

Optische Bestimmung in Chloroform-Lösung: 0.2342 g Sbst., Gesamtgewicht 15.5500 g, spez. Gew. 1.54, Drehung im 1-dm-Rohr bei 15°: -1.52° .

$$[\alpha]_D^{15} = - \frac{1.52^{\circ} \times 15.5500}{1 \times 1.54 \times 0.2342} = - 65.5^{\circ}.$$

240. K. A. Hofmann und Paul Kronenberg: Die Darstellung von Ozon mittels Flammen als Vorlesungsversuch.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juni 1924.)

Über die Bildung von Ozon in Flammen haben neuerdings W. Manchot und E. Bauer¹⁾ ausführlich berichtet. Sie konnten mit der Silberblech-Reaktion in Flammen von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas, Methan, Äthylen, Acetylen, Cyan auch bei völliger Trocknung der Gase das Ozon nachweisen und fanden als niederste Temperatur eines ozonhaltigen Flammenteiles etwa 900°. Durch Vergleich der Schwärzung des Silberblechs in der Flamme mit der durch einen ozonisierten Sauerstoffstrom von bekanntem Gehalt hervorgerufenen wurde der Ozongehalt der Gebläseflamme, von Wasserstoff zu etwa 0.1% Ozon, von Acetylen zu mindestens 1% Ozon ermittelt.

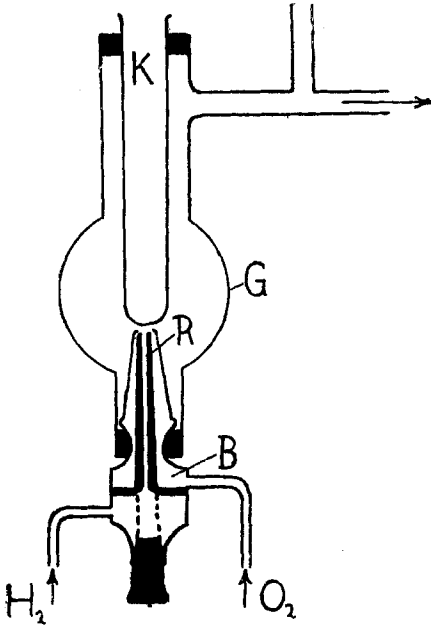
Trotz dieser sehr erheblichen Konzentration des Ozons in den Flammen erwies es sich bisher als außerordentlich schwierig, das Ozon außerhalb der Flammen nachzuweisen. Nur in einem Fall gelang es den genannten Autoren, durch scharfes Einblasen von Sauerstoff in 6 ccm Entfernung von der Flammenspitze das Ozon auf Silberblech zu erkennen, doch war der Geruch nach Ozon nicht wahrnehmbar. Manchot erklärt dieses Versagen der Ozonreaktionen außerhalb der Flammen mit dem Temperaturgefälle um die Flammen, indem bei den üblichen Gasgeschwindigkeiten das Ozon schon bei 300° in kürzester Zeit vollständig zerfällt.

Wir fanden, daß aus bestimmten Wasserstoff-, Leuchtgas- oder Acetylen-Flammen so große Mengen Ozon entweichen, daß seine wichtigsten Reaktionen ohne weiteres gelingen und der Geruch auch in großen Räumen sehr kräftig auftritt. Hierzu muß man die bisherigen Versuchsanordnungen verlassen, indem man erstens das Brenngas in den Sauerstoffstrom hineinführt, also die umgekehrte Gebläseflamme anwendet, zweitens die Flamme auf einen Kegel von wenigen Millimetern Höhe einschränkt, drittens die Gase nach der Flamme abkühlt.

Beschreibung der Versuche.

Der bestehende Apparat zeigt im unteren Teil ein Mikro-Gebläse, wie es gebraucht wird, um Zirkonscheibchen zum strahlenden Weißglühen zu bringen. Durch das innere Rohr R werden die Brenngase eingeführt, durch das Umhüllungsrohr der getrocknete Sauerstoff. In das kugelig erweiterte Glasrohr G wird der Brenner erst eingesetzt, wenn die Flamme brennt. Zu dem Quarzrohr K läuft Wasser, das oben überlaufend das Glasrohr G möglichst allseitig außen berieselt. Die Kühlung der Flammenspitze durch das Quarzrohr ist nicht sehr wesentlich für den Erfolg, man kann für Vorlesungsversuche das Quarzrohr weglassen. Dagegen muß das

1) Z. a. Ch. 133, 311 [1924]; siehe dort auch das übrige Schrifttum.



Glasrohr G von außen gekühlt werden, weil es sonst alsbald zu heiß wird und erweicht oder springt. Das T-Rohr am oberen Ende von G dient zum Abzweigen beliebiger Teile des austretenden Gases für die einzelnen Versuche.

I. Innen Wasserstoff, außen Sauerstoff.

Die besten Ausbeuten an Ozon werden erhalten, wenn das innere, den Wasserstoff zuführende Rohr R $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mm über das äußere, den Sauerstoff zuführende Rohr hervorragt und wenn etwa 15 Liter H_2 sowie 250 Liter O_2 in 1 Stde. durchlaufen. Dabei bildet die Wasserstoff-Flamme einen blaßbläulichen, kaum sichtbar leuchtenden Kegel von etwa 2 mm Höhe und einem Basis-Durchmesser von etwa 1 mm.

Der Geruch des austretenden Gases nach Ozon ist in nächster Nähe so stark, daß er nur kurze Zeit zu ertragen ist und viele Meter weit noch deutlich wird. Er-

wärmtes Silberblech wird sofort gebräunt und bald schwarz. Eine stark blaugefärbte Lösung von Indigo-Schwefelsäure wird beim Durchleiten des Gases in 1–2 Min. entfärbt; ein Quecksilbertropfen haftet noch $\frac{1}{2}$ Min. am Glas; Arnolds Reagens, sowie Jodkalium-Stärke-Papier werden augenblicklich gefärbt. Selbst das Rauchen von Terpentinöl wird sichtbar.

Zur quantitativen Bestimmung ließen wir das Gas durch 1-proz. Jodkalium-Lösung treten, säuerten an und titrierten mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat in CO_2 -Atmosphäre: 1. 15 l H_2 und 200 l O_2 pro Stunde | 10 l des abziehenden Gases entsprechen 4.15 ccm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat = 0.465 ccm O_3 ; demnach 100 l = 4.65 ccm O_3 = $4.65 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Ozon und auf 1 l H_2 sind entstanden 0,6 ccm O_3 . — 2. 15 l H_2 und 250 l O_2 pro Stunde | 10 l = 5.80 ccm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat = 0.65 ccm O_3 ; 100 l = 6.5 ccm O_3 = $6.5 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Ozon und auf 1 l H_2 = 1 ccm O_3 . — 3. 15 l H_2 und 300 l O_2 pro Stunde | 10 l = 5.34 ccm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat = 0.6 ccm O_3 ; 100 l = 6.0 ccm O_3 = $6 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Ozon und auf 1 l H_2 = 1.2 ccm O_3 .

II. Innen Leuchtgas, außen Sauerstoff.

1. 10 l Leuchtgas und 250 l O_2 pro Stunde | 10 l = 4.67 ccm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat = 0.52 ccm O_3 ; 100 l = 5.2 ccm O_3 = $5.2 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Ozon und auf 1 l Leuchtgas = 1.2 ccm O_3 . — 2. 11 l Leuchtgas und 250 l O_2 pro Stunde | 10 l = 4.7 ccm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat = 0.53 ccm O_3 ; 100 l = 5.3 ccm O_3 = $5.3 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Ozon und auf 1 l Leuchtgas = 1.1 ccm O_3 .

Qualitativ waren die Erscheinungen mit Leuchtgas denen mit Wasserstoff gleich. Sowohl bei Wasserstoff als auch bei Leuchtgas gibt das infolge der Kühlung am Quarzrohr und am äußeren Glasrohr kondensierte Wasser mit Titanschwefelsäure deutliche Wasserstoffperoxyd-Reaktion, wie dies abgeschreckte Flammen stets zeigen.

III. Innen Acetylen, außen Sauerstoff.

Wegen des erhöhten Sauerstoff-Bedarfes erfordert die Acetylen-Flamme eine andere Einstellung des inneren Rohres R. Dieses muß etwa 2 mm unterhalb des äußeren, den Sauerstoff zuführenden Rohres enden, und es

dürfen nur 2.5—5 l Acetylen sowie 150—200 l O_2 in 1 Stde. durchlaufen. Das Acetylen wurde einer Aceton-Acetylen-Bombe entnommen.

Diese Acetylen-Flamme bildet einen blendend weißen Kegel von etwa 1 mm Basis Dmr. und 1—1.5 mm Höhe. Aus der Spitze treten winzige fahlbläuliche Flämmchen hervor. Das Spektrum des Kegels zeigt ein scharfes Bandenspektrum mit den Kanten 609.5, 564, 516.5, 474, 437, 432 λ .

Der Geruch nach Ozon und dessen Reaktionen treten meist noch etwas kräftiger auf als bei 1. und 2., wo H_2 bzw. Leuchtgas die Flamme bilden, doch sind die Konzentrationen nicht wesentlich höher als bei diesen.

1. 2.5 l C_2H_2 und 150 l O_2 pro Stunde | 10 l = 5.61 ccn $n/100$ -Thiosulfat = 0.63 ccn O_3 ; 100 l = 6.3 ccn O_3 = $6.3 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Ozon und auf 1 l C_2H_2 = 3.6 ccn O_3 .
 2. 2.5 l C_2H_2 und 200 l O_2 pro Stunde | 10 l = 6.8 ccn $n/100$ Thiosulfat = 0.75 ccn O_3 ; 100 l = 7.5 ccn O_3 = $7.5 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Ozon und auf 1 l C_2H_2 = 5.8 ccn O_3 .

Auf dasselbe Volumen an verbrauchtem Brenngas berechnet, sind demnach die Ozon-Ausbeuten bei Acetylen 4—5-mal so groß als bei Wasserstoff, was ungefähr dem Verhältnis der Verbrennungswärme gleicher Volumina 4.3 entspricht.

Diese Übereinstimmung darf jedoch noch nicht als Beweis für die thermische Bildung von Ozon in Flammen gelten; denn das dem Wasserstoff um das 1.7-fache hinsichtlich des Verbrennungswertes überlegene Leuchtgas liefert nach II ziemlich dieselben Ozon-Ausbeuten wie der Wasserstoff, wobei allerdings zu bemerken ist, daß für Leuchtgas die günstigsten Versuchsbedingungen hinsichtlich der Brennerstellung und des Strömungsverhältnisses der Gase noch nicht ausprobiert worden sind. Ausführliche Versuche auch mit anderen Brenngasen können erst darüber entscheiden, ob eine einfache zahlenmäßige Beziehung zwischen dem kalorischen Effekt und der Ozon-Ausbeute besteht.

Nach dem Wärmetheorem von Nernst können bei den hier zur Geltung kommenden Temperaturen von 2000—3000° nur 10^{-6} — 10^{-5} % Ozon entstehen, mithin tausend- bis zehntausendmal weniger als wir außerhalb der Flamme fanden. Innerhalb der Flammen fanden W. Manchot und E. Bauer noch viel höhere Ozon-Konzentrationen, weshalb sie die Ozonbildung in Flammen von elektrischen Vorgängen herleiten wollen, wie dies E. Riesenfeld auch für die Ozonbildung an weißglühenden Nernst-Stiften nach Franz Fischer annimmt.

Da die Verbrennung wie jede chemische Umsetzung letzten Endes auf elektrischen Vorgängen beruht, ist obige Annahme jedenfalls im allgemeinen zulässig, doch kann man Näheres wohl kaum ableiten, weil sich bei Verbrennungen die Teilnehmer in höchst turbulenten Zuständen befinden.

Über die den Austritt von Ozon aus den Flammen ermöglichenden Bedingungen unserer Versuche ist zu bemerken, daß zunächst das Brenngas in einer Umgebung von strömendem überschüssigem Sauerstoff brennt. Dadurch wird verhindert, daß das in oder an der Flamme gebildete Ozon bei seinem Weggang noch unverbrannte, reduzierend wirkende Gasteilchen antrifft und von diesen verbraucht wird. Zudem ist der an der Flamme außen und nach oben strömende Sauerstoff in geringer Entfernung vom Verbrennungsherde schon kühl, was den thermischen Zerfall des Ozons vermindert. Im gleichen Sinne wirkt die obere und seitliche Kühlung durch Wasser.

Besonders günstig ist bei unseren Versuchen die Zusammendrängung der Verbrennung auf einen winzigen Kegel, wodurch die Verbrennungsintensität

gesteigert und zugleich verhindert wird, daß das gebildete Ozon in der Flamme verweilt. Dagegen haben W. Manchot und E. Baurer sehr große, absichtlich verlängerte Flammen von 15cm Länge und darüber angewendet, was wohl die Bildung von Ozon in der Flamme begünstigt, den Austritt aber erschwert. Wird bei unserer Anordnung die Strömungsgeschwindigkeit des Brenngases wesentlich gesteigert, so wächst die Flamme, während die Ozon-Ausbeute sinkt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

241. H. Staudinger:

Über die Konstitution des Kautschuks (6. Mitteilung¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 2. Juni 1924.)

Die Konstitution des Kautschuks ist bisher nicht völlig aufgeklärt, denn es ist nicht gelungen, Molekulargewichtsbestimmungen bei diesem nur kolloidallöslichen Stoff auszuführen. Man nahm vor allem auf Grund der Untersuchungen von Harries an, daß sich Kautschuk durch Zusammenlagern von Isopren-Molekülen in 1,4-Stellung gebildet habe, wobei primär noch unbekannte ungesättigte Ringsysteme entstehen, die durch Nebenvalenzbindung zu dem kolloiden Kautschuk führen. Um die Konstitution des Grundkörpers kennen zu lernen, hielt es Harries für wichtig, den Kautschuk zu reduzieren²⁾. Nach seiner Annahme sollte sich das gesättigte Reduktionsprodukt im Hochvakuum destillieren lassen, da es sich infolge des Fehlens der Doppelbindungen, nicht mehr wie der Kautschuk zu Kolloidmolekeln zusammenlagern könne.

Der Kautschuk widerstand früher allen Versuchen zur Reduktion. In letzter Zeit ist diese aber ziemlich gleichzeitig von verschiedener Seite durchgeführt worden³⁾. So zeigten Staudinger und Fritsch, daß er sich mit Wasserstoff unter starkem Druck und höherer Temperatur (ca. 270°) bei Gegenwart von Platin oder Palladium als Katalysator in einen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ reduzieren läßt. Damit war die frühere Annahme hinfällig, daß der kolloide Kautschuk durch Assoziation eines unbekanntes, ungesättigten Primärmoleküls entstanden sei, denn dieses gesättigte Reduktionsprodukt war ebenfalls kolloid, und ließ sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. Übrigens hätte es dieser Reduktion nicht bedurft, um zu zeigen, daß die frühere Auffassung über die Konstitution des Kautschuks unrichtig ist, denn es waren schon lange eine Reihe von gesättigten Kautschukderivaten bekannt mit ebenfalls kolloiden Eigenschaften; ich erinnere nur an seine Hydrohalogenide.

¹⁾ 5. Mitteilung: Helv. 5, 785 [1922]; vergl. ferner: J. Fritsch: Die Konstitution des Kautschuks, Seldwyla-Verlag, Zürich 1923.

²⁾ vergl. Harries, »Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten«, Berlin 1919, S. 48.

³⁾ vergl. H. Staudinger und J. Fritsch, Helv. 5, 785 [1922]; ferner R. Pummerer und P. A. Burkard, B. 55, 3458 [1922]; ferner C. Harries, B. 56, 1051 [1923] und Kolloid-Ztschr. 33, 183; C. Harries und Evers, C. 1921, III 1358.