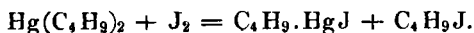


2-Jod-*n*-butan aus Quecksilberdi-*sec.*-butyl.

Eine ätherische Lösung des Quecksilberdi-*sec.*-butyls nimmt zwei Atome Jod unter sofortiger Entfärbung auf, wobei sich ohne Zweifel folgender Vorgang abspielt:



Das Quecksilber-*sec.*-butyljodid krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in prächtigen, weissen Krystallen aus, die aber sehr unbeständig sind und rasch gelb werden. Von einer Analyse habe ich abgesehen.

Dagegen liess sich aus der Reaktionsmasse nach Abtreiben des Aethers durch Erhitzen im Vacuum ohne Schwierigkeit das gebildete Butyljodid abdestilliren, welches durch die Analyse und den Siedepunkt (118–119° bei 743 mm) als secundäres Butyljodid (2-Jodbutan) identificirt wurde.

0.2635 g Sbst.: 0.2479 g CO<sub>2</sub>, 0.1161 g H<sub>2</sub>O. — 0.5063 g Sbst.: 0.6449 g AgJ.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J. Ber. C 26.09, H 4.89, J 69.02.

Gef. » 25.69, » 4.89, » 68.83.

Bei diesen Versuchen, deren Ausdehnung in mehrfacher Richtung in Angriff genommen ist, haben mich nach einander die HHrn. Dr. Emmert und Dr. Wassmuth in dankenswerthester Weise unterstützt.

## 577. Franz Fischer und Hans Marx:

## Ueber die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsperoxyd.

## Erster Theil.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. October 1906.)

## 1. Historisches.

Wenn wir diese hier vorliegende Abhandlung mit einem Rückblick auf die Entwicklung unserer Kenntnisse beginnen, soweit sie sich auf die thermische Bildung von Ozon beziehen, so thun wir dies, weil wir bisher aus äusseren Gründen davon Abstand genommen haben, dagegen das Bedürfniss fühlen, den Arbeiten Anderer, auf denen wir weitergebaut haben, gerecht zu werden.

In einem Vortrage: »Zur Theorie des Ozons,« hat Nernst<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass die Bildung von dissociirtem Sauerstoff und

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 891 [1903].

damit das Entstehen von Ozon auch beim Erhitzen von Luft zu erwarten ist, und er hat aus der elektromotorischen Kraft der Ozon-Sauerstoff-Kette für verschiedene Temperaturen die Ozonconcentrationen berechnet, welche sich bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht mit Sauerstoff einstellen müssen.

Versuche über die Bildung und den Zerfall des Ozons bei hoher Temperatur hat sein Schüler Clement angestellt; die Ergebnisse sind unter dem Titel: »Die Bildung des Ozons bei hohen Temperaturen,« veröffentlicht<sup>1)</sup>. Im theoretischen Theil dieser Arbeit ist aus einander gesetzt, dass das Ozon, weil es ein endothermischer Körper ist, bei höherer Temperatur stabiler werden muss, dass also bei sehr hoher Temperatur der Sauerstoff durch Wärme theilweise in Ozon umgewandelt werden dürfte. Die Ursache dieser Erscheinung wird in dem Einfluss der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht gesehen, d. h. bei steigender Temperatur findet eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Seite hin statt, nach welcher die Reaction unter Wärmeverbrauch verläuft.

In der Literatur fand Clement nun auch in der That viele Angaben über die Entstehung des Ozons aus Sauerstoff bei hohen Temperaturen. Clement hat diese Angaben nachgeprüft, aber als unrichtig befunden; meistens handelte es sich dabei um die Verwechslung mit Stickoxyd bzw. Wasserstoffsuperoxyd<sup>2)</sup>.

Clement hat dann selbst unter viel günstigeren Bedingungen als die früheren Forscher die experimentelle Bestätigung der eingangs aufgestellten Theorie versucht, indem er Sauerstoff an Nernst'schen Glühstiften vorbeistreichen liess, die eine Temperatur von etwa 2200° hatten. Der Nachweis gelang jedoch hierbei nicht und blieb auch aus, als er auf Vorschlag Nernst's den Sauerstoff durch hohle Glühkörper streichen liess mit einer Geschwindigkeit, die 80 cm/sec. erreichte. Nachdem Clement im zweiten Theil seiner Arbeit die enorm hohe Zerfallsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur kennen gelernt hatte, schliesst er seine Arbeit mit den Worten: »Das Ozon zerfällt also praktisch momentan, sodass es nicht überraschen kann, wenn bei höheren Temperaturen etwa gebildetes Ozon beim Abkühlen völlig verschwindet.«

<sup>1)</sup> Clement, Wied. Ann. 14, 334 [1904].

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, dass in unserer früheren Mittheilung (diese Berichte 39, 2563 [1906]) in Anmerkung 3 die Nernst'sche Arbeit nicht etwa als ein derartiger Fall von Verwechslung citirt ist, sondern als Beleg dafür, dass am glühenden Platin unter gewöhnlichen Umständen Stickoxyd, nicht aber, wie frühere Forscher behauptet haben, Ozon entsteht. Wer den Inhalt dieser Arbeit kennt, konnte übrigens über den Zweck unseres Citates nicht im Zweifel gewesen sein.

In seiner Mittheilung: »Zur Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei hohen Temperaturen«, weist Nernst<sup>1)</sup> darauf hin, dass die numerischen Werthe für die Coëfficienten der Zerfallsgeschwindigkeiten von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd sich sehr nahe kommen, sodass eine weitere Verfolgung dieses Parallelismus erwünscht erschiene. Auf Grund der annähernden Gleichheit der Zerfallsgeschwindigkeiten wundert er sich auch nicht darüber, dass er beim Durchleiten von wasserdampfhaltigem Sauerstoff durch glühende Platin- bzw. Iridium-Röhren auch bei relativ rascher Abkühlung seiner Gase kein Wasserstoffsuperoxyd nachweisen konnte, denn unter analogen Verhältnissen hatte Clement auch kein Ozon bekommen.

Nur bei überaus rascher Abkühlung, z. B. auf dem von Moritz Traube<sup>2)</sup> beschriebenen Wege, war es vor zwanzig Jahren gelungen, das bei hoher Temperatur gebildete Wasserstoffsuperoxyd dem Nachweis zugänglich zu machen. Traube hatte damals eine Wasserstoffflamme auf eine Wasserfläche gerichtet und dann in dem Wasser Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen. Dass der Verbrennungsvorgang hierbei keine Rolle spielt, zeigt Nernst in der obenerwähnten Arbeit durch zwei neue Bildungsformen. Ein dünner Wasserstrahl, der auf einen elektrolytischen Glühstift gespritzt wird belädt sich mit Wasserstoffsuperoxyd, und ebenso kann man Wasserstoffsuperoxyd nachweisen in Wasser, durch welches man einige Zeit elektrische Funken hat schlagen lassen.

Mit dem Vorstehenden dürften wir den Stand der Angelegenheit zu jener Zeit präcisirt haben, als die Untersuchungen begannen, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Braehmer<sup>3)</sup> unter dem Titel: »Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation,« veröffentlicht hat.

Hierbei wurde gezeigt, dass die schon so lange gesuchte Darstellung von Ozon durch Erhitzen und plötzliches Abkühlen von Sauerstoff gelingt, wenn man sich zur plötzlichen Abkühlung flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs bedient. Der Nachweis wurde erbracht bei reinen Erhitzungs- und bei Verbrennungs-Vorgängen. Es wurde der Einwand entkräftet, als ob die Gegenwart des Stickstoffs dabei eine Rolle spiele und als ob es sich nicht um einen thermischen, sondern um einen photochemischen Vorgang handelt. Schliesslich wurden sogar einprocentige Ozon-Sauerstoff-Lösungen aus reinem, flüssigem Sauerstoff gewonnen, während zu Beginn der Arbeit noch nicht einmal ein sicherer qualitativer Nachweis für die thermische Bildung von

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 713 [1905].

<sup>2)</sup> M. Traube, diese Berichte 18, 1890 [1885].

<sup>3)</sup> Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte 39, 940 [1906].

Ozon existierte. Was das Entstehen von Stickoxyden und das Ausbleiben von Wasserstoffsperoxyd bei den in Betracht kommenden Experimenten angeht, so wurde eine befriedigende Erklärung gefunden, zu der keinerlei Hypothesen benutzt, sondern zu deren Stütze lediglich Erhitzungs- und Abkühlungs-Dauer und die für Stickoxyd und Ozon so enorm verschiedenen Bildungs- und Zerfalls-Geschwindigkeiten, also experimentell festgestellte Thatsachen, herangezogen wurden. Auch des Einflusses der Temperatur auf die Gleichgewichtslage und auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde gedacht.

Durch die Erfolge dieser Arbeit ermutigt, haben wir uns den Clement'schen Untersuchungen zugewandt und sie einer Nachprüfung unterzogen. Die Richtigkeit der Clement'schen Angaben können wir nur bestätigen. Da es uns aber vor allem um die Gewinnung des Ozons zu thun war, haben wir unter günstigeren Arbeitsbedingungen und unterstützt durch die selbstgewonnenen Erfahrungen, von neuem Versuche angestellt und deren Ergebnisse unter dem Titel: »Die thermische Bildung von Ozon in bewegten Gasen,« veröffentlicht<sup>1)</sup>.

## 2. Der Uebergangspunkt.

Es wurde gezeigt, dass nicht nur bei plötzlicher Abkühlung durch flüssige Luft, sondern auch in bewegter, gasförmiger Luft die Thatsache leicht zu erkennen ist, dass das Auftreten von Ozon an Stelle von Stickoxyd lediglich eine Geschwindigkeitsfrage ist. Wir haben gefunden, dass bei kurzer Erhitzungs- und kurzer Abkühlungs-Dauer Ozon, bei langer Erhitzungs- und langer Abkühlungs-Dauer Stickoxyd und bei langer Erhitzungs- und kurzer Abkühlungs-Dauer ein Gemisch beider entsteht. Wir dürfen wohl annehmen, dass wir diese Auffassung experimentell genügend begründet haben.

Wir haben eine Tabelle gegeben, aus der die Abhängigkeit der Producte der Lufterhitzung von der Geschwindigkeit der aus einer spaltartigen Düse auf einem glühenden Nernst-Stift ausströmenden Luft zu erkennen ist. Bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 7 m/sec. lag der Uebergangspunkt; bei geringeren Geschwindigkeiten bildete sich vorwiegend Stickoxyd, bei höheren Ozon.

Wir hatten damals comprimirt Luft aus Bomben verwendet, ohne dieselbe besonders zu reinigen bezw. zu trocknen, da es sich damals vorwiegend um eine Orientirung handelte.

Wir haben nunmehr diese Versuche in exacter Weise wiederholt und zunächst die Luft einer gründlichen Reinigung unterzogen.

Zimmerluft wurde mit Hilfe eines kleinen, durch einen Heissluftmotor angetriebenen Luftcompressors angesaugt und durch ein System von Absorptionsgefäßen hindurchgedrückt.

<sup>1)</sup> Franz Fischer und Hans Marx, diese Berichte 39, 2257 [1906].

Völlige Trocknung. Die Luft passierte nach dem Verlassen des Compressors zuerst ein mit Watte gefülltes Glasrohr<sup>1)</sup>, dann einen Thurm mit Natronkalk zur Entfernung der Kohlensäure, hierauf eine Flasche und zwei Thürme mit concentrirter Schwefelsäure und schliesslich zwei Thürme mit Phosphor-pentoxyd. Wir liessen nun in dem durch Fig. 1 veranschaulichten Apparat derart getrocknete Luft auf einen normal belasteten Nernst-Stift (0.5 Amp.) auf-treffen. Der Stift befand sich 1 mm vor einer spaltartigen, 10 mm langen und 1 mm breiten Oeffnung.

Vor das untere Ende des wassergekühlten Glasrohres, in welchem der Stift brannte, wurde mit »Tetramethylbasenlösung«<sup>2)</sup> befeuchtetes Filtrirpapier gebracht und durch eine Tropfvorrichtung dauernd feucht gehalten. Der Druckunterschied der Luft hinter

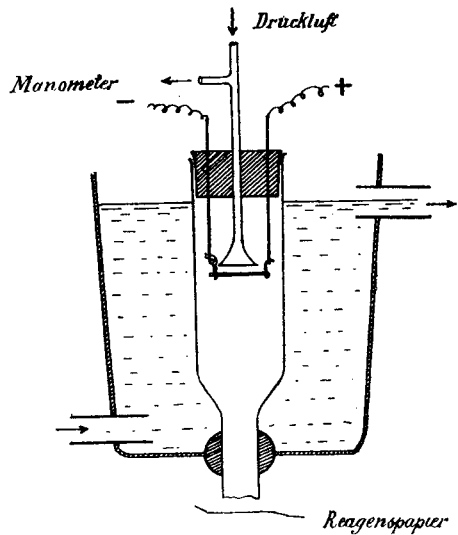


Fig. 1.

der Ausströmungsöffnung gegen die Atmosphäre wurde mit einem empfindlichen, mit Wasser gefüllten Manometer gemessen, dessen Schenkel so geneigt waren, dass das Manometer die 20-fache Empfindlichkeit hatte, wie bei der verticalen Stellung.

Das Anblasen des Stiftes mit verschiedenen Ausströmungsdrucken, d. i. Windgeschwindigkeiten, lieferte uns den Inhalt der Tabelle 1.

Tabelle 1.

p in mm Wasser	m pro Sec.	Farbe	Zeit in Sec.
0.55	2.8	gelb	150
0.9	3.6	»	100
1.0	3.9	»	80
1.2	4.2	»	60
1.8	5.2	braun	—
2.0	5.5	violett	17
2.6	6.2	»	10

Tabelle 2.

p in mm Wasser	m pro Sec.	Farbe	Zeit in Sec.
1.1	4.1	gelb	—
1.8	5.2	»	—
2.55	6.1	gelbbraun	—
3.1	6.8	»	—
3.5	7.3	violett	300
5.2	8.8	»	60

<sup>1)</sup> Gelegentlich haben wir an dieser Stelle auch noch eine Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung eingeschaltet, ohne indessen andere Ergebnisse zu erhalten.

<sup>2)</sup> vgl. diese Berichte 39, 2555 [1906].

Bei geringen Windgeschwindigkeiten zeigte die Gelbfärbung des Tetramethylbasenpapiers die Bildung von Stickoxyd an. Bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 5.2 m/sec. färbte sich das Reagenspapier braun, es tritt also ein Gemisch von Stickoxyd und Ozon auf.

Oberhalb 5.5 m/sec. erhält man reine Violettfärbung, d. h. vorwiegend Ozon. Die Zeit bis zum Eintritt der Färbung wird mit zunehmender Windgeschwindigkeit immer kürzer; sie beträgt bei 6.2 m/sec. nur noch 10 Sekunden.

Feuchte Luft. Früher<sup>1)</sup> hatten wir den Uebergang von der Stickoxyd- zur Ozon-Reaction bei etwa 7 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit gefunden, jetzt bei der völlig getrockneten Luft liegt er bei 5.2 m/sec. Um zu sehen, ob der Unterschied an dem damaligen Feuchtigkeitsgehalt der Luft liegt, haben wir die durch Watte filtrirte Luft, anstatt sie zu trocknen, durch Wasser von 19.5<sup>0</sup> gedrückt und so für diese Temperatur mit Wasserdampf gesättigt. Es ist thatsächlich eine Aenderung gegenüber dem Verhalten der trocknen Luft zu bemerken, wie man aus Tabelle 2 ersieht. Hier liegt der Uebergangspunkt wieder wie ehemals in der Nähe von 7 m/sec. und ist weniger scharf zu erkennen als bei trockner Luft. Vergleicht man Tabelle 1 und Tabelle 2, so bemerkt man, dass die Violettfärbung bei trockner Luft sehr viel schneller auftritt, als bei feuchter Luft, was darauf hindeutet, dass die Ausbeute an Ozon bei trockner Luft grösser sein dürfte, als bei feuchter — eine Vermuthung, die wir später bestätigt gefunden haben.

### 3. Das Ozongebiet.

Die Betrachtung der beiden Tabellen und unsere Erfahrungen über das Verhalten des Tetramethylbasenpapiers liessen uns nicht im Zweifel darüber, dass auch oberhalb des sogenannten Uebergangspunktes dem Ozon immer noch Stickoxyde beigemischt waren, wenn man auch annehmen durfte, dass ihre auf das Ozon bezogene Menge mit steigender Windgeschwindigkeit gegen Null convergirte. Da wir im Folgenden die Abhängigkeit der thermischen Ozonbildung von den verschiedensten Verhältnissen kennen lernen wollen, war es für uns wünschenswerth, diese Einflüsse bei Abwesenheit von Stickoxyd zu studiren.

Wir haben festgestellt, dass wenn mit Ausströmungsdrucken gearbeitet wird, die über 5 mm Quecksilber liegen, d. h. wenn Windgeschwindigkeiten angewendet werden, die grösser sind als 31 m/sec.,

<sup>1)</sup> Franz Fischer und Hans Marx, l. c.

dass dann nur noch Ozon und garkein Stickoxyd mehr nachgewiesen werden kann<sup>1)</sup>.

Den Nachweis haben wir in der Weise geführt, dass wir die ozonhaltige Luft, die wir bei diesen hohen Auströmungsgeschwindigkeiten erhalten hatten, etwa 20 Minuten durch destillirtes Wasser gehen liessen, das sich in einem Zehnkugelrohr befand. In keinem Falle war es möglich, das Auftreten von Säure bezw. eines Oxydationsmittels festzustellen; Lackmuspapier wurde nicht verändert und auf Zusatz von Jodkalium und Stärkelösung trat keine Bläuung auf, wenn vorher für Entfernung des Ozons durch kurzes Durchleiten von Luft gesorgt war. Dasselbe war der Fall, wenn trockne oder wenn feuchte Luft auf den Stift geblasen wurde; Gegenwart von Feuchtigkeit scheint demnach die Stickoxydbildung nicht wesentlich zu fördern<sup>2)</sup>. Wenn Stickoxyd aufgetreten wäre, hätten wir es auf diesem Wege unbedingt finden müssen.

Zum Ueberfluss haben wir die ozonhaltigen Gase auch noch durch flüssige Luft geleitet. Die Luft wurde schliesslich durch ein Faltenfilter gegossen. Im absiedenden Filtrat befand sich das Ozon, welches wir in der bereits vielfach erwähnten Weise nachwiesen, auf dem Filter wurde keine Spur von Stickoxyd gefunden.

Wenn also bei Ausströmungsgeschwindigkeiten von 7 m/sec. der Uebergangspunkt von der Stickoxyd- zur Ozon- Reaction liegt, so darf man nun noch hinzufügen, dass oberhalb 30 m/sec. dem Ozon keine nachweisbaren Mengen von Stickoxyd mehr beigemischt sind.

Uncontrollirbare Störungen konnten nun noch auftreten, wenn die auf den Stift geblasene Luft Substanzen enthielt, welche durch Ozon oxydirbar waren. Wir hätten dann natürlich stets zu wenig Ozon gefunden.

Wir haben deshalb die Luft das eine Mal mit Kaliumpermanganat, das zweite Mal nur mit Wasser, das dritte Mal garnicht gewaschen und dann in allen Fällen getrocknet. Die Ozonmenge war immer die gleiche, das Vorschalten von Permanganat also überflüssig. Geringere Mengen Ozon erhielten wir, wenn wir feuchte Luft auf den Stift bliesen; aber auch hier war es gleichgültig, ob die Luft vorher mit Permanganat gewaschen war oder nicht.

---

<sup>1)</sup> In Uebereinstimmung hiermit fand der Eine von uns in Gemeinschaft mit Braehmer, dass bei der kurzen Erhitzungs- und kurzen Abkühlungs-Dauer an in flüssiger Luft glühenden Nernst-Stiften ebenfalls nur Ozon und kein Stickoxyd erhalten wird. (Franz Fischer und Fritz Braehmer, loc. cit.)

<sup>2)</sup> Vergl. Jellinek, Zeitschr. für anorg. Chem. 49, 249 [1906]. Dort wurde festgestellt, dass Wasserdampf keinen merklichen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds ausübt.

Beim Aufblasen feuchter Luft auf den Stift entsteht Wasserstoffsuperoxyd neben und an Stelle des Ozons und ruft Nachbläuung in der Jodkaliumlösung hervor.

Das Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nämlich im Condenswasser an der kalten Glaswand mit Leichtigkeit durch Titansäure nachweisen. Man hat dafür zu sorgen, dass der Wasserdampf und das Wasserstoffsuperoxyd vor dem Eintreten der ozonhaltigen Gase in die Jodkaliumlösung condensirt werden.

Nach diesen Vorversuchen konnten wir daran denken, die verschiedensten Einflüsse auf die thermische Bildung des Ozons zu prüfen.

Wir wollen hier nicht versäumen, der Untersuchungen von Warburg und Leithäuser<sup>1)</sup> zu gedenken, obwohl es sich dort um die Wirkung der sogenannten stillen elektrischen Entladung und bei uns um thermische Effecte handelt. Wenn wir also auch nicht direct vergleichen können, so erscheint es doch angebracht, den auffallenden Parallelismus zu beachten, der sich bei der Bildung des Ozons auf so verschiedenem Wege zeigt, andererseits auch dürfte es nicht zwecklos sein, gelegentlich Gegensätze hervorzuheben.

So haben wir oben erwähnt, dass bei unseren Versuchen nach Titration des ausgeschiedenen Jods auch beim Weglassen der Permanganatflasche keine Nachbläuung der mit Stärke versetzten Absorptionsflüssigkeit eintritt. Im Gegensatz hierzu haben Warburg und Leithäuser bei ihren Versuchen mit stiller Entladung beobachtet, dass Luft, die vor der Trocknung nicht durch Permanganat gewaschen war, Nachbläuung hervorruft. Dort wird also durch Einschaltung der Permanganatflasche eine besondere Wirkung erzielt (§ 39, 3).

Ein Parallelismus besteht zwischen den beiderseitigen Ergebnissen in anderer Hinsicht. Bei Warburg und Leithäuser und bei uns wird die Ausbeute an Ozon ganz erheblich herabgesetzt, sobald die Luft feucht ist, wenn auch der Einfluss der Feuchtigkeit bei uns weitaus grösser ist. Und in dem Maasse, wie die Ozonausbeute zurückgeht, nimmt die Nachbläuung in der Absorptionsflüssigkeit zu. Vergl. l. c. § 51, III und § 52 bis § 58. In unserem Falle haben wir direct nachgewiesen, dass bei Verwendung feuchter Luft Wasserstoffsuperoxyd entsteht und die Nachbläuung hervorruft; vielleicht bildet sich Wassersuperoxyd auch bei der stillen elektrischen Entladung.

#### 4. Versuchsanordnung.

Die Art, auf welche wir die Luft durch unsere Trockenvorrichtung pressten, haben wir bereits beschrieben, ebenso die Vorrichtungen für vollkommene Trocknung. Das Waschen der Luft mit Kaliumpermanganat haben wir bei den Versuchen unterlassen, einmal, weil es von keinem Einfluss war, dann aber, weil dadurch die Luft nur unnöthiger Weise angefeuchtet und unser Trockenmittel schneller verbraucht wurde. Die verwendete Apparatur zeigt die Figur 2 auf S. 3639.

<sup>1)</sup> Warburg und Leithäuser, *Drud. Ann.* **20**, 735 [1906].



Von der Trockenvorrichtung aus gelangte die Luft zu der spaltartigen Ausströmungsöffnung, blies von hier auf den Stift, der sich ca. 2 mm davor befand, und strömte dann durch das lange Kühlrohr, das von Leitungswasser umspült war. Ein angeschliffenes Zehnkugelrohr, das mit Jodkaliumlösung beschickt wurde, diente zur Absorption des Ozons. Es wurde zu einer genau

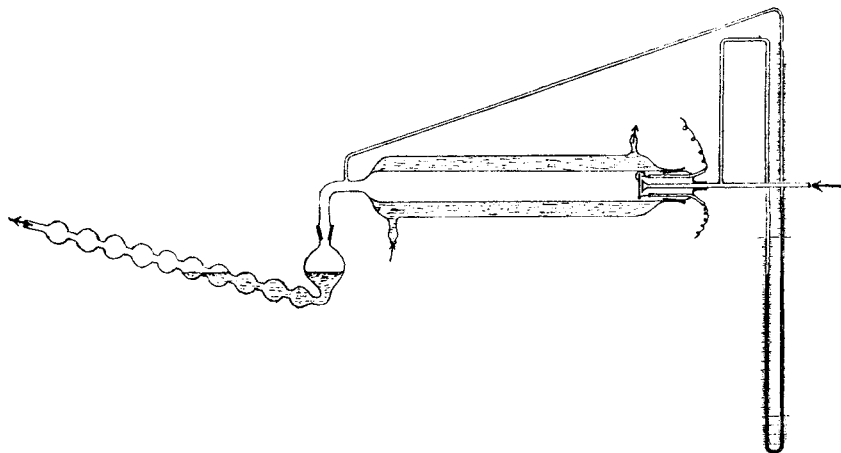


Fig. 2.

bestimmten Zeit angesetzt und ebenso wieder abgenommen. Die während der Zeit durchstreichende Gasmenge war vorher durch Wasserverdrängung ermittelt worden, die Titration des ausgeschiedenen Jods ergab den Ozongehalt. Stickoxyd war ja keines vorhanden, und bei Verwendung feuchter Luft blieb das entstehende Wasserstoffsperoxyd in dem langen Kühlrohr.

Der Ausströmungsdruck der Luft aus dem Spalt wurde manometrisch gemessen als Druckunterschied zwischen der ausgeströmten und noch nicht ausgeströmten Luft. Die Einschaltung des Manometers ist aus der Figur zu ersehen. Wir verwendeten stets zwei derartige Manometer, das eine war mit Oel, das andere mit Quecksilber gefüllt.

Eine besondere Beschreibung verdient der die Blaseöffnung und den Nernst-Stift tragende, eingeschliffene Glasstopfen, der in Fig. 3 auf S. 3640 wiedergegeben ist. Durch den hohlen Glasstopfen führten drei Röhren, die mittlere war eine Messingröhre mit aufschraubbarer Blaseöffnung und Platinspalt, die beiden seitlichen waren Glasröhren und enthielten die Stromzuführung, die in Form eines stärkeren Platindrahtes austrat. Der Nernst-Stift, der sich genau vor dem Platinspalt befand, war auf der einen Seite starr mit dem Platindraht verbunden; das andere Ende führte durch eine Glasöse; auf dieser Seite war eine flexible Verbindung mit der Stromzuführung hergestellt. Wir hatten drei verschiedene Blaseöffnungen mit Platinspalt uns herstellen lassen. Der Spalt 1 hatte eine Breite von 0.1 mm bei einer Länge von 10 mm, der Spalt 2 war ebenso lang, aber 0.5 mm breit. Der Spalt 3 war ein Doppelspalt und bestand aus 2 parallelen Spalten, von je 0.1 mm Breite und 10 mm Länge.

Der Abstand der beiden Spalte betrug 0.7 mm und war so bemessen, dass die austretende Luft die beiden Seiten des Stiftes abfegte, während die aus Spalt 1 und 2 austretende Luft den Stift auf den Rücken traf.

Bei den Versuchen wurden die Stromstärke und die Klemmenspannung des Stiftes durch ein Präcisionsinstrument gemessen; wir benutzten 220 Volt,

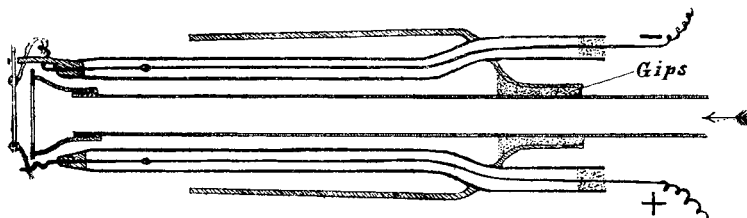


Fig. 3.

einen grossen Vorschaltwiderstand und Stifte<sup>1)</sup> für 110 Volt und 0.5 Amp. Normalbelastung. Diese Stifte hatten sich zu unseren Versuchen als am geeignetsten erwiesen, und es ist uns schliesslich gelungen, auch nach der gelegentlich eintretenden Zerstörung der Stifte stets wieder die gleichen Versuchsbedingungen herzustellen.

### 5. Einfluss der Trocknung.

Zum Anblasen des Stiftes wurde der Spalt No. 3, der sogenannte Doppelspalt, benutzt. Wir haben durch Durchleiten der Luft durch verschiedene Trockenmittel und durch Wasser von verschiedener Temperatur der Luft ganz bestimmte Feuchtigkeitsgehalte ertheilt.

Um mit Phosphorperoxyd zu trocknen, wurde die Luft in Versuch 1 der Tabelle 3<sup>2)</sup> erst durch concentrirte Schwefelsäure vorgetrocknet. Bei Versuch 2 wurde die Luft nur mit conc. Schwefelsäure getrocknet, bei Versuch 3 mit 48-proc. Schwefelsäure. Bei den Versuchen 4, 5 und 6 sättigten wir die Luft in Wasser von 11.3°, 36° und 60° mit Wasserdampf. Die Reihe 3 der Tabelle enthält die zugehörigen Tensionen des Wasserdampfes, Reihe 4 die zur Titration des durch Ozon ausgeschiedenen Jods verbrauchten Mengen  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Diese Zahlen gelten alle für 10 L Luft; in Wirklichkeit haben wir immer sehr viel grössere Mengen Luft durch die Jodkaliumlösung gehen lassen, damit soviel Jod ausgeschieden wurde, dass eine genaue Titration möglich war. Wir haben uns natürlich auch vergewissert, dass ein gleiches Quantum ozonfreier Luft aus der neutralen 3-proc. Jodkaliumlösung, wie wir sie stets verwendeten, kein Jod ausschied.

<sup>1)</sup> Auch hier hat uns die Nernst-Lampenfabrik der Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. F. Glaser die Stifte zur Verfügung gestellt, wofür wir nicht unterlassen wollen, unseren Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> Alle Angaben dieser Arbeit sind Mittelwerthe aus mindestens 3 nahe übereinstimmenden Zahlen.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7
Versuchs- Nummer		Tension des Wasser- dampfes in mm Hg	O <sub>3</sub> -Titer	Gew.-pCt. Ozon auf Luft bezogen	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Titer	Summe der beiden Titer
1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1.12	0.0219	—	1.12
2	conc. Schwefels.	0.0021 <sup>1)</sup>	0.90	0.0176	—	0.90
3	48-proc. Schwefels.	5.0	0.105	0.00205	—	0.105
4	Wasser 11.3 <sup>0</sup>	10.006	0.070	0.00136	0.011	0.081
5	» 36 <sup>0</sup>	44.16	0.054	0.00105	0.031	0.085
6	» 60 <sup>0</sup>	149.2	0.039	0.00076	0.074	0.113

Constante: Doppelspalt: Abstand des Spaltes vom Stift 2 mm. Ausströmungsdruck 10 mm Hg = 44 m/sec. Luftvol. = 10 L bei 15<sup>0</sup> und 760 mm,  $i = 0.39$ ;  $e = 131.5$  beim Abblasen des zuerst normal mit 0.5 Amp. brennenden Stiftes.

Die Reihe 5 enthält die Gewichtsprocente Ozon in Luft. Diese Zahlen, mit 4.34 multiplicirt, ergeben die Concentration des Ozons, bezogen auf den Sauerstoffgehalt der Luft.

Wie aus Reihe 6 ersichtlich ist, tritt bei höheren Feuchtigkeitsgehalten Wasserstoffsuperoxyd auf. Wir haben eingangs erwähnt, dass Nernst<sup>2)</sup> beim Durchleiten von wasserstoffhaltigem Sauerstoff durch glühende Platin- und Iridium-Röhren kein Wasserstoffsuperoxyd erhielt, ebenso wie Clement unter ähnlichen Versuchsbedingungen das Ausbleiben von Ozon nachwies.

Dieselben Verbesserungen in der Arbeitsweise, die uns bei trockner Luft die Gewinnung des Ozons ermöglicht hatten, gestatteten uns jetzt, aus feuchter, vorübergehend hocherhitzter Luft das Wasserstoffsuperoxyd abzuschneiden.

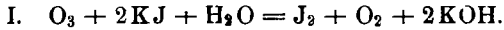
Das entstandene Wasserstoffsuperoxyd schlug sich mit dem Wasserdampf zusammen in unserem langen Kühlrohr nieder und zwar quantitativ. Wir haben uns überzeugt, dass in das zur Ozonbestimmung dienende Zehnkugelrohr kein Wasserstoffsuperoxyd übergeht, indem wir dasselbe mit Wasser füllten und mit Titansäure auf Wasserstoffsuperoxyd prüften.

Die Bestimmung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander war demnach relativ einfach; das Wasserstoffsuperoxyd erhielten wir aus dem langen Kühlrohr und titrirten es mit  $\frac{1}{10}$ -Permanganat, das Ozon schied im Zehnkugelrohr aus 3-proc. Jodkaliumlösung Jod ab, wurde also durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat bekannt. Der

<sup>1)</sup> Morley, Sill. Journ. [3] 30, 140 [1885].

<sup>2)</sup> Nernst, Zeitschr. für Electrochem. 11, 711 [1905].

Umstand, dass die mit Thiosulfat titrirten Lösungen niemals nachbläuen, ist ein Beweis dafür, dass kein Wasserstoffsperoxyd mit übergegangen ist. Die Nachbläuung rührt bekanntlich daher, dass die Reaction I schnell, die Reaction II dagegen ohne Anwesenheit besonderer Katalysatoren so langsam verläuft, dass sie noch nicht ganz beendet ist, wenn man das durch Ozon ausgeschiedene Jod schon titirt hat.



Reihe 7 der Tabelle 3 giebt die Summe von Ozon- und Wasserstoffsperoxyd-Titer an, die in Folge der Aequivalenz der zur Titration verwendeten Lösungen direct addirt werden konnten und so die Summedes activen Sauerstoffs darstellen.

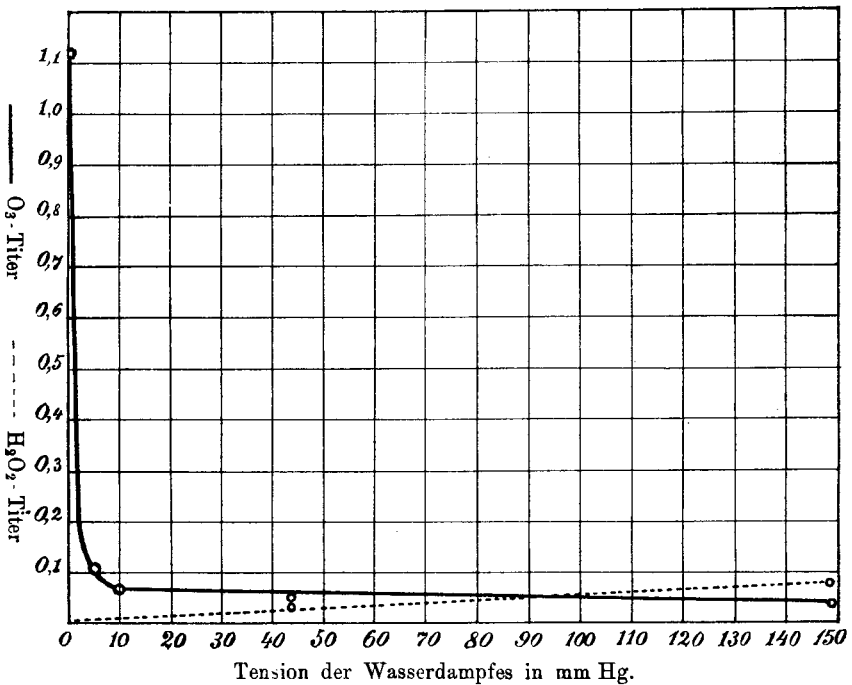
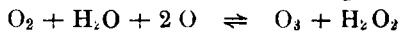


Fig. 4.

Gehen wir nun zur Besprechung der Versuchsergebnisse über. Zunächst constatirt man einen ausserordentlich grossen Einfluss des Wassergehaltes der Luft auf die Ausbeute an Ozon. Schon wenn man die Phosphorsäureanhydrid-Trocknung mit der durch concentrirte Schwefelsäure vertauscht, geht die Ozonausbeute zurück. Fig. 4 lässt dies deutlich ersehen. Sie zeigt die Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Tension des Wasserdampfes. Die Ozonausbeute stürzt mit

steigendem Wasserdampfgehalt steil ab, um dann, wenn die Tension 10 mm erreicht hat, langsam weiter zu fallen. Bei der gleichen Tension gelang es uns zum ersten Mal, das Wasserstoffsuperoxyd quantitativ zu ermitteln. Sobald also bestimmbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd aufgetreten sind, nimmt die Ozonmenge nur noch langsam ab.

Die gestrichelte Curve zeigt das Ansteigen des Wasserstoffsuperoxydgehaltes mit der Tension des Wasserdampfes. Dieses Ansteigen entspricht annähernd dem Abfall der Ozonconcentration, wie man auch aus der Addition des Ozon- und Wasserstoffsuperoxyd-Titers sieht. Das Wasserstoffsuperoxyd entsteht gewissermaassen einfach auf Kosten des Ozons, indem sich in der Gleichung:



mit zunehmendem Wasserdampfgehalt die Concentration des Wasserstoffsuperoxyds auf Kosten des Ozons vermehrt.

Der anfängliche Absturz dürfte auf einen katalytisch wirkenden, zerstörenden Einfluss der ersten Spuren von Wasser zurückzuführen sein, ähnlich dem störenden Einfluss der Stickoxyde, auf den Warburg<sup>1)</sup> bei der Ozonbildung durch Spitzenentladung in jüngster Zeit aufmerksam gemacht hat. Hr. Warburg hat auch den Einen von uns brieflich auf diese Analogie hingewiesen.

Die ersten Spuren von Wasser in der Luft setzen also durch katalytische Einwirkung die Ozonausbeute herab. Weitere Wassermengen vermehren dann langsam die Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten des Ozons.

Die grösste Ozonconcentration, die wir erreicht haben, beträgt  $\frac{2.2}{100}$  Gew.-pCt. Ozon, bezogen auf Luft, und annähernd  $\frac{1}{10}$  pCt., bezogen auf den Sauerstoffgehalt der Luft. Diese Concentrationen sind ohne allen Zweifel noch viel geringer als diejenigen, die dem Gleichgewicht bei 2000° entsprechen; denn erstens kommt garnicht alle aufgeblasene Luft mit dem Stift in Berührung, es wird also die thermisch ozonisirte Luft durch nicht ozonisirte Luft verdünnt, und zweitens ist es wahrscheinlich, dass wir auch nur einen Theil der bei hoher Temperatur erzeugten Ozonmenge durch rasche Abkühlung der Zerstörung entzogen haben. Kleiner als die erhaltenen Concentrationen kann die Gleichgewichtskonzentration bei 2000°, der Temperatur des Stiftes, nicht sein.

Von dem Einen von uns wurde in Gemeinschaft mit Braehmer<sup>2)</sup> gefunden, dass beim Glühen von Nernst-Stiften in flüssigem Sauer-

<sup>1)</sup> Warburg, *Drud. Ann.* **20**, 749, Zusammenfassung No. 4 [1906].

<sup>2)</sup> Franz Fischer und Fritz Braehmer, *l. c.* S. 962.

stoff ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch mit mindestens 1 Gew.-pCt. Ozon erhalten wird. Es wurde aus dem Verlauf der Curve, welche die Zunahme der Ozonconcentration mit der Zeit darstellte, entnommen, dass die Concentration 2, vielleicht auch 1.5 Gew.-pCt. nicht mehr übersteigen würde. Es wurde aber auch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass es sich möglicher Weise hier um ein Anreicherungsverfahren handelt. Die Entscheidung hierüber beabsichtigen wir demnächst herbeizuführen.

#### 6. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Ozon- ausbeute.

Aus dem vorhergehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass die höchste Ozonausbeute erreicht wird bei höchster Trockenheit der Luft. Wir haben deshalb die Versuche, welche die Abhängigkeit der Ozon- ausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft, d. i. der Ab- kühlungsgeschwindigkeit, zeigen sollen, bei Trocknung durch Phosphor- säureanhydrid durchgeführt.

Zum Anblasen des Stiftes wurde der Spalt 1 benutzt; im übrigen war die Anordnung dieselbe wie bisher. Die Stromstärke betrug vor dem An- blasen des Stiftes 0.5 Amp. Beim Anblasen des Stiftes sinkt sie, da der Stift sich etwas abkühlt und sein Widerstand zunimmt. Wir haben absichtlich nicht nachreguliert.

Tabelle 4.

1 Versuchs- nummer	2 p mm Hg	3 v in m/sec.	4 Zeit in Sec.	5 i	6 e	7 O <sub>3</sub> -Titer	8 mg O <sub>3</sub>	9 Gew.-pCt. Ozon berechnet auf		11 g O <sub>3</sub> pro Kilowatt- stunde
								Luft	Sauerstoff	
1	5	30	340	0.44	115	0.58	1.39	0.011	0.049	0.29
2	10	44	195	0.42	121	0.97	2.33	0.019	0.082	0.85
3	15	57	160	0.41	123	1.08	2.59	0.021	0.091	1.15
4	20	63	128	0.39	128	0.95	2.28	0.019	0.080	1.28
5	30	76	100	0.36	133	0.61	1.46	0.012	0.052	1.09

Constante: Spalt No. 1; Abstand des Spaltes vom Stift 2 mm. Trocknung durch Phosphorsäureanhydrid. Luftvolumen = 10 L bei 15° und 760 mm.

Werthe für i und e beim Anblasen.

Tabelle 4 enthält 5 Versuche. In der zweiten Reihe sind die Ueber- drucke der Luft in mm Quecksilber angegeben, in Reihe 3 die hieraus be- rechneten Ausströmungsgeschwindigkeiten in m/sec., beginnend mit 30 m/sec.; oberhalb dieser Geschwindigkeit wird, wie wir gezeigt haben, kein Stickoxyd mehr gebildet.

Reihe 4 enthält die Zeitdauer des Versuchs für gleiche Luftvolumina, Reihe 5 die durch das Anblasen zurückgegangene Stromstärke und Reihe 6 den Spannungsverbrauch des Stiftes.

Reihe 7 giebt den Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat an, der zur Titration des durch Ozon ausgeschiedenen Jods für 10 L Luft benöthigt wurde.

Reihe 8 giebt die mg Ozon in 10 L Luft, Reihe 9 die Gew.-pCt. Ozon, bezogen auf Luft, und Reihe 10 bezogen auf den Sauerstoffgehalt der Luft. Reihe 11 schliesslich enthält die Gramme Ozon, die pro Kilowattstunde im Stift umgesetzter elektrischer Energie erhalten wurden.

Bei 15 mm Ueberdruck (Versuch 3) liegt das Maximum der Ozonconcentration mit 0.0211 pCt. des Luftgewichtes und 0.0913 pCt. des Sauerstoffgewichtes.

Die beste Energieausbeute liegt bei höherem Ausströmungsdruck (20 mm Hg) mit 1.28 g Ozon pro Kilowattstunde.

Das Concentrationsmaximum ist wohl in der Weise zu erklären, dass zunächst mit steigender Windgeschwindigkeit die Conservirung des bei hoher Temperatur gebildeten Ozons besser wird, man nähert sich etwas der Gleichgewichtconcentration.

Nachher aber, bei noch höherer Windgeschwindigkeit, überwiegt die Verdünnung durch nicht erhitze Luft und gleichzeitig sinkt in Folge des stärkeren Anblasens die Stifttemperatur und damit die Gleichgewichtconcentration.

Das Maximum der Energieausbeute steigt etwas länger, weil es nicht durch die verstärkte Verdünnung, sondern nur durch das Abfallen der Stifttemperatur und den erhöhten Spannungsverbrauch herabgedrückt wird.

Sowohl das Concentrationsmaximum, wie das Maximum der Energieausbeute wäre nicht so schnell abgefallen, wenn wir die Stromstärke im Stift constant gehalten hätten. Aber damit hätten wir trotzdem keine Temperaturconstanz erreicht, weil der Stift auf der angeblasenen Seite immer stärker abgekühlt und auf der entgegengesetzten Seite bei dem Constanthalten der Stromstärke immer stärker überlastet worden wäre, da der Strom hauptsächlich die heissesten Stellen durchfliesst.

### Zusammenfassung.

Wir halten die Untersuchungen über dieses Gebiet noch nicht für abgeschlossen, sondern werden in Kürze noch über den Einfluss der Stifttemperatur auf die Ausbeute an Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, über den Einfluss der Spaltform und den Einfluss der Temperatur der aufgeblasenen Luft berichten. Auch werden wir unsere Ergebnisse mittheilen, die wir bei Verwendung von Sauerstoff an Stelle von atmosphärischer Luft erzielt haben.

Trotzdem wollen wir hier die Befunde des vorliegenden ersten Theiles kurz zusammenfassen.

1. Der Uebergangspunkt, oberhalb dessen vorwiegend Ozon entsteht, liegt bei trockner Luft bei ca. 5 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit, bei feuchter Luft etwas höher, bei 7 m/sec.

2. Oberhalb 30 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit ist weder bei trockner, noch bei feuchter Luft Stickoxyd nachzuweisen: es entsteht nur noch Ozon.

3. Das durch Verwendung feuchter Luft an Stelle des Ozons entstehende Wasserstoffsuperoxyd lässt sich durch Condensation leicht von diesem trennen und bestimmen.

4. Bei zunehmendem Wasserdampfgehalt bewirken die ersten Spuren Wasserdampf vermuthlich katalytisch einen steilen Abfall der Ozonconcentration. Bei weiterer Erhöhung des Wasserdampfgehaltes nimmt die Ozonconcentration nur noch langsam ab.

5. An Stelle des verschwindenden Ozons tritt Wasserstoffsuperoxyd auf, derart, dass die Summe des activen Sauerstoffs annähernd constant bleibt.

6. Der Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die Ozonconcentration macht sich bei vollständiger Trocknung der Luft derartig geltend, dass man eine maximale Ozonconcentration bei etwa 57 m/sec. Windgeschwindigkeit erhält und eine maximale Energieausbeute bei ca. 63 m/sec.

7. Man ist demnach nunmehr in der Lage, von den drei endothermischen Producten Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd durch geeignetes Erhitzen und Abkühlen von eventuell wasserdampfhaltiger Luft bezw. von Sauerstoff jedes beliebige einzeln und auch jede gewünschte Zusammenstellung zu erzielen.

#### *Versuchsbedingungen.*

Stickoxyd allein: Durchleiten trockner oder feuchter Luft durch glühende Platin- und Iridium-Röhren oder durch hohle Nernst-Stifte. Durch Behandeln mit Lichtbogen oder Funkenentladung (das bei der Funkenentladung gleichzeitig entstehende Ozon scheint photochemischen Ursprungs zu sein), bei Explosion von Gemischen aus Knallgas und Luft bei relativ langsamer Abkühlung.

Wasserstoffsuperoxyd allein: Bei rascher Abkühlung einer in Sauerstoff brennenden Wasserstoffflamme durch Wasser, bei der Explosion von Knallgas, beim Aufspritzen von Wasser auf glühende Nernst-Stifte, beim Durchfunken von Wasser und schliesslich beim Aufblasen von Wasserdampf auf Nernst-Stifte bei Gegenwart von nur wenig Sauerstoff.



Ozon allein: Beim Glühen von Nernst-Stiften und Platin-drähten in flüssiger Luft oder in flüssigem Sauerstoff, beim Anblasen glühender Nernst-Stifte mit Sauerstoff von 7 m/sec. oder mit Luft von über 30 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit, beim Contact von Kohlenoxydflammen mit flüssigem Sauerstoff und beim Brennen von Wasserstoff in flüssigem Sauerstoff.

Ozon und Stickoxyd: Durch Funken- und Lichtbogen-Entladung in flüssiger Luft, bei der Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und dergleichen in flüssiger Luft, bei Funkenentladung in gasförmiger Luft, beim Anblasen von Nernst-Stiften und Lichtbögen mit trockner Luft, und zwar an Nernst-Stiften bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit zwischen 1 und 30 m/sec.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd: Beim Anblasen von Wasserstoffflammen mit comprimiertem Sauerstoff, beim Anblasen von Nernst-Stiften mit wasserdampfhaltiger Luft bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von über 30 m/sec., beim Anblasen von Nernst-Stiften mit wasserdampfhaltigem Sauerstoff mit einer Ausströmungsgeschwindigkeit von mindestens 7 m/sec.

Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd: Dieser Fall ist nur gelegentlich realisiert worden; Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure wirken ja bekanntlich unter Bildung von Salpetersäure und Wasser auf einander ein; dass es aber möglich ist, die Bildung von Stickoxyd neben Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, zeigt der nächste Fall.

Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd: Beim Anblasen von Wasserstoffflammen mit comprimierter Luft unter den von uns bereits früher beschriebenen Bedingungen.

Wir haben in Obigem den Ausdruck »Ausströmungsgeschwindigkeit« benutzt, weil wir nur diese genau kennen, während die wirkliche Windgeschwindigkeit an der Contactstelle mit dem glühenden Stift sich unserer Kenntniss entzieht; jedoch sind unter den von uns genau angegebenen Bedingungen die Versuche jederzeit reproducirbar.

Berlin, im October 1906.