

0.1303 g Sbst.: 0.3325 g AgJ = 33.71% OCH₃.

2. 3 g mit Dimethylsulfat erhaltenes Methylo-xylan wurden mit 40 g Methyljodid und 12 g Silberoxyd 3 Tage im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Hierauf wurde die Reaktionsmasse mit Chloroform verdünnt, von den Silberverbindungen abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel durch Abdunsten im Vakuum befreit. Es hinterblieb ein zäher, gelbbrauner Sirup, der erst nach mehrtägigem Erhitzen im Vakuum auf 79° und nach dem Erkalten zu einer spröden, pulverisierbaren Masse erstarrte. Erweichungspunkt 65—70° (Asche 1.20%).

0.2147 g Sbst.: 0.6250 g AgJ. — 0.1756 g Sbst.: 0.4652 g AgJ.

Ber. für Dimethyl-xylan, C₅H₈O₂(OCH₃)₂: 38.55% OCH₃.

Gef. 38.46 u. 38.63, im Mittel 38.54% OCH₃.

0.1798 g Sbst.: 0.3421 g CO₂, 0.1216 g H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₅H₈O₂(OCH₃)₂. Ber. C 52.46, H 7.56,

Gef. » 51.90, 52.54, » 7.57, 7.61.

Aus d. Institut für Cellulose-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.

236. E. H. Riesenfeld und G. M. Schwab: Über Ozon.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Vorgetr. in d. Sitzung am 10. April 1922; eingeg. am 27. April 1922.)

Obwohl das Ozon seit nahezu hundert Jahren — Schönbein (1839)¹⁾ — bekannt ist, so liegt über diesem Stoffe noch heute eine gewisse Mystik. Zwar wissen wir seit langem (v. Babor, Weltzien, Engler 1860 ff.), daß die früher Antozon genannte Verbindung Wasserstoffsperoxyd ist und daher in keiner näheren Beziehung zu Ozon steht. Anstelle des Antozons aber hat das Ozon neue geheimnisvolle Begleiter in den Oxozonen (Ladenburg und Lehmann, Harries) gefunden, die gleich Ozon polymere Modifikationen des Sauerstoffs sein sollen. Zum mindesten wird ein derartiger Stoff angenommen, dem Harries die Formel O₄ oder O₈ zuschreibt. Nun läßt es sich weder durch Bestimmung des aktiven Sauerstoff-Gehaltes noch durch Dampf-

¹⁾ Eine nahezu vollständige Literatur-Zusammenstellung findet sich in den beiden ausgezeichneten Monographien: »Das Ozon« von Dr. Ewald Fonrobert, Stuttgart 1916, und von Dr.-Ing. Max Moeller, Braunschweig 1921, die beide alphabetische Namen-Verzeichnisse enthalten. Auf diese sei hierdurch auch für die im Folgenden genannten Namen verwiesen.

dichte-Messung entscheiden, ob reines Ozon oder ein Gemisch von Ozon und Oxozon vorliegt, ob also z. B. in einem gegebenen Gasvolumen 100 % O_3 oder 25 % O_2 , 50 % O_3 und 25 % O_4 vorhanden sind. Auf diese Tatsache und darauf, daß infolgedessen die Formel O_3 für Ozon noch völlig unbewiesen ist, hat schon vor etwa 50 Jahren Brodie (1872) aufmerksam gemacht. Nur durch die Reindarstellung der Stoffe und Bestimmung ihrer physikalischen Eigenschaften kann daher die Streitfrage entschieden werden, ob das Ozon ein Gemisch mehrerer Sauerstoff-Modifikationen oder ein einheitlicher Stoff der Formel O_3 ist.

Die Hauptschwierigkeit, die sich dieser Aufgabe entgegenstellt, liegt in der Explosivität des Ozons. Denn der Weg zu seiner Reindarstellung ist vorgezeichnet. Er besteht in der Verflüssigung des bei der stillen elektrischen Entladung entstehenden Sauerstoff-Ozon-Gemisches und der Fraktionierung der so erhaltenen Flüssigkeit. Die Verflüssigung von Ozon-Sauerstoff-Gemischen war schon Hautefeuille und Chappuis (1880), Olszewsky (1887), Goldstein (1893), Troost, Dewar, Ladenburg, Harries und anderen gelungen. Die meisten dieser Forscher aber hatten nach dem, was wir heute wissen, kein reines Ozon erhalten¹⁾.

Die großen Fortschritte, welche die Mikroanalyse im Laufe der letzten Jahrzehnte gemacht hat, ermutigten uns, von neuem an das Problem der Reindarstellung des Ozons heranzutreten, in der Erwartung, schon mit so geringen Mengen des Stoffes auszukommen, daß, selbst wenn Explosionen eintreten, diese ohne ernste Folgen bleiben.

Die folgende Figur 1 gibt eine schematische Übersicht über die von uns verwendete Apparatur. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch entwickelt. Der Elektrolyseur (A) war so eingerichtet, daß er den Sauerstoff mit einem Überdruck von 2 m Wassersäule durch die Apparatur trieb. In Wirklichkeit waren mehrere derartige Elektrolyseure hintereinander geschaltet, von denen jeder bei einer Stromstärke von 2.5 Amp. 500 ccm Sauerstoff pro Stunde lieferte. Die Elektrolyseure standen zur Kühlung in einem von kaltem Wasser durchflossenen Bad. Sie waren mit verd. Schwefelsäure beschickt und mit Platin-Elektroden versehen. Der Sauerstoff sammelte sich in einer etwa 5 l fassenden Vorratsflasche (B) und strich von dort zunächst über ein mit Platin-Asbest beschicktes, auf 300° erhitztes Röhrchen (C), in dem die letzten Spuren Wasserstoff herausgebrannt wur-

¹⁾ Vielleicht war das Ozon, mit dem Olszewsky, Goldstein und Troost arbeiteten, chemisch rein, doch ist dies durch die wenigen physikalischen Konstanten, die diese bestimmten (Olszewsky und Troost den Siedepunkt und Goldstein den Dampfdruck bei -193°) nicht hinreichend erwiesen.

den. Nun wurde das Gas sorgfältig durch Schwefelsäure und Phosphor-
pentoxyd getrocknet (D) und ging durch einen Strömungsmesser (E) und
an einem Manometer (F) vorbei in den Ozonisor (J). Zwischen Mano-

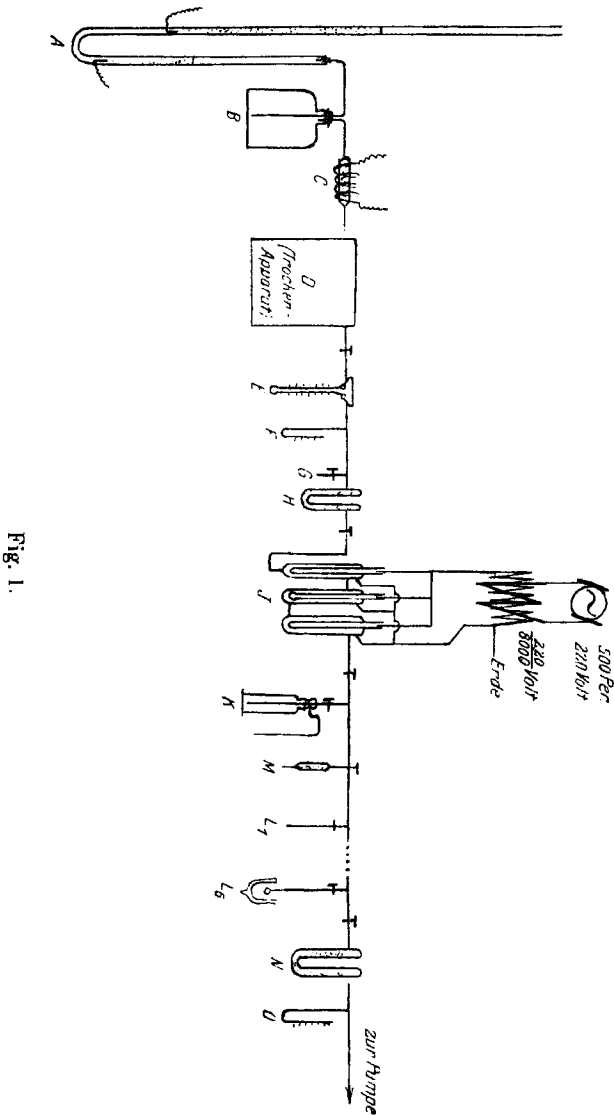


Fig. 1.

meter und Ozonisor war noch ein Auspuff (G) vorgesehen und ein Natriumkalk-Rohr (H), welches das Zurückdiffundieren des Ozons aus dem Ozonisor verhinderte. Das Ozonisor-Rohr hatte die bekannte, von dem einen von uns mehrfach beschriebene Form und lieferte, mit hochgespann-

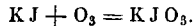
tem (ca. 8000 Volt), 500-frequentigem Wechselstrom betrieben, Ozon von 10—15 Volumprozent. Die hinter dem Ozonisor vorgesehene, seitlich abzweigende Waschflasche (K) diente zur maßanalytischen Kontrolle des Ozongehalts. Daran schloß sich die Verflüssigungsapparatur, die anstelle der im Bilde gezeichneten 2 in Wirklichkeit 6 Zapfstellen (L_1 , L_2 usw.) enthielt, an denen durch flüssige Luft das Sauerstoff-Ozon-Gemisch kondensiert wurde. Die Kondensation erfolgte in kleinen Glasapparaten mit ausgezogenen Capillaren. Die Capillaren wurden in die Zapfstellen hineinsteckt und mit Paraffin gedichtet. Von den Zapfstellen führte eine Leitung zu der hier nicht gezeichneten Pumpen-Anordnung, die aus drei hintereinander geschalteten Pumpen, einer Wasserstrahl-, einer Volmerschen und einer Langmuirschen Quecksilber-Dampfstrahl-Pumpe bestand. Zwischen Zapfstellen und Pumpen befanden sich ein Manometer (O) und davorgeschaltet ein mit Natronkalk gefülltes U-Rohr (N), welches verhinderte, daß hochprozentiges Ozon an das Manometer und in die Pumpen kam. Auch in diesem Teil der Apparatur befand sich ein durch Natronkalk geschützter Austritt in die Atmosphäre (M).

Die Verflüssigung erfolgte in der Weise, daß die Zapfstellen abwechselnd mit der Pumpen-Anordnung und mit dem Ozonisor verbunden wurden. Da das Kondensat stets ozonreicher als der darüber befindliche Luftraum ist, so wurde nach jeder Kondensation der den Gasraum füllende Sauerstoff abgepumpt, mit frischem Ozon-Sauerstoff-Gemisch gefüllt und so fort. Wenn man in dieser Weise einige Tröpfchen einer intensiv violetten Flüssigkeit, die, wie sich später herausstellte, eine Lösung von Sauerstoff in Ozon ist, kondensiert hatte, bildete sich bei jeder weiteren Kondensation darüber eine lichtblaue Flüssigkeit, die eine Lösung von Ozon in Sauerstoff ist. Nach erneutem Evakuieren verdampft zunächst der Sauerstoff dieser zweiten Phase, und das Ozon geht in die erste Phase über. Diese tiefviolette Ozon-Phase enthält immer noch etwa 30% Sauerstoff, stellt also immer noch nicht das reine Ozon dar, sondern dieses muß erst durch weitere Fraktionierung gewonnen werden. Wäre, wie man bisher geglaubt hatte, diese Flüssigkeit ein Gemisch von Ozon und Oxozon, so wäre dies wohl nicht so leicht gewesen. So aber handelte es sich nur darum, Sauerstoff und Ozon von einander zu trennen, die in ihrem Siedepunkte etwa 70° auseinander liegen, und das bot keine weiteren Schwierigkeiten.

Von dem derartig gereinigten Ozon wurden jeweils nur etwa 2—4 mg in einem Kügelchen von etwa 2 ccm Inhalt, das mit einer langen Capillare versehen war, kondensiert. Das Glaskügelchen befand sich in flüssiger Luft. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck des reinen Ozons verschwindend klein, und daher kann die Glaskugel mit dem Pumpen-Aggregat vollkommen evakuiert und dann die Capillare gefahrlos abgeschmolzen werden.

Hierauf ließ man die Glaskugeln sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen; die Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß das Ozon unter diesen Bedingungen unter Drucken zwischen $1/2$ und 2 Atm. stand, was die Glaskugeln trotz ihrer Dünnwandigkeit leicht aushielten.

Die Analyse erfolgte nun in der Weise, daß die Röhrcchen unter einer mit Jodkalium-Lösung gefüllten Mikrobürette (Figur 2) zerstoßen wurden. Der neutrale Sauerstoff sammelte sich im oberen Teil der Bürette und wurde volumetrisch gemessen, der aktive Sauerstoff wurde durch Titration mit Thiosulfat-Lösung in einer Mikrobürette bestimmt. Die Mengenverhältnisse von Ozon und Jodkalium-Lösung wurden derart gewählt, daß die bei der Einwirkung auftretende Alkalität gering war. Dadurch wurde der Fehler vermieden, den frühere Beobachter bei der Bestimmung konzentrierten Ozons mit Jodkalium gemacht hatten, und der, wie der eine von uns in seinen Untersuchungen mit Bencker nachgewiesen hat, darin besteht, daß das Ozon sich in alkalischer Lösung an Jodkalium direkt unter Jodat-Bildung addiert:



Der Ozon-Gehalt erscheint dann zu groß. Außerdem erwies es sich als vorteilhaft, zu der Jodkalium-Lösung von vornherein einen Überschuß von Borsäure hinzuzufügen. Hierdurch wird einerseits die infolge des Auftretens der genannten Nebenreaktion schädliche Alkalität zurückgedrängt, andererseits aber wird die Lösung doch nicht so sauer, daß die in saurer Lösung sonst beobachtete Wasserstoffsuperoxyd-Bildung eintritt, die ebenfalls falsche Werte vortäuscht. Durch diese Analysen wurde also das Verhältnis von aktivem zu inaktivem Sauerstoff bestimmt, und dieses Verhältnis wurde für den Gesamtinhalt der Kolben auch dann noch richtig gefunden, wenn ein beliebiger Teil des Ozons an der inneren Glaswand der Kölbchen adsorbiert war.

Diese Bestimmung läßt sich naturgemäß recht genau ausführen, und dies soll noch nachgeholt werden. Da es aber zunächst darauf ankam, einen Überblick über das ganze Erscheinungsgebiet zu gewinnen, so begnügten wir uns bei unseren ersten Bestimmungen mit einem Fehler von maximal je 5% bei der Messung des Gasvolumens und der Titration, so daß der mögliche Maximalfehler dieser Bestimmung 10% beträgt.

Innerhalb dieser Fehlergrenze wurde das Verhältnis von inaktivem zu aktivem Sauerstoff bei diesen Bestimmungen stets wie 2 zu 1 gefunden, wodurch also der Beweis erbracht war, daß wir tatsächlich reines Ozon der Formel O_3 (Mol.-Gewicht = 48) vor uns hatten.

ccm O_2 (reduziert)	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.02044-n.	inakt. O_2 : akt. O_2	Mol.-Gew.	
			Gef.	Mittel
1.148	4.89	2.05	46.8	} 49.1
2.214	10.40	1.86	51.6	
1.121	4.98	1.97	48.8	

Eine Kontrolle hierfür gewannen wir durch Dumassche Dampfdichte-Bestimmungen. Dieselben wurden in Kügelchen gleicher Art, wie sie zur Maßanalyse dienten, ausgeführt. Es wurden zunächst wieder einige Milligramm reines Ozon bei der Temperatur der flüssigen Luft in diesen Kügelchen kondensiert. Dann wurden sie herausgenommen und in ein Bad von etwa -80° gebracht. In diesem verdampfte das Ozon sehr schnell und trieb dabei die in der Kugel enthaltene Luft heraus. Mehrere Versuche, die Kugeln abzuschmelzen, mißlingen. Obwohl die Capillare haarfein gewählt war, explodierten die Röhren jedesmal, ohne dabei — eine Folge der geringen Substanzmenge — Schaden anzurichten. Schließlich gelang es, die Capillaren durch Paraffin zu verschließen; und dieser Verschluss hielt auch den bei der Erwärmung und teilweisen Zersetzung entstehenden Überdruck sehr gut aus, da es sich durch momentane, stärkere Abkühlung leicht erreichen ließ, daß sich das Paraffin einige Zentimeter tief in die haarfeine Capillare hineinzog.

In dieser Weise wurden die Kügelchen zunächst mit Ozon gefüllt, dann nach Abbrechen der Capillare, mit Luft und schließlich mit Wasser gefüllt gewogen. Die ersten beiden Wägungen erfolgten auf einer Kuhlmannschen Mikrowage.

Auch bei diesen Versuchen begnügten wir uns mit einer geringeren Genauigkeit als der maximal erreichbaren, da schon diese für unsere Zwecke völlig hinreichte.

Ozon- Wägung	Einfüll-		Wägungs-		Luft- Wä- gung	Wass.- Wä- gung	Temp.	Mol.-Gew.	
	Temp.	Bar.- Druck	Temp.	Bar.- Druck				Gef.	Mittel
0.385101	-74°	752.1	20.5°	750	0.383622	1.2859	20.3°	46.55	} 47.93
0.712638	-78.2°	752.1	20.5°	750	0.709719	2.4564	20.3°	46.13	
0.487991	-84.1°	752.1	20.5°	750	0.485664	1.6042	20.3°	51.11	

Von den Bestimmungen der physikalischen Konstanten des Ozons bereitete die des Schmelzpunkts keine besonderen Schwierigkeiten. Infolge der geringeren Stabilität des Ozons gegenüber dem Sauerstoff war zu erwarten, daß der Schmelzpunkt des Ozons tiefer als der des Sauerstoffs liegen würde. Denn der Schmelzpunkt ist nach der bewährten Auffassung Lindemanns derjenige Punkt, bei dem die Schwingungsenergie der Moleküle so groß wird, daß das Krystallgitter zusammenbricht. Der stabile Sauerstoff muß aber ein fester gefügtes Krystallgitter haben als das labile Ozon. Tatsächlich gelang es auch erst durch Anwendung von flüssigem Wasserstoff, Ozon zum Gefrieren zu bringen.

Es bildete sich hierbei eine **dunkelviolette** Krystallmasse. Zog man das Röhrrchen aus dem Wasserstoff heraus und kehrte es um, so blieb die Masse noch 1—2 Sek. fest, dann taute sie auf, und ein Tröpfchen floß in dem Schmelzpunktröhrrchen herunter. Das flüssige Ozon besitzt also auch noch beim Schmelzpunkt eine große Beweglichkeit, d. h. geringe innere Reibung.

Das flüssige Ozon bildet eine tief violettblaue Flüssigkeit von solcher Farbintensität, daß es unmöglich war, durch ein plattgedrücktes Röhrrchen von nur etwa 0.2 mm Dmr. den Faden einer hellbrennenden Glühlampe zu sehen.

Zur Bestimmung des spez. Gewichts diente ein Röhrrchen der aus Figur 4 ersichtlichen Form.

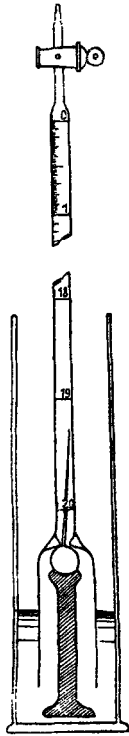


Fig. 2.

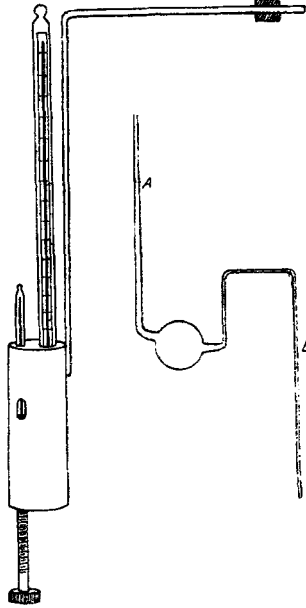


Fig. 3.

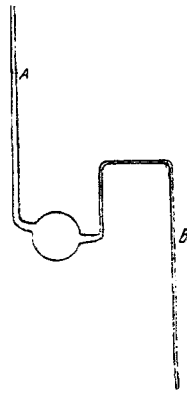


Fig. 4.

In der Kugel wurde zunächst ein Tröpfchen reines Ozon kondensiert und dann die Capillare A, durch welche die Füllung erfolgt war, abgeschmolzen. Nun wurde die seitliche Capillare B in ein Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft eingetaucht, so daß sich alles Ozon in dieser kondensierte. Durch Ausmessen der Länge des Flüssigkeitsfadens und nachheriges Auskalibrieren der Capillare mittels Quecksilbers wurde das Volum des Ozons

bestimmt. Ferner wurde das verschlossene und mit Ozon gefüllte Röhren gewogen und schließlich geöffnet. Durch nachträgliche Wägung wurde dann auch das Gewicht des mit Luft und mit Wasser gefüllten Röhrens bestimmt, so daß sich das Gewicht der Ozon-Füllung berechnen ließ.

Das Verhältnis der so ermittelten Gewichts- und Volum-Werte gibt das spezif. Gewicht. Es wurde bei -182° zu 1.784 ermittelt

Das spezif. Gewicht des flüssigen Sauerstoffs bei der gleichen Temperatur beträgt 1.17. Die spezif. Gewichte verhalten sich also etwa wie die Molekulargewichte, d. h. Sauerstoff- und Ozon-Moleküle nehmen in der Flüssigkeit den gleichen Raum ein.

Zur Bestimmung des Siedepunktes bedienten wir uns eines dreischenkligen Thermoelements Kupfer-Konstantan-Kupfer, dessen eine Lötstelle in schmelzenden Schwefelkohlenstoff tauchte, während die andere Lötstelle zunächst zur Eichung in schmelzenden Äthyläther und dann in das siedende Ozon getaucht wurde. Der Schmelzpunkt des von uns verwandten Schwefelkohlenstoffs wurde durch ein von der Reichsanstalt geeichtes Pentan-Thermometer zu -112.0° , der des Äthyläthers zu -118.8° bestimmt. Während der Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffs mit dem von der Reichsanstalt als Fixpunkt angegebenen Werte (-112.0°) gut übereinstimmte, zeigte schmelzender Äther eine erhebliche Abweichung von dem Normalwert von -116.2° , die wohl auf Verunreinigungen mit Wasser und Alkohol zurückzuführen ist. Der Schmelzpunktsunterschied von Schwefelkohlenstoff und Äther gab einen Galvanometer-Ausschlag von 25.0 Skalenteilen, der vom Schwefelkohlenstoff und Ozon einen solchen von 1.2 Skalenteilen nach der gleichen Seite. Der Siedepunkt des Ozons liegt also um 0.3° tiefer als der Schmelzpunkt des von uns verwandten Schwefelkohlenstoffs, mithin bei -112.3° .

Auch das gasförmige Ozon unterscheidet sich von allen anderen Gasen durch seine intensiv blaue Farbe. Diese intensive Färbung spricht für eine sehr lockere Elektronen-Bindung, steht also mit der Unbeständigkeit des Ozons in nahem Zusammenhange.

	Gewicht	Druck	Temp.
Ballon + Ozon . .	0.647697	756.4	21°
» + Luft . . .	0.638839		
» + Hg	0.688773		
» + Hg + H ₂ O	1.750		20.5°
Hg-Faden 37.93 mm		Ozon-Faden 58.70 mm	

Zur Bestimmung der kritischen Temperatur wurden dickwandige Capillarrohre benutzt, deren Capillare ein Lumen von etwa 0.3 mm besaß. Diese wurden zu $\frac{1}{3}$ mit reinem flüssigen Ozon gefüllt und unter Evakuieren in flüssiger Luft abgeschmolzen. Zur Bestimmung diente ein Metallblock (Figur 3) mit 2 vertikalen Bohrungen, einer für das Thermometer, einer für das Röhren, das durch eine Schraubenführung so gestellt werden konnte,

daß die Trennungsfläche gerade durch die horizontale Bohrung beobachtbar war. Der Metallblock konnte durch Heben und Senken in einem durchsichtigen Dewar-Zylinder, dessen Boden mit Kohlensäure-Äther-Mischung bedeckt war, auf jeder gewünschten Temperatur gehalten werden. Der höchste mit solchen Röhren für die kritische Temperatur ermittelte Wert betrug -5° . Da aber nicht ganz sicher ist, ob beim Abschmelzen dieser dickwandigen Röhren nicht schon eine geringe Zersetzung des Ozons erfolgte, und die kritische Temperatur bekanntlich außerordentlich empfindlich gegen kleine Verunreinigungen ist, so ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß die wahre kritische Temperatur noch einige Grade höher liegt.

Daß flüssiger Sauerstoff und flüssiges Ozon nicht vollkommen mischbar sind, kam unerwartet. Zwar glaubte Alexander Smith¹⁾ mit seinen Mitarbeitern schon eine ähnliche Beobachtung an geschmolzenem Schwefel gemacht zu haben, auch hier sollen sich zwei miteinander nicht vollständig mischbare flüssige Phasen bilden. Diese Erscheinung war aber durch die langsame Umwandlung des dünnen in den dickflüssigen Schwefel vorgetäuscht. Die Nichtmischbarkeit von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Ozon ist also der erste Fall, daß zwei flüssige Modifikationen des gleichen Elementes in zwei Phasen nebeneinander bestehen können. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Sauerstoff in Ozon und Ozon in Sauerstoff zu, und schließlich gehen beide Phasen in eine einzige über. Zur Bestimmung dieses kritischen Punktes wurde das Zweiphasen-Gemisch in einem Röhren, ähnlich dem zur Bestimmung der kritischen Temperatur dienendem, aber dünnerwandigen, eingeschmolzen. Das Röhren wurde an ein Pentan-Thermometer gebunden und in ein durchsichtiges Dewar-Gefäß gesteckt, dessen Boden mehrere Zentimeter hoch mit flüssiger Luft bedeckt war. Durch Heben und Senken ließ sich die Temperatur sehr langsam variieren und minutenlang auf $\frac{1}{2}^{\circ}$ konstant halten. In dieser Weise wurde die kritische Lösungstemperatur zu -158° gefunden. Durch Erhöhung und Erniedrigung um $1-2^{\circ}$ konnten die 2 Phasen beliebig oft gemischt und wieder entmischt werden.

Durch die Untersuchungen von Nernst und Clement, Franz Fischer und seinen Mitarbeitern und anderen ist die thermische Bildung von Ozon aus Sauerstoff vielfach untersucht worden, doch haben diese Untersuchungen zu ganz wider-

¹⁾ Ph. Ch. 54, 257 [1906]; 57 685 [1907].

sprechenden Ergebnissen geführt. Nach dem Nernstschen Wärmesatz sollten sich erst bei 4000° (absol.) nachweisbare Mengen Ozon bilden, während Fischer an glühenden Nernst-Stiften schon bei viel tieferer Temperatur starke Ozon-Bildung gefunden hat. Es ist der Einwand erhoben worden, daß es sich bei der von Fischer beobachteten Ozon-Bildung statt um eine thermische, vielmehr um eine photochemische Erscheinung oder, da dies nach Coehn unwahrscheinlich ist, um eine Wirkung von Elektronen handelt. Die Darstellung reinen Ozons gibt uns ein Mittel, dies zu entscheiden. Bei der Explosion des reinen Ozons beträgt die Maximaltemperatur des Gases, wie sich aus der Zersetzungswärme und spezifischen Wärme — unter Vernachlässigung der zur Ionisation und Lichtemission verbrauchten Energie — berechnen läßt, etwa 4000° (absol.). Bei dieser Temperatur sollten nach dem Nernstschen Theorem gerade noch nachweisbare Mengen Ozon beständig sein. Tatsächlich konnten wir bei der Explosion von reinem Ozon deutlichen Ozon-Geruch wahrnehmen. Bei der Explosion von Ozon-Sauerstoff-Gemischen aber, bei der naturgemäß geringere Maximaltemperaturen, aber — bei geeigneter Mischung — immer noch Temperaturen von mehr als 2000° (absol.) erreicht werden, waren auch nicht Spuren von Ozon nachzuweisen. Schon durch diese qualitativen Beobachtungen ist erwiesen, daß bei den Fischerschen Versuchen keine rein thermische Ozon-Bildung vorliegt, sondern daß zu solcher viel höhere Temperaturen nötig sind. Systematische Explosionsversuche von Ozon-Sauerstoff-Gemischen, bei denen die Explosions-Temperatur, Ionisation und Lichtemission gemessen werden soll, werden die quantitative Entscheidung erbringen.

Daß Ozon durch Katalysatoren (besonders Spuren von Äther) leicht zur explosiven Zersetzung gebracht wird, ist bekannt. Die meisten bisher beobachteten Ozon-Explosionen waren solche Katalysator-Explosionen. Es war daher unser Bestreben, und dies ist uns auch bisweilen gelungen, die Anwesenheit von Ozon-Zerstörern zu vermeiden, und dadurch haben wir eine ganz ungeahnte Stabilität des Ozons erzielt. Nach den Berechnungen von Warburg sollte reines Ozon bei 16° in 167 Std. zur Hälfte zerfallen. Nach unseren Beobachtungen kann es aber bisweilen mehrere Wochen dauern, bis der Zerfall so weit fortgeschritten ist. Die colorimetrische Beobachtung im sichtbaren Gebiet gibt bei dem stark gefärbten konzentrierten Ozon ein einfaches Mittel, den Ozon-Zerfall genau zu verfolgen, ohne daß ein das Ozon stärker katalysierender Stoff als Glas mit diesem in Berührung kommt. Bringt man gas-

förmiges Ozon mit Eisen, Wasser oder dergleichen in Berührung, so zerfällt es sehr schnell. Und da schon minimale Mengen dieser Stoffe katalytisch wirksam sind, so zeigen bisweilen Röhrrchen, bei denen man alle Katalysatoren ausgeschlossen glaubte, doch einen viel schnelleren Zerfall als andere. Diese Erscheinungen weisen darauf hin, daß der bisher beobachtete, sogenannte »homogene« Ozon-Zerfall immer noch eine heterogene Reaktion ist.

Bei heftigen Druckschwankungen (z. B. Schlag) ist das Ozon in allen drei Aggregatzuständen explosiv.

Niemals aber wurde bisher eine Explosion bei leichter Berührung des flüssigen oder festen Ozons beobachtet, ebensowenig bei plötzlicher Erstarrung der Flüssigkeit.

Nach dem hier Mitgeteilten wird wohl kein Zweifel bestehen, daß wir reines Ozon der Formel O_3 in Händen hatten, und es bleibt nur die Frage: Kann dieses Ozon noch Oxozon enthalten, und wieviel Prozent kann diese Beimischung im ungünstigsten Falle betragen haben? Das Ozon-Sauerstoff-Gemisch, von welchem wir bei der Reindarstellung ausgingen, war etwa 15-proz., weder mit Schwefelsäure noch mit Kaliumhydroxyd in Berührung gekommen und sollte daher nach den Angaben von Harries etwa 30% Oxozon enthalten. Vergleichen wir in der folgenden Tabelle die physikalischen Konstanten von Sauerstoff und Ozon, so sehen wir, daß sie sich außerordentlich voneinander unterscheiden.

Physikalische Konstanten.

	Mol.-Gew.	Spez. Gew. (flüssig)	Schmp.	Sdp.	Krit. Temp.	Krit. Lösungstemp.
Sauerstoff . . .	32	1.17	—227° 46° (absol.)	—183° 90° (absol.)	—118° 155° (absol.)	—158° 115° (absol.)
Ozon	48	1.78	—250° 20° (absol.)	—112.3° 160° (absol.)	—5° 268° (absol.)	

Wir können daher mit Sicherheit vorhersagen, daß Oxozon der Formel O_4 einen mehrere Grade tieferen Schmelzpunkt, einen um mehrere 10^0 höheren Siedepunkt und eine um mehr als 50^0 höhere kritische Temperatur als Ozon besitzen müßte. Nimmt man hinzu, daß Sauerstoff und Ozon so verschieden sind, daß sie sich in flüssiger Form nicht einmal vollständig mischen, so

kann kein Zweifel bestehen, daß sich schon bei einem Gehalt von wenigen Prozenten Oxozon im Roh-Ozon seine Gegenwart in den höchst siedenden Fraktionen, in denen sich das Oxozon hätte ansammeln müssen, deutlich bemerkbar gemacht hätte. Ein Gehalt von Bruchteilen eines Prozentes Oxozon in Ozon, der uns vielleicht entgangen sein könnte, würde aber zur Erklärung der Bildung der Oxozonide des Butylens und anderer organischer Stoffe — und hierzu ist ja der Name Oxozon hauptsächlich geschaffen worden¹⁾ — nicht ausreichen. So sind alle Hypothesen über die Oxozone in sich zusammengefallen.

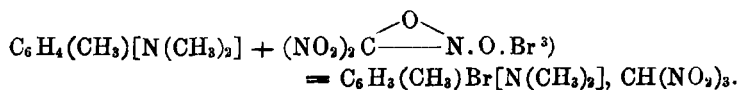
Um aber nicht mit einem negativen Ergebnis zu schließen, so sei als ein positives, und zwar ein solches, das über die am Ozon gesammelten Erfahrungen hinausgeht, nochmals hervorgehoben, daß man unter Verwendung mikroanalytischer Methoden auch Substanzen zu meistern und in den Bereich chemischer Forschung zu ziehen vermag, deren Explosivität bisher alle Wissenschaftler vor ihrer Untersuchung zurückschreckte, was noch an anderen Beispielen bewiesen werden soll.

237. Erich Schmidt, Walter Bartholomé und Alfred Lübke: Zur Kenntnis des Brom-trinitro-methans (I. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Mai 1922.)

Wie die Nitrogruppe durch Tetranitro-methan²⁾ läßt sich Brom mittels Brom-trinitro-methans in den aromatischen Kern einführen. So erhält man z. B. aus *N*-Dimethyl-*o* (bezw. -*m*)-toluidin und Brom-trinitro-methan in alkoholischer Lösung das Nitroformsalz des *p*-Brom-*N*-Dimethyl-*o* (bezw. -*m*)-toluidins nach folgender Gleichung:



Läßt man ferner Brom-trinitro-methan bei Gegenwart von Alkohol auf olefinische Doppelbindungen einwirken, so

¹⁾ Die von Ladenburg und Lehmann im konz. Ozon beobachteten Absorptionsstreifen rührten wahrscheinlich von Stickoxyden her.

²⁾ E. Schmidt und H. Fischer, B. 53, 1529 [1920].

³⁾ vergl. R. Willstätter und V. Hottenroth, B. 37, 1778 ff. [1904].