

Über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons in wässriger Lösung

von

V. Rothmund und A. Burgstaller.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Tafel und 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1913.)

Während über die Geschwindigkeit, mit der sich gasförmiges Ozon zersetzt, eine Reihe von Untersuchungen vorliegt, ist über den analogen Vorgang, wenn er sich in wässriger Lösung abspielt, so gut wie nichts bekannt, und es scheint die Annahme verbreitet zu sein, daß der Zerfall hier außerordentlich rasch erfolgt.

Daß sich relativ konzentrierte Ozonlösungen herstellen lassen, geht aus der durch neuere Untersuchungen nachgewiesenen ziemlich großen Löslichkeit des Ozons¹ in Wasser hervor; durch diese wurde die frühere, auf Schönbein zurückgehende, aber auch in neuerer Zeit² noch verbreitete Ansicht, daß Ozon in Wasser kaum merklich löslich sei, widerlegt. Somit ist auch die Möglichkeit gegeben, die Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Ozons zu messen.

Darstellung des Ozons.

Um einigermaßen starke Ozonlösungen zu erzielen, war es erforderlich, hochprozentiges Ozon darzustellen. Hierzu

¹ Vgl. Mailfert, C. R. 119, 951 (1894). — V. Rothmund, Festschrift für W. Nernst, Halle 1912, p. 391.

² Vgl. z. B. A. Ladenburg, Ber. d. D. ch. Ges., 31, 2510 (1898). — A. Stähler, Einführung in die anorganische Chemie, p. 152 (Leipzig 1910).

sind in neuerer Zeit eine Reihe von Versuchsanordnungen beschrieben worden. Nach verschiedenen Vorversuchen, auf die nicht näher eingegangen werden soll, wählten wir folgende Anordnung (siehe die Tafel):

Um jede Möglichkeit der Bildung von Stickstoffoxyden, welche, wie bekannt, auf die Ausbeute an Ozon ungünstig wirken und auch bei den späteren Versuchen stören konnten, auszuschließen, wurde der Sauerstoff elektrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure mit einer Stromstärke von 7 bis 10 Amp. in einer Glasglocke entwickelt, wobei die Gefahr eines Eintritts von Wasserstoff durch Hochstellung der Kathode tunlichst vermieden wurde. Nach dem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd wurde das Gas in den Ozonisor geleitet, der von den genannten Vorlagen mittels eines mit sirupöser Metaphosphorsäure geschmierten Glashahns abgesperrt werden konnte. Der Ozonisor selbst, im wesentlichen nach dem Siemens-Berthelot'schen Prinzip konstruiert,¹ bestand aus sechs Doppelröhren von etwa 20 *cm* Länge, welche paarweise U-förmig gebogen und so zusammengeschaltet waren, daß der Gasstrom dieselben hintereinander passierte. Nach C. Harries,² der allerdings eine etwas abweichende Versuchsanordnung verwendete, ist bei nicht zu großer Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes die Hintereinanderschaltung zur Erzielung eines stärkeren Ozons vorteilhafter als die Parallelschaltung. Die Innenröhren waren zuerst mit Wasser, bei den Versuchen mit starker Kühlung mit Quecksilber gefüllt und sämtlich untereinander und mit dem einen Pol des Induktatoriums durch Platindrähte, die in dünnen Glasröhrchen liefen, verbunden; die Außenröhren waren sorgfältig mit Stanniol umwickelt, ebenfalls unter sich leitend verbunden und an den anderen Pol angeschlossen. Das Induktorium gab bei Anwendung einer primären Stromstärke von 2 bis 3 Amp. etwa 25 *cm* Funkenlänge; zur Unterbrechung diente ein Quecksilberstrahlunterbrecher der A. E. G.

¹ Vgl. auch R. Luther und J. K. H. Inglis, *Zeitschr. phys. Ch.*, **43**, 231 (1903).

² *Ber. d. D. ch. Ges.*, **39**, 3667 (1906).

Der Prozentgehalt an Ozon war sehr schwankend, auch bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen. Trockenheit des Sauerstoffs ist, wie von vielen Seiten gefunden wurde, günstig, doch, wie es scheint, nur bis zu einer gewissen Grenze,¹ da, wenn der sorgfältig getrocknete Sauerstoff den Apparat längere Zeit passiert hatte, die Ausbeute sukzessive schlechter wurde, während der Wiedereintritt geringer Mengen feuchter Luft den früheren leistungsfähigen Zustand mit einem Male wiederherstellte.

Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes hielten wir zwischen $1\frac{1}{2}$ bis 2 l in der Stunde, innerhalb welcher Grenzen sich kein merklicher Einfluß auf den Grad der Ozonisierung erkennen ließ.

Bei Zimmertemperatur, wobei die Temperatur des Wassers in den Innenröhren des Ozonisators auf zirka 30° stieg, erhielten wir im Durchschnitt 7% (Gewichtsprozente) Ozon, bei 0° , wenn auch die Innenkühlung mit Eisstückchen erfolgte, bis 15% , bei Anwendung einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zur Außen- und Eis zur Innenkühlung bis $17\cdot5\%$. Da die Kühlung der Innenröhren durch Eis ziemlich umständlich und unzureichend war, wurde zur Erzielung einer ausgiebigen und bequemen Kühlung der Ozonisator in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton, das sich in einem Dewargefäß befand, versenkt; die Innenröhren waren dabei mit Quecksilber gefüllt, welches sich während der ganzen Dauer der Ozondarstellung im festen Zustand erhielt. In diesem Falle gewannen wir durchschnittlich 25% an Ozon, häufig bis 30% . Es läßt sich also durch derart energische Kühlung des Ozonisators ein bedeutend ozonreicherer Sauerstoff herstellen, als es Harries² mit viel größeren Mitteln gelang; freilich wandte letzterer eine ungefähr zehnmal größere Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes an.

Es wurde auch versucht, durch Kondensation mit flüssiger Luft und fraktionierte Destillation den Ozongehalt weitgehend

¹ Vgl. Shenstone, J. chem. soc., *71*, 471 (1897). — Chapman und Jones, J. chem. soc., *99*, 1811 (1911).

² L. c.

zu verstärken, jedoch ohne besonderen Erfolg im Verhältnis zu den erhöhten Komplikationen.

Das erhaltene Ozon wurde nach dem Verfahren von Brodie¹ in zwei, je 2 bis 3 l fassenden Glasglockengasometern, deren jeder für sich durch Hähne absperrbar war, über konzentrierter Schwefelsäure, welche Ozon sehr wenig löst, aufgefangen. Von den Gasometern führten zwei mit Hähnen versehene Glasröhren zu einem hochgestellten Schwefelsäurereservoir; dieses wiederum war mit einer Saugpumpe verbunden, so daß der Druck in den Gasometern beliebig reguliert werden konnte.

Wie schon Brodie feststellte, ist Ozon über konzentrierter Schwefelsäure recht beständig; wir fanden eine Abnahme von ungefähr 5% der vorhandenen Ozonmenge in 24 Stunden bei einem Durchschnittsgehalt von 10% Ozon und Zimmertemperatur.

Herstellung der Ozonlösungen.

Der ozonisierte Sauerstoffstrom wurde ausschließlich durch Glasröhren geführt, die aneinander geschmolzen oder durch Schcliffe verbunden waren. Als Dichtungsmittel für letztere sowie auch für die Glashähne, wo es erforderlich schien, diente eine sirupdicke Lösung von Metaphosphorsäure, die allerdings unter dem Einfluß des getrockneten Gases nach einiger Zeit erhärtete und dann erneuert werden mußte; ein Gemisch von Schwefelsäure und Metaphosphorsäure eignet sich, da es für sich schon eine feste Ausscheidung gibt, nicht hierzu.

Die Herstellung der Ozonlösungen geschah in einem ungefähr 600 cm³ fassenden Rundkolben, an dessen Boden ein Glashahn mit 4 bis 5 mm weiter Bohrung und einem zu einer Spitze von gleichem Lumen ausgezogenen Endrohrstück angeschmolzen war. Die Zuführung des Gases erfolgte durch einen Dreiweghahn *D*, der es ermöglichte, dasselbe entweder durch ein bis fast an den Boden des Kolbens reichendes, mit mehreren kleinen Ausströmungsöffnungen versehenes Einleitungsrohr *E* in die Flüssigkeit oder direkt auf dem Wege *sdg* in den Gasraum oberhalb zu führen; dadurch wurde erreicht,

¹ Phil. Trans., 162, 439 (1873).

daß die Lösung beim Abfüllen stets mit ozonhaltigem Sauerstoff in Berührung stand und daher kein Ozon abgeben konnte. An das Einleitungsrohr war im Innern des Absorptionskolbens ein Thermometer mittels zweier Glaszäpfchen befestigt. Das Absorptionsgefäß selbst war in eine mit Eis gefüllten zylindrischen Zinkblechwanne eingebettet und mit Siegelack eingedichtet, derart, daß nur der Bodenhahn, soweit es gerade nötig war, herausragte. Das aus dem Kolben entweichende Gas wurde durch vorgelegte Jodkaliumlösung absorbiert.

Unabhängig von diesem Teil der ganzen Versuchsanordnung konnte vermöge einer *T*-Rohrabzweigung mit Hahn das aus den Gasometern kommende Gas jederzeit ohne Unterbrechung des zur Absorption gelangenden Gasstromes analysiert werden.

Die Versuche wurden sämtlich bei 0° C. ausgeführt. Ihr Gang war folgender. Der in der oben angegebenen Weise möglichst kräftig ozonisierte Sauerstoff wurde aus dem einen Gasometer in das mit der auf 0° C. vorgekühlten Lösung gefüllte Absorptionsgefäß etwa $1\frac{3}{4}$ Stunden lang mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 l in der Stunde kontinuierlich eingeleitet; es war nach dieser Zeit die Sättigung allerdings noch nicht ganz erreicht, die Lösung jedoch so reich an Ozon, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte. Nach kräftigem Umschütteln, wobei das Absorptionsgefäß bei geschlossenen Hähnen vom Schliff *S* abgezogen und dann rasch wieder an diesen angeschoben werden mußte, und Herstellung der Verbindung des zweiten unter hohen Druck gestellten (in der Figur nicht gezeichneten) Gasometers mit dem Gasraum über der Lösung durch entsprechende Drehung des Dreiweghahns wurde die erhaltene Ozonlösung in fünf bis sieben aus einem bereitstehenden Eisbad entnommene, weithalsige und mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Erlenmeyerkölbchen von 70 oder 50 cm^3 Inhalt derart eingefüllt, daß kein Gasraum blieb. Die Füllung sämtlicher Kölbchen dauerte im Durchschnitt 1 Minute. Um ein Wirbeln der Lösung beim Ausfließen und den dadurch bedingten Gasverlust zu vermeiden, mußte das untere Rohrstück des Ablasshahns von allem Anfang an mit

Lösung gefüllt werden; da diese Flüssigkeitsmenge natürlich nicht mit Ozon in Berührung kommen konnte, wurden vor dem Abfüllen in die Kölbchen zur Vermeidung von Konzentrationsfehlern ungefähr 20 cm^3 abgelassen, wodurch zugleich eine Abkühlung des Bodenhahnstückes auf 0° erreicht wurde. Es gelangte bei allen Versuchen soviel Lösung zur Verwendung, daß nach dem Füllen der Kölbchen immer noch etwa 150 cm^3 Lösung im Kolben zurückblieben; diese Vorsichtsmaßregel schien notwendig mit Rücksicht darauf, daß die Lösungen, wie schon erwähnt, nicht ganz gesättigt waren und sich daher während des Abfüllens an der Oberflächenschicht mit Ozon anreichern konnten.

Um zu prüfen, ob sich unter diesen Bedingungen auch wirklich in allen Kölbchen Ozonlösung von gleicher Konzentration befand, wurde ein Versuch in der eben beschriebenen Weise ausgeführt. Die Bestimmung des Inhaltes zweier Kölbchen direkt nach dem Füllen ergab 0.001550 und 0.001540 Millimole Ozon im Kubikzentimeter, dreier weiterer Kölbchen nach 24stündigem Stehen im Eisbad übereinstimmend 0.000968 Millimole Ozon im Kubikzentimeter. Hieraus geht hervor, daß die angewendete Methode einwandfrei ist.

Ein merklicher Anstieg der Temperatur während des Abfüllens trat nicht ein; wie ein Versuch zeigte, stieg dieselbe auf $+0.2^\circ$, um nach 5 Minuten im Eisbad wieder auf 0° zu sinken.

Die gefüllten Kölbchen wurden sogleich wieder in das erwähnte geräumige, mit doppeltem Eismantel versehene und überdies oben mit einer eisgefüllten Porzellanschale und einem Deckel verschlossene Eisbad gestellt, nach passenden Zeiten herausgenommen, ihr Inhalt in Bechergläser mit alkalischem Jodkalium gegossen und titriert; hierbei zeigte es sich, daß die weite Halsöffnung sehr wesentlich war, da bei enger Öffnung das Ausfließen der Lösung zu langsam und unregelmäßig erfolgte. Damit waren aber Ozonverluste verknüpft, wie aus einem vergleichsweise mit enghalsigem Kölbchen ausgeführten Versuche hervorging.

Das zu den Versuchen verwendete Wasser wurde über Kaliumpermanganat durch einen Zinnkühler destilliert und

zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von höchstens $1 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ bei 18° .

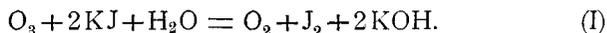
Bestimmung des Ozongehaltes.

Von den Methoden zur Bestimmung des Ozons gilt mit Recht die jodometrische als die genaueste, vorausgesetzt, daß die richtigen Bedingungen eingehalten werden.

Daß man ganz verschiedene Werte erhält, je nachdem man das Ozon in neutrales Jodkalium einleitet und dann erst ansäuert oder es direkt auf saure Jodkaliumlösung einwirken läßt, hat schon G. Meissner¹ gefunden.

J. L. Soret² und v. Babo und Claus³ haben gezeigt, daß im ersteren Falle richtige, d. h. mit den aus der Expansion oder Kontraktion bei der Zersetzung, beziehungsweise Bildung des Ozons berechneten Werten übereinstimmende Resultate erhalten werden. Sehr gründlich hat dann B. C. Brodie⁴ diese Verhältnisse untersucht und ist zu dem gleichen Ergebnis gekommen, indem er nachwies, daß sich aus der Reaktion zwischen Ozon und neutralem Jodkalium ein gleicher Gehalt an aktivem Sauerstoff berechnet wie aus der Volumzunahme nach erfolgter Zerstörung des Ozons durch Erhitzen; Kenntnis der Molekülgröße des letzteren ist hierbei unnötig.

Die Reaktion erfolgt hier ohne Volumenänderung entsprechend der Gleichung



Dagegen findet man bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoff Jodmengen, die je nach den Bedingungen stark schwanken, aber ausnahmslos größer sind als die bei Verwendung neutraler Jodkaliumlösungen erhaltenen und nach den Angaben der meisten Autoren das Anderthalbfache der letzteren betragen, ja unter Umständen das Doppelte erreichen können.

¹ Untersuchungen über den elektrisierten Sauerstoff. Göttingen 1869.

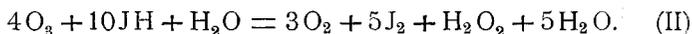
² Lieb. Ann., 130, 95 (1864) und 138, 45 (1866).

³ Lieb. Ann., Supplb. 2, 297 (1863).

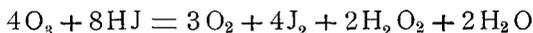
⁴ Phil. Trans. of the R. S. of London, 162, 461 u. f. (1872).

Durch diese Versuche, insbesondere die von Brodie angestellten, ist der sichere Beweis dafür erbracht, daß nur bei Benützung neutralen Jodkaliums obige Gleichung (I) der Berechnung des Ozongehaltes zugrunde gelegt werden darf.

Trotzdem ist dann später noch vielfach¹ saure Jodkaliumlösung zur Verwendung vorgeschlagen worden. A. Ladenburg und R. Quasig² haben dann, wie es scheint, ohne Kenntnis davon zu besitzen, daß die Angelegenheit schon längst zugunsten der neutralen Jodkaliumlösung erledigt war, noch einmal den Nachweis hierfür erbracht. Die Ursache jener oben erwähnten merkwürdigen Abweichungen je nach der Wahl neutralen oder sauren Jodkaliums haben die beiden letztgenannten Autoren in der gleichzeitigen Bildung von Hydroperoxyd vermutet und folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:



Diese trägt der früher mitgeteilten Tatsache, daß in der Regel das Anderthalbfache der nach Gleichung I abgeschiedenen Jodmenge gefunden wird, Rechnung, allerdings unter der Voraussetzung, daß alles gebildete Hydroperoxyd mit Jodion reagiert. Übrigens ist diese Gleichung II ganz willkürlich, indem andere Reaktionsgleichungen obiger Tatsache ebenfalls Genüge leisten, z. B.



oder



R. Luther und J. K. H. Inglis³ haben sich der Vermutung von Ladenburg und Quasig angeschlossen. E. P. Treadwell und E. Anneler⁴ haben dann experimentell nach-

¹ H. Moissan, C. R. 129, 570 (1899). — O. Brunck, Zeitschr. f. anorg. Ch., 10, 235 (1895); Ber. d. D. ch. Ges., 33, 2, 1832 (1900). — In einer späteren Arbeit (Zeitschr. f. angew. Ch., 16, 894 [1903]) hat sich Brunck ebenfalls davon überzeugt, daß Ozon nur in neutraler oder alkalischer Lösung nach der Gleichung I reagiert.

² Ber. d. D. ch. Ges., 34, 1184 (1901).

³ Zeitschr. f. phys. Ch., 43, 223 u. f. (1903).

⁴ Zeitschr. f. anorg. Ch., 48, 86 (1905).

gewiesen, daß bei der Einwirkung des Ozons auf saure Jodkaliumlösung Wasserstoffsuperoxyd entsteht, bei der Einwirkung auf neutrale nicht. Hiervon haben auch wir uns des öfteren überzeugt und zur Prüfung auf eventuell vorhandenes Hydroperoxyd die von Treadwell und Anneler angewendete Titansäurereaktion¹ benutzt.

Für die analytische Bestimmung des Ozons wären neutrale und saure Jodkaliumlösung an und für sich gleich gut verwendbar, wenn im letzteren Falle die Menge des gebildeten Hydroperoxyds einen genau definierten Wert besäße. Dies scheint aber nach Brodie und Treadwell und Anneler nicht der Fall zu sein, ferner macht sich hier die Nachbläuung störend bemerkbar, indem das entstandene Peroxyd unter den gewöhnlich eingehaltenen Versuchsbedingungen so langsam mit Jodion reagiert, daß die austitrierte Lösung sich nach kurzer Zeit wieder blau färbt und man dann nicht weiß, in welchem Punkt man die Titration als beendet ansehen soll. Luther und Inglis äußern sich hierüber: »Es fragt sich zunächst, was vorteilhafter ist, die erste Jodausscheidung als Maß für die Ozonkonzentration zu wählen oder die gesamte (einschließlich der nachträglichen Jodausscheidung). Im ersteren Falle läuft man Gefahr, daß durch Hineinspielen der Nachbläuung in die erste Titration der Verbrauch an Thiosulfat zu groß ausfällt. Im letzteren Falle muß man dagegen einige Zeit mit der Titration warten und während dieser Zeit kann auch der gelöste und aus Ozon entstandene Sauerstoff reagieren.«

Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, daß nur die Reaktion des Ozons auf neutrale Jodkaliumlösung in Frage kommt und brauchbare Ergebnisse liefert.

Da, wie aus Gleichung I ersichtlich ist, die Jodidlösung im Verlauf der Einwirkung des Ozons alkalisch wird, war zu erwarten, daß man gleich gute Resultate erhält, wenn man das Jodkalium von vornherein alkalisch macht. Da jedoch Ozon

¹ Dieselbe ist, wie wir ermittelten, selbst bei Verdünnungen von 1 Mol H_2O_2 in 60.000 l noch deutlich erkennbar, was auch mit den Angaben anderer Forscher übereinstimmt (siehe L. Birckenbach, Chem. Analyse VII, Stuttgart 1909; W. Staedel, Zeitschr. f. angew. Ch., 15, 642 [1902]).

durch Alkali sehr rasch zersetzt wird, war es nötig, zu prüfen, bis zu welchem Grade der Alkalität man gehen darf, ohne Ozonverluste befürchten zu müssen. Bei diesen Versuchen mit 0·1 normalen Lösungen von Natriumcarbonat wurden 100%, mit 0·1 normaler Natronlauge 99% von der mit neutralem Jodkalium erhaltenen Jodmenge gefunden.

Inzwischen hat auch G. Lechner¹ den Nachweis der Brauchbarkeit alkalischer Lösungen erbracht, und zwar für eine Alkalität bis zu 0·2 normaler Natronlauge.

Natürlich ist die Reaktion in neutraler oder alkalischer Jodidlösung zunächst komplizierter, es entstehen Hypojodit, Jodat und, wie K. Garzarolli-Thurnlackh² gezeigt hat, auch Perjodat. Dies ist aber für die Bestimmung ganz gleichgültig, da alle diese Produkte nach ausreichendem Ansäuern praktisch momentan unter Ausscheidung der dem aktiven Sauerstoff äquivalenten Jodmenge zersetzt werden. O. Brunck³ glaubt nachgewiesen zu haben, daß in neutraler Lösung auch noch Kaliumsuperoxyd entsteht, da nach dem Ansäuern »mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure« die Jodausscheidung langsam erfolgte und erst nach 1 bis 2 Stunden beendet war; er führt dies auf Bildung von Hydroperoxyd aus dem Kaliumsuperoxyd beim Ansäuern zurück und sieht als Beweis für die primäre Bildung des letzteren die Beobachtung an, daß nach dem Eindampfen der mit Ozon behandelten neutralen Jodkaliumlösung zur Trockene, wobei Hydroperoxyd sich verflüchtigen mußte, und nachherigem schwachen Ansäuern die gleiche Erscheinung eintrat. Diese Versuche müssen aber offenbar anders gedeutet werden, wie Garzarolli-Thurnlackh gezeigt hat; denn bei der Einwirkung von Ozon auf neutrale oder alkalische Jodkaliumlösungen beobachtete er nach genügendem Ansäuern in der austitrierten Flüssigkeit niemals die für Hydroperoxyd so charakteristische, der normalen, durch den Luft- oder gelösten Sauerstoff hervorgerufenen weit überlegene Nachbläuung; auch ist, wie oben erwähnt, durch die Versuche von

¹ Zeitschr. f. Elektroch., 17, 412 (1911).

² Monatsh. f. Ch., 22, 961 (1901).

³ L. c., p. 970.

Treadwell und Anneler und uns dargetan, daß unter den genannten Bedingungen nie Wasserstoffperoxyd entsteht. Offenbar war die von Brunck angewendete Säuremenge zu gering, denn die Reaktion zwischen Jodat- und Jodion verläuft in schwach saurer Lösung ziemlich langsam.¹

Es kann somit als mit Sicherheit erwiesen angesehen werden, daß Ozon in alkalischer oder neutraler Jodkaliumlösung genau nach Gleichung I reagiert; diese haben wir auch unseren Rechnungen zugrunde gelegt.

Wir verwendeten bei allen im folgenden angeführten Titrationen je 5 cm^3 ungefähr 0·1 normalen Jodkaliums, 15 cm^3 ungefähr 0·5 normaler Lösung von Natriumcarbonat und zum Ansäuern vor dem Titrieren je 20 cm^3 auf das Sechsfache ihres Volumens verdünnter Schwefelsäure.

Eine sorgfältige Prüfung der genannten, von Kahlbaum bezogenen Stoffe ergab deren erforderliche Reinheit; insbesondere wurde darauf gesehen, daß auch nur spurenweise Verunreinigungen durch Eisen fehlten, da dieses die durch den Sauerstoff bedingte Nachbläuung katalytisch beschleunigt.

Die in der Mehrzahl der Versuche schwach sauren Ozonlösungen wurden in das mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte Jodkalium unter Umschütteln gegossen, so daß die Gefahr einer lokalen sauren Reaktion der Flüssigkeit vermieden wurde; als Kriterium dafür diente das Ausbleiben einer stärkeren, auf Hydroperoxyd hinweisenden Nachbläuung nach dem Austitrieren.

Die normale Nachbläuung beträgt, wie wir oft konstatierten, in mit Sauerstoff gesättigten Jodkaliumlösungen unter den bei unseren Titrationen eingehaltenen Bedingungen etwa 0·1 cm^3 0·01 normales Thiosulfat nach 10 Minuten bei hellem, diffusem Tageslicht.

Die zum Titrieren benutzte Thiosulfatlösung war ungefähr 0·01 normal; ihr Index wurde gegen Kaliumbichromat bestimmt und von Zeit zu Zeit nachgeprüft.

¹ O. Burchard, Zeitschr. f. phys. Ch., 2, 802 (1888).

Was entsteht aus dem gelösten Ozon?

Es ist durch die Untersuchung von F. Schöne¹ und anderen nachgewiesen und auch von vornherein wahrscheinlich, daß bei der freiwilligen Zersetzung von gelöstem Ozon ebenso wie im Gaszustand einfach Sauerstoff entsteht, doch mußte dies erst sichergestellt werden, um so mehr, als sich in der Literatur Angaben finden, welche mit dieser einfachen Annahme nicht vereinbar sind.

Man könnte an die Bildung von Hydroperoxyd denken. Engler und Nasse,² Carius³ und Schöne¹ haben gezeigt, daß dies nicht entsteht. Bei unseren Versuchen, die mit ziemlich starken Ozonlösungen ausgeführt wurden, haben wir mittels der sehr empfindlichen Titansäurereaktion niemals die direkte Bildung von Hydroperoxyd nachweisen können; daß dagegen dieser Stoff bei der Reaktion zwischen Ozon und saurer Jodkaliumlösung auftritt, ist oben erwähnt worden.

Bei den verdünnten Schwefelsäurelösungen, die wir verwendeten, konnte man auch noch an die Möglichkeit einer Bildung von Überschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) oder Sulfomonopersäure (H_2SO_5 , Caro'sche Säure) denken; da diese beiden Säuren mit Titansäure keine Färbung geben, mußte auf ihre eventuelle Entstehung in anderer Weise geprüft werden. Dies geschah durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Da die genannten Säuren schwächer sind als Schwefelsäure, so mußte sich ihre Bildung durch Abnahme der Leitfähigkeit bemerkbar machen. Dies war nicht der Fall, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

Eine 0·0001 normale Schwefelsäure zeigte anfänglich eine spezifische Leitfähigkeit von $41 \cdot 10^{-6}$, nach zweistündigem Einleiten von Ozon $40 \cdot 10^{-6}$, nach 24stündigem Stehen ebenfalls noch $40 \cdot 10^{-6}$, alles bei 25° gemessen, eine Übereinstimmung, die in Anbetracht der großen Verdünnung der Schwefelsäure als vollauf genügend angesehen werden kann.

¹ Ber. d. D. ch. Ges., 6, 1225 (1873).

² Lieb. Ann., 154, 215 (1870).

³ Lieb. Ann., 174, 1 (1874).

Ein indirekter Beweis dafür liegt ferner darin, daß nach unseren im folgenden angegebenen Versuchen die Zersetzung in salpetersaurer Lösung völlig analog der in Schwefelsäure gemessenen verläuft.

A. Brand¹ gibt an, daß in einer mit Ozon behandelten Schwefelsäure, nachdem das Ozon durch Auskochen entfernt war, mit Jodkalium und Stärke noch eine Spur einer oxydierenden Substanz nachgewiesen werden konnte, die er für Hydroperoxyd oder Überschwefelsäure anspricht.

Ähnliche Beobachtungen teilt L. Gräfenberg² mit: »Ozon wurde in eine äquivalent normale Schwefelsäure eingeleitet und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Weder durch mehrstündiges Durchleiten von Sauerstoff noch durch Aufkochen ließ sich die oxydierende Wirkung dieser Schwefelsäure beseitigen. Nach 2 Monaten noch wurde von ihr Jodzinkstärke stark gebläut, ohne daß Ozongeruch wahrnehmbar war.«

Wir haben bei der Wiederholung dieser Versuche nach der vollständigen Vertreibung des Ozons durch Kochen oder in der Kälte zuerst ebenfalls eine, wenn auch schwache Blaufärbung mit Jodkalium und Stärke erhalten; als wir aber dann den Versuch mit vollkommen reinen, namentlich völlig eisenfreien Reagenzien wiederholten, blieb diese Reaktion gänzlich aus.

Man kann daher als sicher annehmen, daß bei der Einwirkung des gelösten Ozons auf verdünnte Schwefelsäure kein anderes Endprodukt entsteht als Sauerstoff.

Versuchsergebnisse.

Versuche in saurer Lösung.

In starker Schwefelsäure hält sich das Ozon recht lange, wie folgender, bei Zimmertemperatur ausgeführter Versuch zeigt:

¹ Ann. d. Phys., 9, 471 (1902).

² Zeitschr. f. anorg. Ch., 36, 376 (1903).

Tabelle 1.

 $\frac{1}{1}$ normale Schwefelsäure.

Zeit in Stunden	Mole Ozon im Liter $\times 10^6$
0	600
22	352
89	324
160	296
285	204

Es zeigte sich also, daß nach etwa 12 Tagen erst der dritte Teil des vorhandenen Ozons verschwunden war. Da es sich hier nur um einen annähernden Versuch handelte und die Temperatur nicht genau konstant gehalten wurde, haben wir die diesbezüglichen Daten nicht weiter rechnerisch verwertet. Ähnliche Versuche ergaben, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Acidität der Lösungen stark abnimmt.

Daraus folgt, daß, wenn man eine allzu lange Dauer der Versuche, worunter deren Genauigkeit sehr leiden würde, vermeiden will, nur ganz schwach saure Lösungen verwendbar sind.

In der folgenden Tabelle 2 und den Kurven I bis IV (Fig. 1) sind die Resultate der Versuche in ganz schwach saurer Lösung wiedergegeben. In der ersten Spalte steht die Zeit in Minuten, in der zweiten die Konzentration c der Lösung an Ozon (Mol im Liter $\times 10^6$), in der dritten und vierten die für die erste und zweite Ordnung berechneten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Temperatur war bei diesen und allen folgenden Versuchen 0° .

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons mit abnehmender Acidität der Lösungen stark zunimmt, jedoch nicht proportional derselben, sondern wesentlich langsamer. Schwefelsäure und Salpetersäure (Versuch II *a* und II *b*) verhalten sich wesentlich gleich, woraus geschlossen wurde, daß es nur auf die Konzentration des Wasserstoffions ankommt und daß Überschwefelsäure

Tabelle 2.

	t	c	$K_I \cdot 10^4$	K_{II}
Versuch I a. 0·01 normale Schwefelsäure	0	1600	—	—
	342	1478	2·46	0·151
	1292	1293	1·67	0·115
	1758	1200	1·63	0·118
	2763	1061	1·38	0·115
Versuch I b. 0·01 normale Schwefelsäure	0	912	—	—
	1282	863	0·437	0·0486
	2769	822	0·368	0·0434
	4262	777	0·368	0·0447
	5715	748	0·345	0·0421
Versuch II a. 0·0005 normale Schwefelsäure	0	781	—	—
	261	695	4·46	0·607
	1371	483	3·50	0·576
	2701	319	3·31	0·686
	4187	250	2·71	0·645
Versuch II b. 0·0005 normale Salpetersäure	0	980	—	—
	317	861	4·07	0·437
	1427	615	3·27	0·424
	2787	398	3·22	0·535
	4167	275	3·04	0·628
	5612	189	2·92	0·761
Versuch III. 0·0001 normale Schwefelsäure	0	686	—	—
	30	678	3·91	0·573
	184	633	4·35	0·663
	329	606	3·77	0·585
	1300	421	3·75	0·707
	1760	349	3·84	0·800
	2760	258	3·54	0·876

oder Sulfomonopersäure als End- oder Zwischenprodukt nicht in Frage kommt. Die in den beiden letzten Spalten berechneten Werte der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit für eine monomolekulare und eine bimolekulare Reaktion zeigen im allgemeinen keine Konstanz, doch sieht man, daß bei den Versuchen *I a* und *I b* die Gleichung für die bimolekulare Reaktion mit ziemlich guter Annäherung erfüllt ist, wenn auch ein Gang in der Richtung, daß die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt, zweifellos vorhanden ist. Auf die Frage nach der Ordnung der Reaktion wird unten im Zusammenhang mit den übrigen Versuchen noch näher eingegangen werden.

Die Versuche *I a* und *I b* sind mit gleichen Säurekonzentrationen und somit, abgesehen von der anfänglichen Konzentration des Ozons, unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt. Trotzdem sind die Werte für die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Ordnung ganz verschieden, nämlich bei dem ersten mehr als zweimal so groß wie bei dem zweiten. Am schnellsten erkennt man diese auffällige Anomalie aus den Kurven in Fig. 1, wo die den Versuch *I b* darstellende Kurve so an die Kurve *I a* angeschlossen ist, daß der erste Punkt der ersteren in die zweite Kurve fällt. Trotzdem sind die Richtungen der beiden Kurven ganz verschieden. Ebenso haben wir bei einigen anderen Versuchen mit gleicher Säurekonzentration, die wegen zu geringer Ozonkonzentration oder aus anderen Gründen nicht bis zum Ende durchgeführt wurden und deshalb in den obigen Tabellen nicht angeführt sind, ähnliche Unregelmäßigkeiten gefunden.

Es geht daraus hervor, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons durch die Konzentration der Säure nicht eindeutig bestimmt ist, sondern von einem dritten Faktor abhängt. Es muß aber noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß dieser unbekannte Einfluß innerhalb einer Versuchsreihe stets konstant bleibt, wie aus dem vollkommen regelmäßigen Verlauf der Kurven hervorgeht.

Es liegt am nächsten, an einen katalytischen Einfluß zu denken, und deshalb wurden verschiedene Stoffe, bei denen man einen solchen Einfluß erwarten konnte, der Reaktionsflüssigkeit zugesetzt. In der folgenden Tabelle 3 ist eine unter

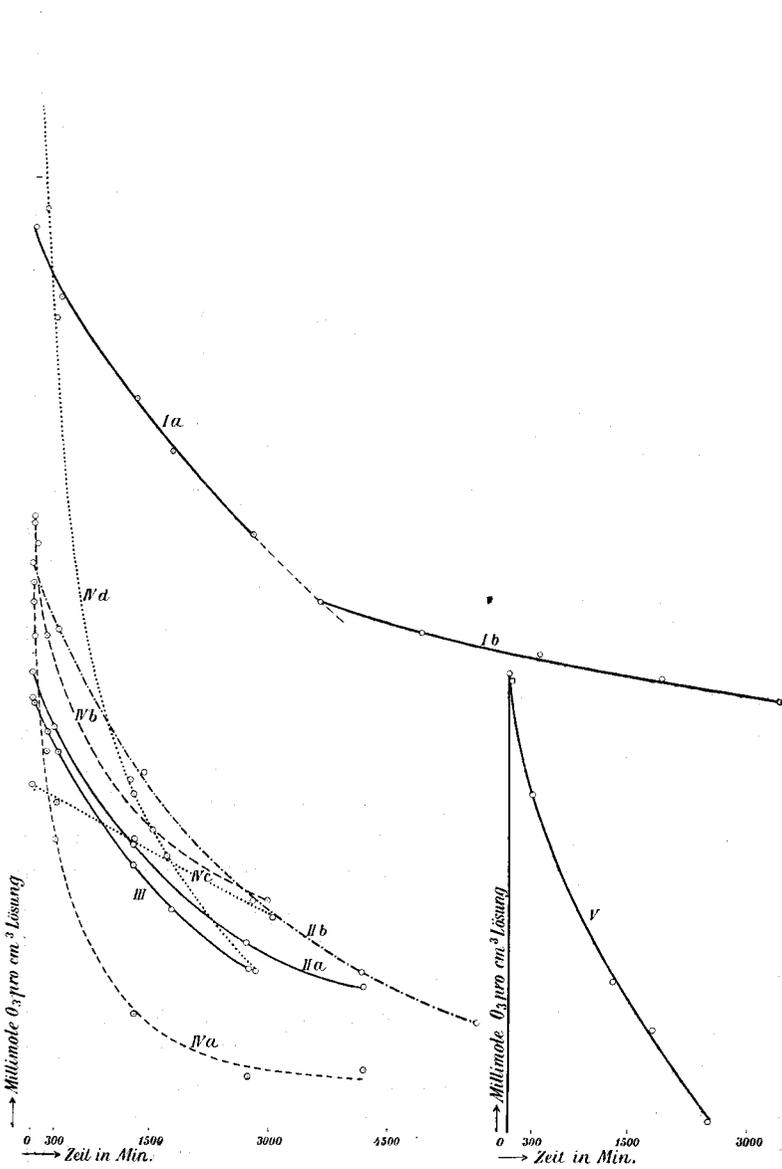


Fig. 1.

Zusatz von Eisenalaun, sonst in analoger Weise wie früher ausgeführte Versuchsreihe angeführt.

Tabelle 3.

	<i>t</i>	<i>c</i> · 10 ⁶	<i>K</i> _I · 10 ⁴	<i>K</i> _{II}
	0	1044	—	—
	12	1032	9·6	0·93
	31·5	995	15·2	1·50
0·0001 normale Schwefelsäure	179·5	810	14·1	1·54
0·0002 normaler Eisenaun	1395	464	5·8	0·85
	1725	514	4·1	0·57
	2760	386	3·6	0·59

Die Genauigkeit dieses Versuches ist sehr viel geringer als die der ohne Eisenzusatz ausgeführten, zunächst weil das Ferriion auch Jod frei macht, dessen Menge in Abzug gebracht werden muß, namentlich aber deshalb, weil Eisensalze bekanntlich sehr starke Katalysatoren für die Oxydation des Jodions durch den Sauerstoff der Luft sind und daher die Lösung sehr stark »nachbläut«. Daraus erklären sich die großen Unregelmäßigkeiten in den berechneten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Ist somit der Versuch auch zu Schlüssen über den Reaktionsverlauf schwerlich verwendbar, so läßt sich doch aus ihm der Schluß ziehen, daß die Katalyse durch Eisensalze, wenn sie überhaupt besteht, jedenfalls viel zu gering ist, um die oben erwähnten Unregelmäßigkeiten zu erklären. Denn die mögliche Verunreinigung der Lösungen durch Eisensalze konnte nur weit unter der bei dem Versuch zugesetzten Menge gelegen sein.

Zur Prüfung der eventuellen katalytischen Wirksamkeit einiger anderer Stoffe wurde folgendes einfachere Verfahren eingeschlagen: In der oben beschriebenen Weise wurden sechs Kölbchen mit 0·01 normaler, ozonhaltiger Schwefelsäure gefüllt, dann der auf seine katalytische Wirksamkeit zu prüfende Stoff zugesetzt und der Inhalt der Kölbchen nach 22stündigem Stehen in Eis titriert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter diesen Umständen so klein, daß in der Zeit, welche diese sechs Bestimmungen erforderten, keine merkliche Zersetzung stattfindet. Es sind also die erhaltenen Werte unmittelbar vergleich-

bar. Zugesetzt wurden kolloide Platinlösung, nach der Methode von Bredig hergestellt, Kupfersulfat, Stannosulfat, durch Elektrolyse von Natriumsulfat mit einer Zinnanode erhalten, und Kaolin. Ferner wurde ein Versuch ausgeführt mit einem Kölbchen, dessen Innenwandungen mit einer Paraffinschicht überzogen waren, und endlich ein Vergleichsversuch ohne Zusatz. Die Zahlen geben die nach 22 Stunden gefundene Menge Ozon in Mol im Liter $\times 10^6$ an.

	<i>c</i>
Ohne Zusatz	668
Kupfersulfat (0·0025 g im Kubikzentimeter) ..	668
Kolloide Platinlösung	660
Stannosulfat	668
Kaolin	271
Paraffinierte Glaswand	656

Es erwiesen sich somit alle Zusätze mit Ausnahme des Kaolins als unwirksam. Die starke Erhöhung der Geschwindigkeit beim Kaolin ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine sekundäre Ursache zurückzuführen, da durch das Kaolin die Schwefelsäure zum Teil neutralisiert wird.

Ein analoger Versuch wurde auch mit Braunstein ausgeführt. Derselbe wird jedoch durch das Ozon vollständig zu Übermangansäure oxydiert. Die scheinbare Abnahme des Ozongehaltes ergab sich dann kleiner als bei dem Vergleichsversuch, weil an Stelle eines Teiles des Ozons eine äquivalente Menge von Übermangansäure, die sich nicht zersetzt, getreten war. Ein Vergleich mit den früheren Versuchen läßt sich daher nicht durchführen, doch kann man jedenfalls den Schluß ziehen, daß die geringen Mengen von Manganverbindungen, die in dem Wasser möglicherweise enthalten sein könnten, nicht die Ursache der merkwürdigen Unregelmäßigkeit sein können.

Es wäre auch möglich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons von dem Gehalt der Lösung an Sauerstoff abhängt. Wenn auch im allgemeinen bei einer praktisch vollständig verlaufenden Reaktion die Konzentration des entstehenden Stoffes ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist, so

ist es doch nicht ausgeschlossen, daß, wenn kompliziertere Zwischenreaktionen stattfinden, eine derartige Einwirkung eintritt. Nach St. Jahn¹ verläuft die Zersetzungsgeschwindigkeit des gasförmigen Ozons umgekehrt proportional dem Drucke des anwesenden Sauerstoffes. D. L. Chapman und H. E. Jones² haben jedoch diese Angabe nicht bestätigt gefunden, sondern geben an, daß der Druck des Sauerstoffes ohne Einfluß ist. Es war zunächst wahrscheinlich, daß bei allen unseren Versuchen die Lösungen an Sauerstoff gesättigt waren; trotzdem haben wir uns durch zwei besondere Versuche davon überzeugt, ob eine vorausgehende Sättigung mit Sauerstoff für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons von Belang sei. Es wurde durch die Lösung vor dem Einleiten des Ozons ein schneller Strom von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff 2 bis 3 Stunden lang hindurchgeschickt, sodann genau wie bei den anderen Versuchen verfahren.

Tabelle 4.

	t	c	$K_1 \cdot 10^4$	K_{II}
Versuch IV c. 0·0001 normale Schwefelsäure	0	696		
	330	662	1·52	2·12
	1290	585	1·32	2·09
	3030	432	1·57	2·87
Versuch IV d. 0·0001 normale Schwefelsäure	0	1933		
	172	1633	9·80	0·55
	292	1440	10·07	0·606
	1267	625	8·90	0·85
	1292	595	9·11	0·90
	1712	485	8·07	0·90
	2832	279	6·83	1·08

Die vorstehenden Zahlen und die Kurven (Fig. 1, IV c und IV d) zeigen, daß auch hier die Zersetzungsgeschwindigkeit das

¹ Zeitschr. f. anorg. Ch., 48, 260 (1905).

² Journ. chem. soc., 97, 2463 (1910).

eine Mal viel kleiner und das andere Mal viel größer als beim vergleichbaren Versuch (Tabelle 2, Versuch III) ist und daß daher Verschiedenheiten im Sauerstoffgehalt der Lösungen nicht die Ursache der gefundenen Unregelmäßigkeiten sein können.

Es ist uns nicht gelungen, letztere aufzuklären. Man kann an die Möglichkeit denken, daß noch ein anderer, stark katalysierend wirkender Stoff anwesend ist, oder auch, daß das Ozon, wie Harries¹ aus seinen Versuchen schließt, keine einheitliche Zusammensetzung hat und seine Komponenten bei den einzelnen Versuchen in wechselnden Mengen vorhanden waren.

Schließlich sei noch ein in 0·0005 normaler Oxalsäure ausgeführter Versuch mitgeteilt:

Tabelle 5 (siehe hierzu Fig. 1, Kurve V).

t	$c \times 10^6$
0	768
28	756
300	564
1315	252
1800	172
2515	16

Der Gehalt an Ozon nimmt hier viel rascher ab als in gleich starker Schwefelsäure. Die naheliegende Vermutung, daß dies durch die Oxydation der Oxalsäure verursacht ist, wurde dadurch bestätigt, daß die elektrische Leitfähigkeit der Lösung nach dem Versuch stark zurückgegangen war. Demnach ist die Angabe von Jeremin,² daß Ozon in einer Lösung von Oxalsäure beliebig lange haltbar sei, nicht richtig.

Versuche in alkalischer Lösung.

Von Versuchen in reinem Wasser haben wir abgesehen, da es bekanntlich kaum möglich ist, wirklich neutrales Wasser

¹ Zeitschr. f. Elektroch., 17, 629 (1911).

² Ber. d. D. ch. Ges., 11, 988 (1878).

längere Zeit zu erhalten. Die Versuche in alkalischer Lösung wurden unter Anwendung sehr schwachen Alkalis ausgeführt, da durch stärkeres eine praktisch momentane Zersetzung des Ozons bewirkt wird. Diese geht aber auch in der Lösung eines Alkalicarbonats so rasch vor sich, daß man durch Einleiten des Ozons in eine solche keine zu Messungen geeigneten Konzentrationen erreichen kann. Wir haben daher das Ozon zunächst in 0·0001 normale Schwefelsäure eingeleitet und sodann in das Sättigungsgefäß rasch so viel einer auf 0° vorgekühlten Natriumcarbonatlösung einfließen lassen, daß die gewünschte Endkonzentration an Alkali entstand, wobei wir voraussetzten, daß das Natriumcarbonat mit Schwefelsäure sich glatt in Natriumbicarbonat und Natriumsulfat umsetzt; das erstere nahmen wir als neutral an, das letztere durfte als einflußlos angesehen werden. Im übrigen verfahren wir so wie bei den früheren Versuchen. Tabelle 6 und Fig. 2 enthalten die Versuchsergebnisse:

Tabelle 6.

	t (Min.)	c	$K_I \cdot 10^4$	K_{II}
Versuch VI. 0·00002 normales Natriumcarbonat	0	250		
	2·75	246	58·6	23·6
	12·50	234	52·9	21·9
	184·25	185	16·3	7·63
	294·25	160	15·1	7·65
	1307	57	11·2	10·36
	1742	49	9·3	9·42
Versuch VII. 0·0001 normales Natriumcarbonat	0	213		
	2·50	197	312	15·2
	11·60	176	164	8·51
	20·40	164	128	6·88
	48	139	88·8	5·21
	170·40	103	42·6	2·94
	260·40	82	36·6	2·88
Versuch VIII. 0·0005 normales Natriumcarbonat	0	234		
	4	139	1301	730
	8	94	1139	795
	12	74	958	769
	21	41	828	957
	29	25	829	1494

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	t (Min.)	c	$K_I \cdot 10^4$	K_{II}
Versuch IX <i>a</i> . 0·001 normales Natriumcarbonat	0	455		
	4·08	260	1369	404
	7·78	183	1166	419
	14·50	107	996	493
	23·20	61	865	612
	32·12	34	805	846
	44·44	19	714	1135
Versuch IX <i>b</i> . 0·001 normales Natriumcarbonat	0	196		
	6·50	119	766	508
	14	73	704	614
	23	39	702	893
	30	27	660	1063
	44	15	584	1384
	50	12	559	1564
Versuch IX <i>c</i> . 0·001 normales Natriumcarbonat	0	541		
	3·50	336	1359	322
	6·88	246	1144	322
	10·13	185	1057	351
	14·57	135	951	381
	20·95	94	935	420
	29·60	62	730	482
Versuch X. 0·005 normales Natriumcarbonat	0	295		
	0·83	180	5920	2599
	1·35	135	5782	2976
	2·08	94	5479	3480
	5·88	37	3519	4020
	8·53	21	3091	5184
	12·93	12	2470	6180

Wenn man bedenkt, daß hier die Genauigkeit naturgemäß stark vermindert ist, da es sich um viel geringere Ozonkonzentrationen handelt als bei den Versuchen in saurer Lösung, so ergibt sich diesen gegenüber eine bedeutend bessere Übereinstimmung der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche (vgl. Fig. 2, Kurve IX *a*, *b* und *c*), es ist also die dort gefundene Unregelmäßigkeit, wenn nicht ganz geschwunden, so doch in viel schwächerem Maße vorhanden. Gleichzeitig sieht man, daß die Konstanten der bimolekularen Reaktion, namentlich in den konzentrierteren Lösungen zu-, die der monomolekularen abnehmen.

Ordnung der Reaktion.

Theoretisch sollte man, wenn man den einfachen Vorgang

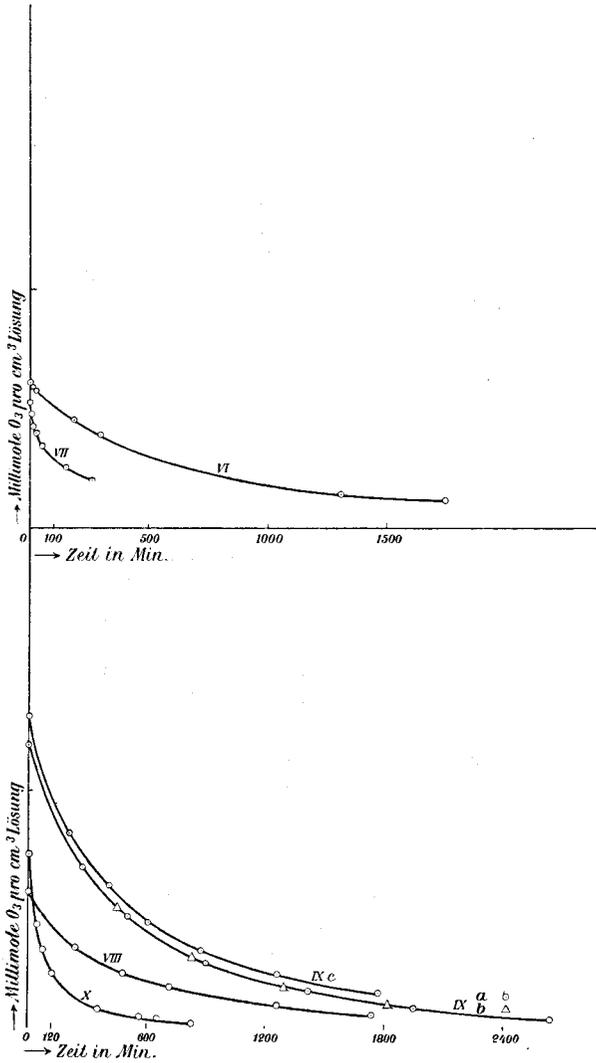
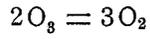


Fig. 2.

annimmt, einen bimolekularen Verlauf erwarten. Wie schon erwähnt, trifft dies für die stark sauren Lösungen (Tabelle 2, Versuch I *a*, *b* und II *a*) annähernd zu, bei den schwach sauren und den alkalischen wachsen die Konstanten der zweiten Ordnung mit der Zeit. Ebenso wenig lassen sich die Versuche durch Annahme eines monomolekularen Zersetzungsvorganges darstellen; die hierfür berechneten Konstanten nehmen ausnahmslos ab.

Da wegen den geringen Ozonkonzentrationen trotz aller Sorgfalt eine große Genauigkeit der Messungen nicht zu erreichen war, scheint es nicht sehr aussichtsreich, ausgedehnte Berechnungen über den Reaktionsverlauf anzustellen; doch möchten wir kurz einige Versuche, denselben zahlenmäßig zu formulieren, mitteilen.

Zunächst hat sich empirisch ergeben, daß bei den meisten Versuchen die Summen aus den Konstanten der zweiten und der durch eine konstante Größe dividierten der ersten Ordnung eine befriedigende Konstanz aufweisen, daß also

$$\frac{k_1}{A} + k_2 = k';$$

daraus folgt weiter

$$\frac{1}{A} \ln \frac{a}{a-x} + k_2 \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = k't,$$

worin *a* die Anfangskonzentration, *x* die zersetzte Menge Ozon, *t* die Zeit bedeutet, oder die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k' A (a-x)^2}{(a-x) + k_2 A}.$$

Eine einfache Deutung dieser Gleichung zu geben gelang uns nicht, trotzdem führen wir einige der berechneten Konstanten an (Tabelle 7), um zu zeigen, wie gut sich obige Rechnung wenigstens bei dem einen Versuch in saurer Lösung den Versuchsergebnissen anpaßt.

Tabelle 7; $A = 5 \cdot 10^{-5}$.

	k'		k'		k'		k'
Versuch III. 0·0001 normale Schwefelsäure	8·39	Versuch VIII. 0·0005 normales Natriumcarbonat	3332	Versuch IX b. 0·001 normales Natriumcarbonat	2040	Versuch X. 0·0005 normales Natriumcarbonat	14439
	9·36		3073		2022		14540
	8·12		2686		2295		14438
	8·21		2616		2383		11058
	8·48		3153		2552		11366
	7·95				2683		11120

Bessere Übereinstimmung wäre natürlich zu erzielen gewesen, wenn man die Größe A als abhängig von der Acidität betrachtet und in jedem Fall aus den Versuchsdaten ihren wahrscheinlichsten Wert berechnet hätte. Doch hätte eine derartige Rechnung in Anbetracht des rein empirischen Charakters der obigen Formel nicht viel Zweck.

Ein anderer Weg, die Versuche durch eine Gleichung darzustellen, ergibt sich aus folgender Überlegung:

Da die Reaktion zwischen der ersten und zweiten Ordnung verläuft, kann man sich denken, daß sie sich aus einem mono- und einem bimolekularen Vorgang zusammensetzt. Eine ähnliche Annahme haben Chapman und Jones¹ für den Verlauf der Zersetzung des gasförmigen Ozons gemacht.

Es müßte dann angenommen werden, daß die Reaktion der ersten Ordnung durch Hydroxylion sehr viel stärker katalysiert wird als die der zweiten, da in den alkalischen Lösungen der monomolekulare Verlauf mehr überwiegt, in den stärker sauren fast völlig zum Verschwinden gekommen ist.

Diese Annahme führt zu der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = A(a-x)^2 + B(a-x),$$

integriert

$$a-x = \frac{C}{e^{Bt} \left(1 + \frac{C}{a}\right) - 1},$$

¹ J. chem. soc., 99, 1819 (1911).

worin

$$C = \frac{B}{A}$$

gesetzt ist.

Wir haben unter dieser Voraussetzung einige der Versuche berechnet, wobei die Größen A und B zunächst auf graphischem Wege annähernd ermittelt und dann durch Näherungsrechnung genauer bestimmt wurden.

Tabelle 8.

Versuch VIII ($A = 12 \cdot 9$, $B = 0 \cdot 2477 \cdot 10^{-4}$, $0 \cdot 0005$ normales Natriumcarbonat).

$(a-x) \cdot 10^6$		Differenz
Beobachtet	Berechnet	
234	—	—
139	136	+ 3
94	94	0
74	73	+ 1
41	48	- 7
25	38	-13

Versuch X ($A = 36 \cdot 65$, $B = 23 \cdot 00 \cdot 10^{-4}$, $0 \cdot 005$ normales Natriumcarbonat).

$(a-x) \cdot 10^6$		Differenz
Beobachtet	Berechnet	
295	—	—
180	174	+6
135	133	+2
94	102	-8
37	36	+1
21	21	0
12	10	+2

Wie man sieht, lassen sich die Versuche durch die gemachte Annahme recht gut berechnen. Die Werte der Konstanten A wachsen sehr viel langsamer mit der Alkalität der Lösung, was mit der oben gemachten Annahme über das Vorwiegen der bimolekularen Reaktion in den sauren Lösungen im Einklang steht. Doch möchten wir auf diese Überein-

stimmung kein allzu großes Gewicht legen, da die Genauigkeit der Versuche nicht sehr groß ist und die Formel zwei aus den Versuchen zu bestimmende Konstanten enthält.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode angegeben, um eine relativ starke Lösung von Ozon in verdünnten Säuren herzustellen.

Die Bedingungen, unter denen sich der Ozongehalt jodometrisch bestimmen läßt, wurden geprüft.

Es wurde festgestellt, daß sich bei der Zersetzung des gelösten Ozons kein anderes Endprodukt bildet als Sauerstoff.

Bei den Versuchen in saurer Lösung zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit unter anscheinend gleichen Bedingungen sehr variabel war; doch waren die Bemühungen, diese Unregelmäßigkeiten auf die Anwesenheit eines Katalysators zurückzuführen, ergebnislos.

In alkalischer Lösung waren derartige Unregelmäßigkeiten nicht deutlich bemerkbar.

Die Zersetzung des Ozons geht in einigermaßen stark sauren Lösungen langsam vor sich, ihre Geschwindigkeit nimmt mit abnehmender Konzentration des Wasserstoffions zu, aber nicht proportional derselben, sondern langsamer.

In den stärksten der untersuchten sauren Lösungen (0·01 normal) verläuft die Reaktion annähernd nach der zweiten Ordnung, in den schwächer sauren und den alkalischen liegt ihre Ordnung zwischen der ersten und zweiten.

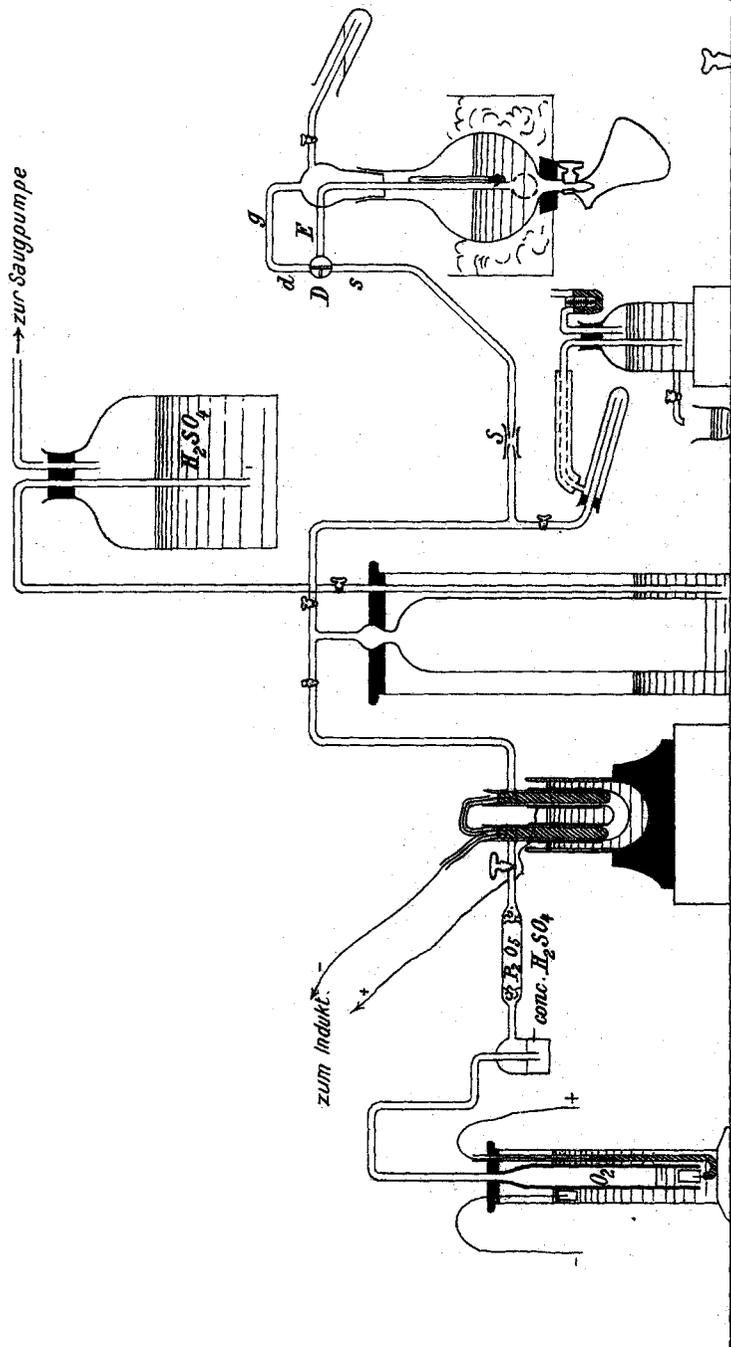
Macht man die Annahme, daß sich zwei Reaktionen superponieren, von denen die eine mono-, die andere bimolekular ist, so gelangt man zu der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = A(a-x)^2 + B(a-x),$$

durch welche sich die Versuche gut darstellen lassen.

In den sauren Lösungen überwiegt das erste Glied; der Verlauf der Reaktion ist daher annähernd bimolekular, in den schwächer sauren und alkalischen Lösungen kommt die monomolekulare Reaktion mehr zur Geltung.

Rothmund, V. und A. Burgstaller: Geschwindigkeit der Ozonersetzung.



Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.