblich verschieden sind, ist für uns belanglos. Die Tabelle soll zeigen, dass mit zunehmender Windgeschwindigkeit die Stickoxydbildung verschwindet und dass dafür in der Zeiteinheit wachsende Ozonmengen gebildet werden. Bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 7 m pro Secunde liegt der Uebergangspunkt; hier

¹⁾ Clement, Wiedem. Ann. 14, 334 [1904].

²⁾ Die Geschwindigkeiten sind durch Bestimmung der Spaltweite und des Luftquantums pro Minute controllirt und mit der Berechnung übereinstimmend gefunden worden.

färbte sich das feuchte Tetramethylbasenpapier braun, in Folge gleichzeitiger Einwirkung von Stickoxyd und Ozon.

Dass die in der Zeiteinheit gelieferte Ozonmenge mit wachsender Windstärke zunimmt, sieht man aus der dritten Verticalreihe; die Zeit, die bis zum Eintritt der Violettfärbung verstreicht, nimmt mit dem Anwachsen der Ausströmungsgeschwindigkeit von 8 auf 90 m/sec. von 300 auf 10 Secunden ab.

Die Erklärung dieser Erscheinung lässt sich unter dem Gesichtspunkt der Reactionsgeschwindigkeit leicht geben.

Bei geringer Windgeschwindigkeit ist die Erhitzungsdauer der Luft relativ gross, aber auch die Dauer der Abkühlung. Es wird daher nur Stickoxyd gefunden. Bei hoher Windgeschwindigkeit gehen die Erhitzungs- und Abkühlungs-Dauer stark zurück; die Zeit reicht nur zur Ozobildung, und dieses bleibt in Folge schneller Abkühlung erhalten.

Die Geschwindigkeiten, mit denen Clement und Rossi die Luft an den Nernst-Stiften vorbei leiteten, waren geringer als 1 m in der Secunde; deshalb haben sie, wie man aus der Tabelle sieht, nur Stickoxyd erhalten können¹⁾.

VI. Ozonbildung am Lichtbogen.

Bläst man auf einen zwischen zwei Nernst'schen Glühstiften brennenden Lichtbogen Luft, so tritt Ozongeruch auf. Eine Violettfärbung des Tetramethylbasenpapiers haben wir jedoch nicht erhalten, uns auch in dieser Richtung nicht weiter bemüht, weil es überhaupt fraglich ist, ob die Ozonbildung am Lichtbogen thermischer und nicht vielmehr photochemischer Natur ist.

VII. Ergebnisse.

1. Wir haben nunmehr gezeigt, dass das bei Verbrennungs- und Erhitzungs-Vorgängen in gewöhnlicher atmosphärischer Luft bezw. in Sauerstoff entstehende Ozon auch ohne Zuhilfenahme einer plötzlichen Abkühlung durch verflüssigte Gase gewonnen werden kann. Nothwendig ist hierzu nur eine gewisse Windgeschwindigkeit.

2. Bei der Wasserstoffverbrennung in Luft haben wir nebeneinander Ozon, Wasserstoffsperoxyd und Stickoxyd nachgewiesen und an Nernst-Stiften die Beziehungen zwischen Stickoxyd- und Ozon-Bildung aufgeklärt.

¹⁾ Wir haben in ähnlicher Weise wie Clement Luft durch hohle Nernst-Stifte geblasen und mit Sicherheit auch kein Ozon nachweisen können, dagegen erhält man Ozon, wenn man, anstatt Luft auf Nernst-Stifte zu blasen, glühende Nernst-Stifte in Luft rotiren lässt.

Die Bildung des Ozons und daneben des Stickoxyds und Wasserstoffsperoxyds an Neinst-Stiften haben wir zum Gegenstand einer quantitativen Untersuchung gemacht und hoffen, dieselbe dieser Mittheilung, welche mehr den qualitativen Verhältnissen gewidmet ist, bald folgen lassen zu können.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass in der Regulirung der Windgeschwindigkeit die Möglichkeit vorliegt, neben Stickoxyden, speciell also NO_2 , soriel Ozon zu erzeugen, dass beim Einleiten in Wasser oder Schwefelsäure keine salpetrige Säure, sondern nur Salpetersäure entsteht. Bei der Fabrication der Salpetersäure aus Luft ist vielleicht auch schon beobachtet worden, dass das Verhältnis Nitrat zu Nitrit von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Gase durch den Lichtbogen geführt werden.

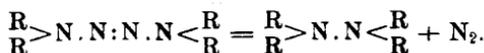
Berlin, im Juli 1906.

411. Hartwig Franzen und F. Zimmermann:
Ueber eine neue Darstellungsweise der quaternären Hydrazine
und deren Eigenschaften.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

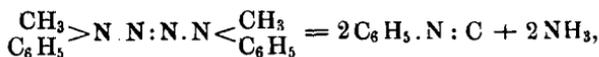
(Eingegangen am 11. Juli 1906.)

Erhitzt man Tetrazone längere Zeit in einem indifferenten Lösungsmittel auf eine ihren Schmelzpunkt übersteigende Temperatur, so geht die Hälfte ihres Stickstoffes als solcher fort und es bilden sich quaternäre Hydrazine,



So entsteht z. B. aus dem Benzylphenylhydrazin das Dibenzylidiphenylhydrazin.

Etwas anders verhält sich das Dimethyldiphenyltetrazon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bei dieser Reaction entsteht in recht guter Ausbeute Phenylisonitril. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung



indem sich aus 1 Mol. Dimethyldiphenyltetrazon 2 Mol. Phenylisonitril und 2 Mol. Ammoniak bilden.

Das Dibenzylidiphenylhydrazin zeigte die merkwürdige Eigenschaft, gegen Säuren ausserordentlich unbeständig zu sein. Es gelang nur, das salzsaure Salz zu fassen. Erhitzt man das Hydrazin längere