

nehmen bedeutend größere Mengen des Benzoesäurerestes, C_7H_5O , auf, als die natürlichen.

Dies zeigt die folgende, aus 6 Versuchen abgeleitete Tabelle:

Ausbeute an Benzoaten nach Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge aus 100 Teilen Cellulose

	vor der Mercerisierung	nach der Mercerisierung
Watte	112	139 Teile
Flachs	121	137 »

Im ganzen scheint uns also die Annahme berechtigt, daß die Veränderung, welche Cellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur ist.

71. Franz Fischer und Hans Marx: Über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsperoxyd.

Zweiter Teil.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1907.)

Wir haben vor kurzem in diesen Berichten¹⁾ den Einfluß der Trocknung und der Abkühlungsgeschwindigkeit mitgeteilt, den wir bei der thermischen Bildung des Ozons, des Stickoxyds und des Wasserstoffsperoxyds beobachtet haben.

Wir wollen nun den Einfluß der Stiftemperatur, den Einfluß der Spaltform und den der Temperatur der aufgeblasenen Luft besprechen. Auch über Versuche, bei denen wir Sauerstoff an Stelle von Luft benutzten, können wir berichten.

7. Einfluß der Stiftemperatur auf die Ozonausbeute.

Mit der im ersten Teile dieser Arbeit S. 3639 beschriebenen Apparatur haben wir mit Phosphorperoxyd getrocknete Luft auf einen Nernststift geblasen. Als Ausströmungsöffnung diente der Spalt Nr. 1, ein Platinspalt von 10 mm Länge und 0.1 mm Breite.

Der Druck, unter dem die Luft ausströmte, betrug konstant 10 mm Hg = 130 mm Wasser, und dies entspricht einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 44 m/sec.

Geändert wurde diesmal von Versuch zu Versuch die Strombelastung und damit die Temperatur des Stiftes. Die jeweilige Strom-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3631 ff. [1906].

belastung wurde mit einem Präzisions-Milliamperemeter, die Temperatur auf photometrischem Wege ermittelt.

Bevor wir die Ergebnisse dieser Versuchsreihe mitteilen, wollen wir die Methode der Temperaturmessung in kurzen Zügen angeben.

Da die optische Temperaturmessung solch kleiner Flächen wie die un-sorser Nernststifte mit Hilfe des bekannten Wannerpyrometers Schwierigkeiten macht, haben wir auf den Vorschlag von Hrn. Nernst die Temperatur durch Messung der von einem Quadratmillimeter projizierter Stifflache entwickelten Lichtintensitat ermittelt.

Nernst hat in seiner Arbeit »Über die Helligkeit glühender schwarzer Körper und über ein einfaches Pyrometer«¹⁾ die Temperaturen angegeben, die zu den verschiedenen Lichtemissionen pro qmm gehören.

Wir geben aus der Nernstschen Arbeit die von uns benutzte Tabelle wieder. K bedeutet die Lichtemission in Hefnerkerzen pro qmm und T die dazu gehörige absolute Temperatur. Die Temperaturen gelten für sogen. schwarze Körper in glühendem Zustande und dürften deshalb für die in der Praxis benutzten Glühkörper, wie Kohle, Osmium, Tantal und elektrolytische Glühstifte nach Nernst nahe stimmen.

Tabelle 5.

K	T (abs.)	K	T (abs.)
0.005	1464.	4.0	2357
0.01	1524	6.0	2446
0.05	1685	8.0	2516
0.1	1764	10.0	2571
0.5	1982	12.0	2619
1.0	2092	15.0	2680
2.0	2217	20.0	2763

Unsere Aufgabe bestand somit lediglich darin, die von dem angeblasenen Stift pro qmm emittierte Lichtmenge photometrisch bei den verschiedenen Stiftbelastungen zu bestimmen. Mit Hilfe der Nernstschen Tabelle war es dann ein Leichtes, durch graphische Interpolation die zu der gefundenen Lichtemission gehörige Stiftemperatur zu erfahren.

Uns interessierte vor allem die Temperatur, welche die beiden Seiten des Stiftes zeigten, an welchen die Luft vorbeifegte. Dieser Temperatur war der in Kontakt gekommene Teil der Luft zuletzt am Stift ausgesetzt, und ihre Kenntnis war für einen Einblick in die Abhängigkeit der Ozonisierung von der Stiftemperatur unerlässlich. Die Temperatur des Stiftes an den vom Wind getroffenen Stellen wird durch die Abkühlung erniedrigt, sie mußte also gemessen werden, während der Stift angeblasen wurde.

¹⁾ Nernst, Physik. Zeitschr. 7, 380—383 [1906].

Wir schoben daher einen Mikrometerspalt möglichst nahe an den dauernd mit konstantem Druck angeblasenen Stift heran, so daß der horizontale Spalt sich vor der Seite des vertikalen Stiftes befand. Durch Multiplikation der Spaltweite mit der Stiftdicke erfuhr man die Flächengröße, deren Lichtemission in Hefnerkerzen mit einem Martensschen Polarisationsphotometer ¹⁾, einem tragbaren Photometer für weißes Licht, bestimmt wurde. Bei diesem Photometer das sich im Laufe der Untersuchungen als sehr praktisch erwies, stellt man den Analysatornicol auf gleiche Helligkeit mit einer Vergleichslampe ein. Als Vergleichslampe diente eine Osmiumlampe, deren Lichtstärke bei 0.9 Ampere 0.5 Hefnerkerzen betrug. Die Stellung des Analysatornicols wurde stets in allen vier Quadranten abgelesen und die Stromstärke der Vergleichslampe mit einem Milliampereometer vor und nach jeder Ablesung kontrolliert. Die gesuchte Lichtintensität berechnet sich dann

$$J = C \cdot R^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha \text{ Hefnerkerzen} \quad (1),$$

worin R die Entfernung des Stiftes von der Milchglasplatte des Photometers und C eine Konstante bedeutet, deren Größe mit einer Hefnerschen Zimmtsäureäthylester-Lampe mit Flammennesser bestimmt wurde. Ist die Lichtstärke der Einstelllampe, wie hier also, gleich 1, so ist nach Gleichung (1)

$$C = \frac{1}{R^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha} \quad (2).$$

In unserem Falle wurde C im Mittel = 0.04001 gefunden.

Die Bestimmung der Temperatur ist indessen mit kleinen Ungenauigkeiten behaftet. Erstens ist die Dicke des Glühstiftes mit der Temperatur variabel: z. B. ist der Unterschied in der Dicke schon bei halber Belastung eines 0.5-Amp.-Stiftes + 0.01 mm als bei ruhendem Stift; weiterhin ist auch die Dicke des Stiftes an verschiedenen Stellen verschieden.

Daß wir trotzdem keine gröblichen Fehler begangen haben, sieht man aus dem Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von Nernst ²⁾.

Für einen 0.5-Amp.-Stift ermittelten wir bei normaler Belastung in gewöhnlicher atmosphärischer Luft eine absolute Temperatur von 2395°, bei Nernst findet man für die normale Belastung eines 1-Amp.-Stiftes 2402° (abs.) angegeben.

Für die halbe Belastung unseres Stiftes ermittelten wir 2070° (abs.), während Nernst für die halbe Belastung seines Stiftes 2090° (abs.) angibt.

Kehren wir nunmehr zu unseren Versuchen zurück, welche die Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Stiftemperatur zeigen sollen.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Reihe 2 enthält die jeweilige Belastung des Stiftes in Amp. während des Anblasens, Reihe 3 die Spannungsdifferenz des Stiftes, die mit seiner Belastung etwas ansteigt. Reihe 4 enthält die Temperaturen des

¹⁾ Das Photometer hat uns die Firma Schmidt und Hänsch, Berlin, in vorzüglicher Ausführung zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.

²⁾ Nernst, loc. cit. S. 382.

Stiftes, welche für die Seite ermittelt sind, an welcher die Luft vorbeistrich, Reihe 5 den Ozontiter für 10 L, Reihe 6, 7, 8 und 9 die absoluten und relativen Ozonmengen, sowie die Energieausbeuten.

Tabelle 6.

Versuchsnummer	i	e	θ in C°	O ₃ -Titer	mg O ₃ in 10 L	Gew.-pCt. O ₃ berechnet auf		g O ₃ pro Kilowattstunde
						Luft	Sauerstoff	
1	0.20	120.5	1479	0.15	0.36	0.0029	0.0126	0.34
2	0.25	121.5	1598	0.45	1.08	0.0088	0.0382	0.80
3	0.30	122	1667	0.60	1.44	0.0118	0.0512	0.90
4	0.35	122.5	1772	0.85	2.04	0.0166	0.0720	1.07
5	0.39	123	1822	1.08	2.59	0.0211	0.0916	1.15
6	0.45	123	1889	1.22	2.92	0.0238	0.1032	1.19
7	0.50	123.5	1930	1.50	3.60	0.0293	0.126	1.30

Konstante: Spalt Nr. 1. Abstand des Spaltes vom Stift 2 mm. Trocknung durch P₂O₅. Luftvolumen 10 L bei 15° und 760 mm. Druck 15 mm Hg. Ausströmungsgeschwindigkeit 57 m/sec. Zeit 160". Werte für i bzw. e beim Anblasen eingestellt.

Den Anstieg der Ozonkonzentration ersieht man besser noch, als aus der Tabelle, aus der Kurventafel der Fig. 5.

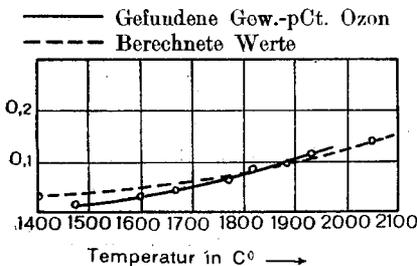


Fig. 5.

Ein Maximum wurde nicht erreicht, es ist im Gegenteil innerhalb des von uns untersuchten Temperaturgebietes ein immer schnelleres Ansteigen der Ozonkonzentration mit der Temperatur zu bemerken.

Die Ozonkonzentration steigt also mit der Temperatur an, wie es die Thermodynamik für endothermische Verbindungen verlangt.

Was nun die absoluten Größen der erreichten Ozonkonzentration angeht, so beträgt die höchste Konzentration, die wir bei dieser letzten Versuchsreihe erreicht haben, 0,029 % des Luftgewichts und 0,126 % des in der Luft enthaltenen Sauerstoffgewichts.

Diese Konzentrationen sind zweifellos geringer, als die Gleichgewichtskonzentrationen; denn erstens kommt gar nicht alle vorbeigeblasene Luft auf die hohe Temperatur des Stiftes, und zweitens wissen wir nichts darüber, wieviel Ozon während der Abkühlungsdauer wieder zerfallen ist.

Jedenfalls aber sind die Gleichgewichtskonzentrationen bei diesen Temperaturen von 1400—2000° nicht kleiner als die von uns gefundenen.

Wieviel größer sie sind, wissen wir vorerst nicht. Wenn sie etwa zehnmal so groß wären, was nicht ausgeschlossen ist, aber ein Zufall wäre, dann würden sie nahe übereinstimmen mit den Konzentrationen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Brähler berechnet hat nach der Nernst'schen Formel, wenn für die Ozon-sauerstoffkette der Wert der elektromotorischen Kraft = 0.46 Volt gesetzt wird. In unserer *Zeichnung* haben wir neben unserer Kurve noch eine gestrichelte *eingesetzt*. Diese Kurve ergibt sich, wenn man statt der aus *der* Nernst'schen Formel berechneten Werte deren zehnten Teil einsetzt.

8. Einfluß der Stiftemperatur auf die Wasserstoff-superoxydausbeute.

Im Abschnitt 5 haben wir gesehen, daß bei hohem Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf Kosten des Ozons Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Es war deshalb von Interesse, den Einfluß der Stiftemperatur auch bei der Wasserstoffsuperoxydbildung kennen zu lernen.

Wir haben zu diesem Zweck aus dem 0.1 mm breiten Spalt Nr. 1 Luft von konstantem Feuchtigkeitsgehalt und konstanter Strömungsgeschwindigkeit auf den Stift geblasen; variiert wurde, wie im vorigen Abschnitt, die Stromstärke und damit die Stiftemperatur.

Die Luft wurde bei 60° mit Wasserdampf gesättigt und mit einem Überdruck von 10 mm Hg, d. i. 44 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit auf den Stift geblasen; bei dieser Geschwindigkeit entsteht, wie wir gesehen haben, kein Stickoxyd mehr.

Tabelle 7 und Fig. 6 geben über die Einzelheiten Auskunft.

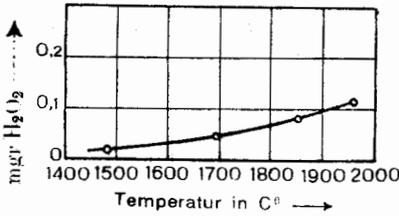
Tabelle 7.

Versuchsnummer	i	θ in C°	O ₃ -Titer	Gew.-pCt. Ozon bezogen auf		H ₂ O-Titer	mg H ₂ O ₂	Summe der beiden Titer
				Luft	Sauerstoff			
1	0.20	1482	0.006	0.0001	0.0004	0.011	0.019	0.017
2	0.30	1689	0.020	0.0004	0.0017	0.032	0.054	0.052
3	0.41	1852	0.035	0.0007	0.0030	0.049	0.083	0.084
4	0.50	1957	0.049	0.0009	0.0041	0.065	0.111	0.114

Konstante: Spalt Nr. 1; Abstand vom Stift 2 mm. Tension des Wasserdampfes 149.2 mm Hg. Ausströmungsdruck 10 mm Hg. 44 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit. Luftvolumen 10 L bei 15° und 760 mm. Zeit 195". Werte für i und e beim Anblasen eingestellt.

Mit zunehmender Temperatur des Stiftes wächst die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds annähernd in der gleichen Weise wie die des Ozons.

Fig. 6.



Es steht also hiermit fest, daß die Konzentration des Ozons, des Wasserstoffsuperoxyds und des Stickoxyds mit steigender Temperatur anwächst, wie es die Theorie für die Produkte endothermischer Reaktionen verlangt. Für die Stickoxydbildung ist dies insbesondere durch die Arbeiten Nernsts und seiner Schüler schon seit einiger Zeit genau bekannt, für Ozon und Wasserstoffsuperoxyd glauben wir Ähnliches hiermit bewiesen zu haben.

9. Einfluß der Spaltform auf die Ozonausbeute.

Zu unseren Versuchen haben wir bisher immer den Spalt Nr. 1 benutzt mit Ausnahme der Versuche des Abschnitts 5 im ersten Teil dieser Arbeit. Die Versuche des Abschnitts 5 entstammen einer späteren Zeit, als wir bereits erkannt hatten, daß Spalt 3 die besten Resultate liefert. Wir haben sie deshalb mit Spalt 3 durchgeführt, andererseits aber darum an den Eingang der Arbeit gestellt, weil sie uns dort am besten untergebracht schienen.

Es seien nun die Ergebnisse der eingangs¹⁾ beschriebenen Spaltformen für 4 verschiedene Drücke zusammengestellt.

Tabelle 8 enthält die Resultate für einen Ausströmungsdruck von 5 mm Hg. d. i. einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 31 m/sec. Die höchste Konzentration und Energieausbeute liefert der Doppelspalt. Die geringste Konzentration liefert der weite Spalt 2, die geringste Energieausbeute gibt der Spalt 1.

Tabelle 8.

Spaltform	i	c	Zeit in Sek.	O ₃ - Titer	mg O ₃	Gew.-pCt. O ₃ bezogen auf		g O ₃ pro Kilowatt- stunde
						Luft	Sauerstoff	
Spalt Nr. 1 0.1 × 10 mm	0.44	115	340	0.58	1.39	0.0112	0.0486	0.29
Spalt Nr. 2 0.5 × 10 mm			84	0.47	1.13	0.0091	0.0395	0.41
Spalt Nr. 3 Doppelspalt			258	0.76	1.82	0.0147	0.0638	0.50

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3639 [1906]

Konstante: Trocknung durch konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5 . Abstand der Spalte vom Stift 2 mm. Luftvolumen 10 L bei 15° und 760 mm. Ausströmungsdruck 5 mm Hg, d. i. 31 m/sec. Werte für i und e beim Anblasen.

Tabelle 9.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Spaltmaß in mm	i	e	Zeit in Sek.	O_3 - Titer	mg O_3	Gew.-pCt. O_3 bezogen auf		g O_3 pro Kilowatt- stunde
						Luft	Sauerstoff	
0.1×10	0.42	121	195	0.97	2.33	0.0189	0.0818	0.845
0.5×10	0.33	142.5	52	0.37	0.78	0.0063	0.0274	1.245
Doppelspalt	0.39	131.5	181	1.15	2.76	0.0223	0.0968	1.07

Konstante: Druck 10 mm Hg, im übrigen wie in Tabelle 8.

Tabelle 10.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Spaltmaß in mm	i	e	Zeit in Sek.	O_3 - Titer	mg O_3	Gew.-pCt. O_3 bezogen auf		g O_3 pro Kilowatt- stunde
						Luft	Sauerstoff	
0.1×10	0.41	123	160	1.08	2.59	0.0211	0.0916	1.15
0.5×10	0.31	147	42	0.15	0.36	0.0029	0.0126	0.68
Doppelspalt	0.38	136	129	0.93	2.23	0.0180	0.0781	1.20

Konstante: Druck 15 mm Hg, im übrigen wie in Tabelle 8.

Tabelle 11.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Spaltmaß in mm	i	e	Zeit in Sek.	O_3 - Titer	mg O_3	Gew.-pCt. O_3 bezogen auf		g O_3 pro Kilowatt- stunde
						Luft	Sauerstoff	
0.1×10	0.39	128	128	0.95	2.28	0.0184	0.0798	1.28
Doppelspalt	0.36	139	115	0.77	1.85	0.0150	0.0651	1.13

Konstante: Druck 20 mm Hg, im übrigen wie in Tabelle 8.

Tabelle 9 gibt die entsprechenden Resultate für einen Ausströmungsdruck von 10 mm Quecksilber, das ist eine Ausströmungsgeschwindigkeit von 44 m/sec. Die höchste Konzentration liefert hier wiederum der Doppelspalt. Für höhere Ausströmungsgeschwindigkeiten gilt dies nicht mehr, wie Tabelle 10 und 11 zeigen.

Die Tabellen 10 und 11 geben die Resultate für Ausströmungsdrucke von 15 bzw. 20 mm Quecksilber, das sind Ausströmungs-

geschwindigkeiten von 57 bzw. 63 m/sec. In diesen Tabellen liefert der Spalt Nr. 1 die höchste Konzentration, da er bei hoher Windgeschwindigkeit auch die Seiten des Stiftes genügend anbläst, andererseits aber am wenigsten Luft pro Sek. liefert. In Tabelle 9 liegt das Maximum der Energieausbeute beim Spalt 2, in der Tabelle 10 beim Doppelspalt und in der Tabelle 11 beim engsten Spalt.

Man ersieht also, daß für den von uns meistens benutzten Ausströmungsdruck von 10 mm Quecksilber das in 44 m/sec. der Doppelspalt am geeignetsten ist, etwas weniger günstig wirkt Spalt 1.

Der Einfluß der Spaltform auf Konzentration und Ozonausbeute ist auch zu erkennen aus den nachfolgenden 3 Kurvenpaaren. Das Kurvenpaar der Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Ausströmungsgeschwindigkeit der trocknen Luft bei Verwendung

Fig. 7.

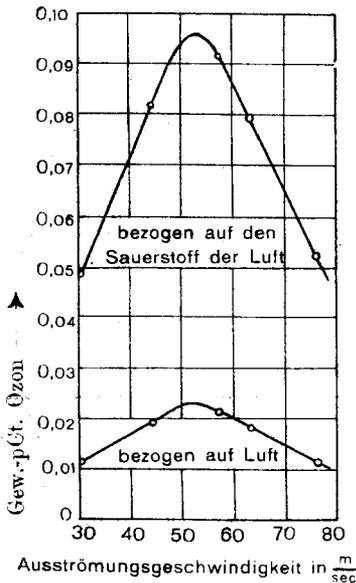
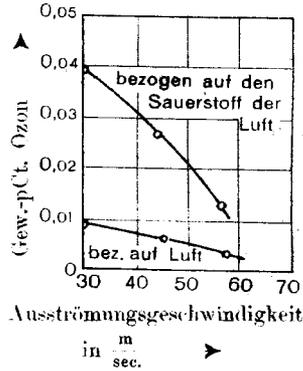


Fig. 8.



des Spaltes Nr. 1. Die obere Kurve mit dem scharfen Maximum gibt die Ozonausbeute, auf den Sauerstoffgehalt der Luft, die untere Kurve gibt dieselbe Abhängigkeit, bezogen auf das Luftgewicht selbst.

Das Kurvenpaar der Fig. 8, zu dessen Ermittlung statt mit dem einfachen 0.1 mm breiten, mit dem fünfmal so breiten Spalt Nr. 2 geblasen wurde, zeigt, daß der Spalt viel zu viel Luft liefert; denn man müßte mit relativ geringen Geschwindigkeiten blasen, um das Maximum zu finden. Es liegt jedenfalls unter 30 m/sec. Unterhalb dieser Ausströmungsgeschwindigkeit aber bei niederen Geschwindigkeiten das Maximum aufzusuchen, haben wir als zwecklos unterlassen, weil wir dann evtl. mit dem Auftreten von Stickoxyd und einer hierdurch bedingten Fälschung unserer Resultate hätten rechnen müssen.

In Fig. 9 ist die Wirkungsweise des Doppelspaltes mit seinen parallelen 0.1 mm breiten Spalten zu erkennen. Den Doppelspalt hatten wir uns anfertigen lassen in der Annahme, daß es am besten sei, die beiden Seiten des Stiftes abzufegen, anstatt einfach auf den Rücken des Stiftes zu blasen, wobei durch die zurückprallende Luft unkontrollierbare Luftwirbel erzeugt werden. Der Erfolg mit dem Doppelspalt rechtfertigte unsere Annahme; bei gleichen Windgeschwindigkeiten wie beim Spalt Nr. 1 haben wir mit dem Doppelspalt stets höhere Ozonkonzentrationen erhalten, wie der Vergleich der Kurvenpaare in Fig. 7 und 9 zeigt.

Die höchste Ozonkonzentration, die wir in diesem Abschnitt erhalten haben, hat sich ergeben bei 10 mm Ausströmungsdruck und Doppelspalt. Sie beträgt 0.0223 Gew.-pCt. Ozon bezogen auf Luft, bzw. 0.0968 Gew.-pCt. bezogen auf den Sauerstoffgehalt der Luft. Die Stromstärke des angeblasenen Stiftes war dabei von 0.5 Amp. infolge des Anblasens auf 0.39 zurückgegangen.

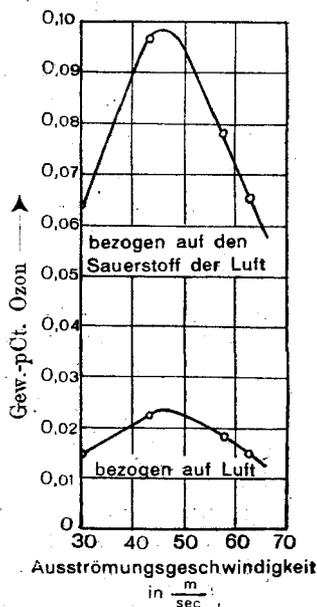
Wir haben in einem besonderen Versuch mit demselben Ausströmungsdruck usw. gearbeitet, dabei aber die Stromstärke so nachreguliert, daß auch der angeblasene Stift noch 0.5 Amp. Stromstärke hatte. Der Ozontiter für 10 Liter war 1.563 $\frac{\text{g}}{10}$ -Thiosulfat, mithin die Konzentration bezogen auf Luft 0.030 und bezogen auf das Sauerstoffgewicht der Luft 0.13 $\frac{\text{g}}{10}$ Ozon.

Dies ist die höchste Ozonausbeute, die wir jemals beim Anblasen der Nernststifte mit Luft erhalten haben. Die Temperatur der angeblasenen Stiftseiten betrug dabei nach unseren Messungen gegen 2000°.

10. Einfluß der Temperatur der aufgeblasenen Luft.

Im allgemeinen haben wir bisher Luft von Zimmertemperatur auf den Stift geblasen, außer bei den Versuchen, welche über den Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf die Ozon- bzw. Wasserstoffsperoxydbildung angestellt waren. Dort blies die Luft bei höheren Feuchtigkeitsgehalten mit erhöhter Temperatur auf den Stift. so z. B. wenn wir mit Luft arbeiteten, die bei 60° mit Wasserdampf

Fig. 9:



gesättigt war. Der Rückgang der Ozonbildung hätte nun auch von der erhöhten Temperatur der Luft, wenigstens bei den Versuchen 5 und 6 der Tabelle 3, herrühren können. Wir haben aber erstens in jener Tabelle gesehen, daß der Absturz der Ozonkonzentration schon erfolgt ist, wenn die Luft bei 11° mit Wasserdampf gesättigt wird,

Tabelle 12.

θ in C° der aufgeblas. Luft	O ₃ -Titer	Gew.-pCt. Ozon berechnet	
		Luft	Sauerstoff
+4.5	0.99	0.0192	0.0833
13	0.95	0.0185	0.0803
42	0.78	0.0151	0.0655
58	0.75	0.0145	0.0629

Konstante: Spalt Nr. 1. Abstand des Spaltes vom Stift 2 mm. Trocknung durch P₂O₅. Luftvolumen 10 Liter bei 15° und 760 mm. Druck 10 mm Hg. i beim Anblasen 0.41 θ des Stiftes in C° = 1852.

und zweitens, daß durch Verwendung erwärmter Luft bei den Versuchen 5 und 6 keine abnorme Verminderung der Ozonkonzentration eintritt.

Ähnliches lehren nun die Versuche der Tabelle 12, bei denen wir mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Luft von verschiedener Temperatur auf den Stift blasen ließen. Zur Bestimmung der Temperatur der ausströmenden Luft brachten wir an die Stelle des Stiftes das Quecksilbergefaß eines Thermometers.

Wir ersehen aus Fig. 10 (S. 454) eine deutliche Abnahme der Ozonkonzentration mit zunehmender Lufttemperatur. Wenn die Temperatur von 4.5° auf 58° ansteigt, so fällt die Ozonkonzentration auf etwa $\frac{1}{3}$ des früheren Wertes, also um ca. 20 %.

Die Verminderung der Ozonkonzentration in Tabelle 3 vom Titer 0.070 bis zum Titer 0.039 für einen Temperaturanstieg von 11° auf 60° dürfte daher weniger der Zunahme der Lufttemperatur, als der Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes zuzuschreiben sein; denn nur aus letzterer Tatsache ist das Anwachsen der Wasserstoffsuperoxydkonzentration zu erklären.

Versuche mit Sauerstoff.

Alle bisherigen Versuche waren mit Luft, also mit verdünntem Sauerstoff, angestellt. Wir hatten deshalb zu erwarten, daß die Ausbeuten an Ozon bzw. Wasserstoffsuperoxyd mit zunehmender Konzentration des Sauerstoffs ebenfalls ansteigen würden. Anstatt also

Luft auf den Stift zu blasen, verwendeten wir nunmehr Sauerstoff hierzu.

Zunächst benutzten wir elektrolytischen Sauerstoff, den wir vorher in zwei Gasometern angesammelt hatten, gingen aber dann zu Bombensauerstoff über, nachdem wir sicher waren, daß wir keine besonders günstigen Effekte durch Anwendung ganz reinen Sauerstoffs erzielten. Denn die dauernde Beschaffung großer Mengen elektrolytischen Sauerstoffs war äußerst zeitraubend, da wir in einer halben Stunde 300 Liter Sauerstoff benötigten.

Der von uns benutzte Sauerstoff war nach dem Lindeschen Verfahren aus Luft hergestellt und 92-prozentig. Nachdem die erste Bombe verbraucht war, benutzten wir eine andere; der Sauerstoff aus dieser erwies sich nach unserer Analyse als 96-prozentig.

Um mit Sauerstoff zu arbeiten, benötigten wir unserer Preßluftgebläse nicht mehr: wir ließen aus dem Reduzierventil der Bombe den Sauerstoff direkt durch unsere Trocken- bzw. Befeuchtungsvorrichtung strömen.

1. Einfluß der Trocknung.

Analog zu den Versuchen der Tabelle 3 haben wir den Einfluß der Trocknung untersucht, und zwar untersuchten wir die beiden extremen Fälle, indem wir einmal mit Phosphorsäurehydrid trockneten und das andere Mal den Sauerstoff bei 60° mit Wasserdampf sättigten.

Der Sauerstoff strömte mit einem Überdruck von 10 mm Quecksilber aus. In Tabelle 3 betrug der Ozontiter bei völliger Trocknung 1.12, hier 1.70; in Gegenwart von Wasserdampf von der Tension 149,2 mm Quecksilber betrug in Luft der Ozontiter 0.039, der Wasserstoffsuperoxydtiter 0.074. Dieses Mal stiegen die entsprechenden

Tabelle 13.

1	2	3	4	5	6	7	8
Trocknung	Tension in mm Hg	O ₃ -Titer	mg O ₃	Gew.- pCt. in 96-proz. O ₂	H ₂ O ₂ - Titer	mg H ₂ O ₂	Summa der Titer
P ₂ O ₅	0.0	1.70	4.08	0.0314	—	—	1.70
Wasser 60°	149.2	0.18	0.43	0.0033	0.13	0.22	0.31

Konstante: Druck 10 mm Hg = 42 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit.
Vol. = 10 Liter bei 15° und 760 mm. $i = 0.39$ und $c = 129$ beim Anblasen. Sauerstoff war 96-prozentig.

Titer auf 0.18 bzw. 1.13. Damals war in feuchter Luft der Wasserstoffsuperoxydtiter größer als der Ozontiter geworden, diesmal nicht,

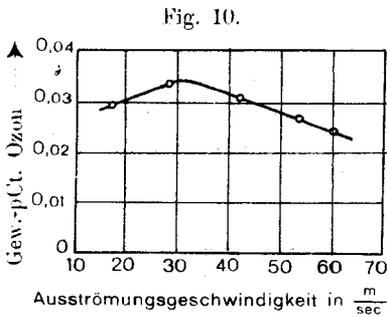
vermutlich deshalb, weil wir die Konzentration des Sauerstoffs vermehrt und die des Wasserdampfes konstant gelassen haben; dadurch haben wir die Verhältnisse zugunsten des Ozons etwas verschoben.

Eine Steigerung der Ozon- und Wasserstoffsuperoxydmenge tritt bei der Verwendung hochprozentigen Sauerstoffs also ein.

Ferner zeigt sich auch bei der Verwendung hochprozentigen Sauerstoffs, sobald man anfeuchtet, ein enormer Rückgang der Ozonkonzentration, der nicht durch das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds allein, sondern nur durch einen irgendwie katalytisch wirkenden Einfluß der ersten Spuren Wasserdampf erklärt werden kann. Ähnlich wie wir es bei der Verwendung von Luft im Abschnitt 5 des ersten Teiles dieser Arbeit¹⁾ gesehen haben. Bei Verwendung von ozonisiertem Sauerstoff ist die den Zerfall des Ozons beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit früher von Warburg²⁾ bei 100° und von Jahn³⁾ bei 127° ermittelt worden.

2. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

Entsprechend der Tabelle 4 geben wir in Tabelle 14 den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit wieder. Die Titer und damit die Ozonkonzentrationen sind durchweg



höher als früher. Das Maximum liegt nicht mehr wie in Tabelle 4 bei 15 mm, sondern in der Nähe von 5 mm Hg Ausströmungsdruck, d. i. 28 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bereiteten uns zunächst eine gewisse Enttäuschung. Wir hatten gehofft, bei Verwendung von Sauerstoff an Stelle von

Luft erheblich größere Ozonkonzentrationen als die hier vorgefundenen zu erhalten, etwa die gleichen, die wir bei den Versuchen errechnet hatten, wenn wir das erhaltene Ozon auf den in der Luft enthaltenen Sauerstoff bezogen.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3640 [1906].

²⁾ Warburg, Wied. Ann. **9**, 1286 [1902] und **13**, 1080 [1904].

³⁾ Jahn, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **48**, 278 [1906].

Tabelle 14.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
p in mm Hg	v in m/sec.	i	e	θ in °C	O ₃ - Titer	mg O ₃	Gew.-pCt. O ₃ in 96-proz. O ₂	g O ₃ pro Kilowatt- Stunde
2.5	18	0.42	124.5	1925	1.62	3.87	0.0297	0.70
5	28	0.41	125.5	1862	1.82	4.37	0.0336	0.91
10	42	0.39	128	1815	1.70	4.08	0.0314	1.47
15	54	0.37	132	1777	1.52	3.64	0.0279	2.06
20	60	0.36	136	1740	1.29	3.08	0.0236	2.20

Konstante: Trocknung P₂O₅. Vol. = 10 L bei 15° und 760 mm. Spalt Nr. 1; Abstand vom Stift 2 mm. Wert für i und e gelten beim Anblasen. Sauerstoff war 96-prozentig.

Vergleichen wir die prozentischen Mengen von Ozon, bezogen auf Sauerstoff einmal, wenn der Stift mit Luft angeblasen, und das andere Mal, wenn wir unter genau denselben Bedingungen Bombensauerstoff verwendeten, so beobachten wir, daß der mit Stickstoff verdünnte Sauerstoff, also der Luftsauerstoff in höherem Maße ozonisiert wird, als der nur wenig Stickstoff enthaltende Bombensauerstoff. Nachstehende Tabelle 15 erläutert dies.

Tabelle 15.

1	2	3	4	5	6
p in mm Hg	v in m/sec.	a	b	c	b c
5	28	0.0113	0.0492	0.0336	1.5
10	42	0.0189	0.0820	0.0314	2.6
15	54	0.0211	0.0913	0.0249	3.3
20	60	0.0185	0.0802	0.0236	3.4

Unter p sind die Auströmungsdrucke in mm Hg angegeben, unter a und b die aus Tabelle 4 im ersten Teil dieser Arbeit entnommenen Ozonkonzentrationen, welche erhalten werden, wenn trockne Luft mit den unter p verzeichneten Drucken auf den Stift geblasen wird. Unter c sind die aus Tabelle 14 entnommenen Ozonkonzentrationen verzeichnet bei Verwendung von 96-prozentigem Sauerstoff.

Der Vergleich der Reihen b und c zeigt, daß hochprozentiger Sauerstoff prozentual weniger ozonisiert wird als mit Stickstoff verdünnter, also als Luftsauerstoff.

Der Unterschied nimmt mit steigender Ausströmungsgeschwindigkeit zu, konvergiert aber mit abnehmender Ausströmungsgeschwindigkeit gegen Null, bezw. das Verhältnis $\frac{b}{c}$ nähert sich dem Wert 1.

Bei niederen Ausströmungsgeschwindigkeiten, wo die Abkühlungsverhältnisse ungünstig sind, scheint der prozentische Restbetrag des Ozons im Sauerstoff unabhängig zu sein von seinem Partialdruck¹⁾.

Wie wir uns die bei höheren Windgeschwindigkeiten entstehende Divergenz im Ozonisierungsgrade des Sauerstoffs erklären sollen, macht Schwierigkeiten.

Wir können annehmen, daß bei der langsamen Abkühlung bei niederer Windgeschwindigkeit ein durch mittlere Temperaturen herbeigeführter Zerfall des Ozons stattfindet, daß also hierbei von dem ursprünglich entstandenen Ozon gleiche Bruchteile zerfallen, also in Übereinstimmung mit dem obenerwähnten Befunde von St. Jahn.

Bei hohen Windgeschwindigkeiten, bei einer mehr oder weniger plötzlichen Abkühlung, hinterbleibt in dem verdünnten Sauerstoff aus uns unbekanntem Gründen ein größerer Prozentsatz Ozon als im konzentrierten Sauerstoff. Die Ergebnisse sind da ähnlich wie bei der Ozonisierung von Sauerstoff bezw. Luft durch Spitzenentladung.

So sieht man aus der mehrfach erwähnten Arbeit von Warburg und Leithäuser²⁾, daß auch dort das Verhältnis der Ozonisation des mit Stickstoff verdünnten Sauerstoffs zu dem unverdünnten Sauerstoff sich verhält, wie z. B. 1 : 5. Auch dort ist also der Ozonisierungsgrad des mit Stickstoff verdünnten Sauerstoffs ein höherer als der des unverdünnten, ganz ähnlich wie bei uns.

3. Einfluß der Stiftemperatur auf die Ozonausbeute.

Nachdem wir gesehen hatten, daß das Maximum der Ozonausbeuten bei geringerem Ausströmungsdruck liegt, nämlich bei 5 mm Hg, haben wir bei diesem Druck den Einfluß der Stiftemperatur untersucht, und zwar haben wir den Stift mit 0.41, 0.5 und schließlich mit 0.6 Amp. belastet.

Die Tabelle 16 zeigt ein rasches Ansteigen der Ausbeuten beim Übergang von 0.4 auf 0.5 Amp.

¹⁾ Vergl. damit die Befunde über den Ozonzerfall in den Arbeiten von Clement, Wied. Ann. **14**, 334 [1904], Stephan Jahn, Zeitschr. für anorg. Chem. **48**, 260 [1906].

²⁾ Warburg, Wied. Ann. **9**, 1286 [1902] und **13**, 1080 [1904].

Die höchste Ozonkonzentration, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gases, ergab der Versuch 3 der Tabelle 16. Sie beträgt 0.0659 % Ozon.

Wie man aus der Tafel der Fig. 11 ersieht, sind bei weiterer Temperatursteigerung erheblich größere Ozonkonzentrationen zu erwarten. Versuchen nach dieser Richtung war jedoch dadurch eine Grenze gesteckt, daß unsere Stifte eine weitere Überlastung auf die Dauer nicht aushielten.

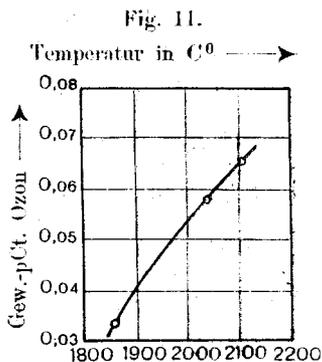


Tabelle 16.

1	2	3	4	5	6	7
i	e	θ in C°	O ₃ -Titer	mg O ₃	Gew.-pCt. O ₃ in 92-proz. O ₂	g O ₃ pro Kilowattst.
0.41	125	1862	1.82	4.37	0.0336	0.91
0.50	126	2037	3.14	7.54	0.0580	1.56
0.60	126.5	2103	3.57	8.57	0.0659	1.78

Konstante: Trocknung mit P₂O₅. Spalt Nr. 1: Abstand 2 mm, Vol. = 10 L bei 15° und 760 mm. Druck = 5 mm Hg = 28 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit. Werte für i und e beim Anblasen eingestellt. Sauerstoff war 92-prozentig.

Zusammenfassung der Ergebnisse des zweiten Teils.

1. Mit zunehmender Stiftemperatur wächst unter sonst gleichen Umständen die Ozonkonzentration in der Luft in der von der Theorie geforderten Weise. Die Temperatur der Stifte wurde während des Anblasens an der angeblasenen Seite durch Ermittlung der Lichtemission pro qmm bestimmt.

2. Den gleichen Einfluß hat die Stiftemperatur auf die Ausbeute an Wasserstoffsperoxyd bei Verwendung wasserdampfhaltiger Luft, so daß also nunmehr auch für Ozon und Wasserstoffsperoxyd experimentell festgestellt ist, was man vom Stickoxyd schon weiß, nämlich daß die Konzentration dieser endothermischen Produkte mit der Temperatur anwächst.

3. Die Spaltform, d. i. die Form der Anblaseöffnung, ist von maßgebendem Einfluß für die erreichbaren Ausbeuten. Am günstigsten wirkt ein Doppelspalt, von dem aus beiden Seiten des Stiftes entlang geblasen wird.

4. Die höchste Ozonkonzentration, die wir beim Anblasen von Stiften mit Luft erhalten haben, ist 0.03 Gew.-pCt., bezogen auf Luft, und 0.13 %, bezogen auf das Gewicht des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs.

5. Der Einfluß der Temperatur der aufgeblaseuen Luft ist bis zu 60° geringfügig. Bei ca. 60° warmer Luft geht die Ozonausbeute auf 80 % des Wertes zurück, den man beim Anblasen mit Luft von ca. 5° erhält.

6. Verwendet man zum Anblasen der Stifte statt Luft 96-proz. Sauerstoff, so beobachtet man analoge Einflüsse der Versuchsbedingungen wie bei der Verwendung von Luft.

7. Wasserdampfgehalt des Sauerstoffs drückt die Ozonausbeute enorm herunter; es entsteht Wasserstoffsuperoxyd.

8. Das Maximum der Ozonausbeute wird bei Verwendung von Sauerstoff schon bei geringeren Ausströmungsgeschwindigkeiten erreicht als bei Luft.

9. Der Ozonisierungsgrad hochprozentigen Sauerstoffs ist bei niederen Windgeschwindigkeiten ähnlich dem des durch Stickstoff verdünnten Sauerstoffes der Luft. Bei hohen Windgeschwindigkeiten ist er geringer als bei Luftsauerstoff.

Berlin, im Dezember 1906.

72. L. M. Dennis und Helen Isham: Über Stickstoffwasserstoffsäure.

(Biol. a. 10. Dez. 1906; mitget. in d. Sitz. a. 14. Jan. v. Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure

ist zuerst von Curtius und Radenhausen¹⁾, und zwar im Jahre 1891 dargestellt worden. Sie beschreiben das Präparat als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 37° siedet und mit großer Heftigkeit explodiert, sobald sie mit einem heißen Körper in Berührung kommt. Da jedoch gelegentlich auch freiwillige Explosionen schon bei Zimmertemperatur eintraten, verzichteten die ersten Darsteller der wasserfreien Säure mit Rücksicht auf die gefährliche Natur der Verbindung und auf den Umstand, daß Hr. Radenhausen bei einer solchen Explosion recht ernstlich verletzt worden war, bald auf die weitere Untersuchung und warnten sogar davor, mit der wasserfreien Säure noch weitere Versuche vorzunehmen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 207 [1891].