

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 21.

22. Mai 1908.

### Über das Ozon.

Von A. LADENBURG-Breslau.<sup>1)</sup>

(Eingeg. d. 7./5. 1908.)

Wie ich in einem früheren Vortrage dargelegt habe<sup>2)</sup>, besteht alle Materie in letzter Linie aus den Elementen oder Urstoffen, durch deren Mengung oder Verbindung die unzähligen Stoffe gebildet werden, mit deren Untersuchung sich die Chemie beschäftigt. Die Mannigfaltigkeit der so entstehenden Körper wird dadurch erhöht, daß selbst Stoffe, welche die gleichen Elemente in denselben Verhältnissen enthalten, nicht identisch sein müssen, sondern noch wesentliche Verschiedenheiten zeigen können. Solche Körper nennt man isomer, d. h. gleich zusammengesetzt, und die Chemiker haben sich eingehend mit der Frage beschäftigt, wie Isomeren zu erklären sind. Von diesen Erklärungen habe ich Sie in dem Vortrag: „Über die chemische Konstitution der Materie“ unterhalten, so daß ich hier nicht wieder darauf zurückkomme.

Noch merkwürdiger als die Isomerie und, wie es zunächst scheint, der Erklärung noch weniger zugänglich, ist die Tatsache, daß auch die Elemente selbst in ganz verschiedenen Zuständen vorkommen, eine Erscheinung, die man Allotropie (von allos und trepein) nennt.

Die hierher gehörigen Tatsachen, von denen das interessanteste Beispiel im Ozon vorliegt, werden erst erklärlich, wenn man die heutige Molekulartheorie zugrunde legt, wonach die kleinsten frei vorkommenden Mengen der Elemente, die Moleküle im allgemeinen aus einer gewissen Zahl noch kleinerer Teilchen, den Atomen, zusammengesetzt sind, welche selbst als unveränderlich angesehen werden müssen.

Wenn nun aber eine verschiedene Zahl solcher gleichartigen Atome zu einer Molekel zusammentritt, so müssen verschiedene allotrope Formen eines Elementes entstehen. Daß derartige Auffassungen wirklich berechtigt, und daß sie in der Natur realisiert sind, läßt sich gerade beim Ozon beweisen, und deshalb bietet dieses ein hervorragendes Interesse, und die hier gewonnenen Forschungsresultate gehören zu den Grundpfeilern der allgemeinen Chemie.

Das Ozon wurde schon im 18. Jahrhundert von van Marum beobachtet<sup>3)</sup>, doch rechnet man seine Entdeckung erst von 1840 an, wo der Baseler Chemiker Schönbein zeigte, daß eine Reihe zum Teil bekannter Erscheinungen durch

<sup>1)</sup> Abdruck aus der in nächster Zeit erscheinenden Sammlung: „Naturwissenschaftliche Vorträge“ von A. Ladenburg; Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

<sup>2)</sup> Vgl. Vortrag 2.

<sup>3)</sup> Schon Hommer schreibt von dem Schwefelgeruch, den die Luft bei Blitzschlägen zeigt.

dieselbe Ursache, durch das Auftreten eines bestimmten Körpers, dem er seines Geruches wegen den Namen Ozon (von ozein riechen) gab, zu erklären sind.

Er fand nämlich, daß dieses stark riechende Gas nicht nur bei Gewittern in der Luft enthalten ist, sondern daß es überhaupt bei elektrischen Entladungen, bei der langsamem Oxydation des Phosphors, bei der Elektrolyse des Wassers, wo es am positiven Pol gleichzeitig mit Sauerstoff auftritt, und überhaupt bei vielen Oxydationsprozessen entsteht. Später wurde gefunden, daß Ozon auch bei der Wasserverdunstung im Großen gebildet wird, und daß es daher vielfach an der See und in der Nähe von Gradierwerken beobachtet wird. Ferner findet es sich in Wäldern harzreicher Bäume, in der Nähe von Wasserfällen usw. Neuerdings hat Moissa nachgewiesen, daß das Fluor das Wasser unter Ozonbildung zersetzt.

Zur Herstellung größerer Mengen von Ozon benutzt man die sogen. stille Entladung hoch-

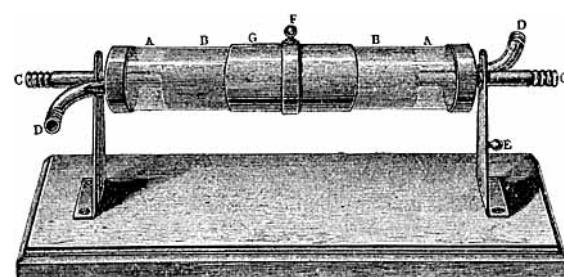


Fig. 1.

gespannter elektrischer Ströme. Man versteht darunter den Ausgleich der Elektrizitäten ohne wesentliche Entwicklung von Wärme und Licht. Man erreicht dies, indem man diesen zwischen ausgedehnten Oberflächen (also nicht zwischen Drähten oder Metallplatten) vor sich gehen läßt, so daß die Dichtigkeit der Elektrizität eine möglichst geringe ist.

Zweckmäßig verwendet man einen hochgespannten Wechselstrom, den man durch einen großen Ruhmkorffschen Induktor erzeugt, und verbindet die Pole desselben mit einer Siemens'schen oder Berthelotschen Ozonröhre. (S. Fig. 1 und 2.)

In Fig. 1 tritt die Luft oder besser reiner Sauerstoff bei D ein und strömt in einen engen Zwischenraum zwischen dem Eisenyylinder BB und den diesen umhüllenden Glascylindern AA. In diesem Raum findet auch der Ausgleich der Elektrizität statt, indem die Pole des Induktors mit den Schrauben E und F verbunden werden, welche selbst wieder mit dem eisernen Cylinder einerseits und mit der Stanniolbelegung G des Glascylinders andererseits in leitender Verbindung stehen. Durch

die Röhre C fließt kaltes Wasser, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Bei der Berthelotschen Röhre, Fig. 2, die in ihrer ursprünglichen Gestalt von Thénard herrihrt, sind die Polenden in Leitungswasser getaucht: das eine bei a in das äußere Gefäß, das andere in das mit Wasser gefüllte innere Rohr b, welches durch einen zweiten Cylinder eng verschlossen ist, so daß in dem Zwischenraum der Sauerstoff hindurchströmt. Die Entladung findet also durch das Wasser und die Glasmehrnen statt.

Bei diesen Versuchen gewinnt man ein Gas, welches nur wenige Prozente (höchstens 10—20%) Ozon enthält.

Von den Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers hat schon Schönbein einige festgestellt,

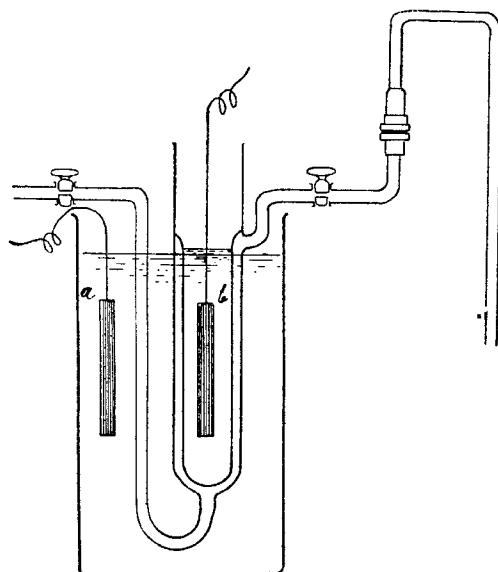


Fig. 2.

namentlich seine stark oxydierende Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch es sich von gewöhnlichem Sauerstoff unterscheidet. So zerstetzt es verd. Jodkaliumlösungen und bildet Jod, das man durch zugesetzten Stärkekleister, der sofort gebläut wird, leicht erkennen kann, es entfärbt Indigolösung, indem diese zu Isatin oxydiert wird, Mangansalze werden in Peroxyd verwandelt, demnach gebräunt, Quecksilber und Silber werden oxydiert. Das erstere verliert seinen Glanz und wird adhärierend, das letztere wird geschwärzt. Dieser Versuch ist übrigens nicht leicht auszuführen: man muß ein ziemlich hochprozentiges Ozon anwenden und das blanke Silberblech kurz vor dem Versuch mit Bimssteinpulver tüchtig abreiben. Schwefelblei wird durch das Gas zu Bleisulfat oxydiert, also entfärbt, Papier, das mit Thalliumsalz getränkst ist, wird gebräunt, indem Thalliumoxyd entsteht. Die verschiedensten organischen Körper werden zerstetzt und in sauerstoffhaltige Verbindungen verwandelt, u. a. wird Kautschuk sehr rasch durchlöchert und Kork stark angegriffen, so daß man, wenn es sich darum handelt, ozonhaltige Gase fortzuleiten, zweckmäßig die Glasmehrnen aneinanderschmilzt, wenn man

nicht vorzieht, sie durch aufgekittete Metallschrauben miteinander zu verbinden.

Trotz der großen Zahl von Versuchen, die Schönbein mit dem Ozon anstellte, trotz der vielen Abhandlungen, die er darüber veröffentlichte, wurde er doch über die Natur des Ozons nicht klar: bald hält er es für ein dem Chlor ähnliches Element, bald für veränderten Sauerstoff, bald für einen Bestandteil des Stickstoffs und bald für ein höheres Oxyd des Wassers. Und doch ist es sehr einfach, darüber eine Entscheidung zu treffen, wie Margna und Delaive zeigten, indem sie möglichst reinen Sauerstoff der stillen elektrischen Entladung aussetzen und so Ozon erhielten. Dadurch ist endgültig erwiesen, daß Ozon nur veränderter Sauerstoff sein kann. Aber auch die Frage, wie er verändert ist, wurde bald, und zwar durch Andress und Tait entschieden, indem diese zeigten, daß bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff das Volum verkleinert wird, beim Erhitzen aber, wodurch das Ozon in Sauerstoff zurückverwandelt wird, das ursprüngliche Volum wieder entsteht.

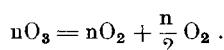
Ozon ist also verdichteter Sauerstoff, und man wird zur Annahme gezwungen, daß das Ozonmolekül aus einer größeren Zahl von Atomen besteht als der Sauerstoff, der deren zwei enthält. Die Hypothese, daß es in der Volumeinheit mehr Moleküle enthalte als Sauerstoff, ist ausgeschlossen. (Vgl. Vortrag 2.)

Die Frage aber, aus wieviel Atomen das Ozonmolekül zusammengesetzt ist, konnte nur durch eine Dichtigkeitsbestimmung des Ozons gelöst werden. Diese aber war in jener Zeit (in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts) deshalb so schwierig, weil man nur unreines Ozon kannte und auch kein Mittel besaß, die Menge Ozon in einem Gemisch zu bestimmen. Es waren daher die gewöhnlichen Methoden der Gas- und Dampfdichtebestimmung nicht zu verwerten.

Soret, ein Genfer Chemiker, hat trotz der entgegenstehenden Schwierigkeiten die Aufgabe wenigstens einigermaßen gelöst. Seine Resultate sind zwar nicht ganz einwandfrei, doch ist der den Versuchen zugrunde liegende Gedanke geistvoll, und schon deshalb müssen sie hier erwähnt werden.

Soret stellt durch Elektrolyse des Wassers (s. S. 1057) ein Sauerstoffongemisch dar und fängt das Gas in zwei graduierten Kolben über Wasser auf, so daß das Volum des Gases direkt abgelesen werden kann. Er bestimmt außerdem Temperatur und Druck, und läßt dann in dem ersten Ballon Terpentinöl aufsteigen. Dadurch tritt eine Volumverminderung ein, indem durch das Öl das Ozon vollständig absorbiert wird. Diese wird gemessen und dadurch das vorhandene Ozonvolum bestimmt. Wenn man nun den zweiten Ballon ziemlich hoch erhitzt, so zerstetzt sich das Ozon in Sauerstoff. Es entsteht eine Volumvergrößerung, die, nachdem die Temperatur wieder ihre ursprüngliche Höhe angenommen hat, bestimmt und auf denselben Druck, wie er zuerst gefunden worden war, reduziert wird. Dann zeigt sich, daß diese Volumvergrößerung wenigstens bei einigen Versuchen halb so groß ist, wie das gefundene Volum des Ozons. Diese Tatsache findet ihre Erklärung in der Annahme, daß beim Erhitzen die Zahl der Moleküle sich um die Hälfte vermehrt habe, und dies führt

zur Ansicht, daß das Ozonmolekül aus drei Atomen Sauerstoff besteht, denn dann findet beim Erhitzen eine durch folgende Gleichung dargestellte Zersetzung statt:



Die Versuche leiden an dem Übelstand, daß die hier notwendige Annahme, in den beiden Ballons sei ein gleich zusammengesetztes Ozongemisch vorhanden, schwerlich genau zutrifft.

Deshalb habe ich etwa dreißig Jahre später das Problem wieder aufgenommen. Ich durfte hoffen, daß ich infolge der inzwischen erfolgten Verbesserungen der Versuchstechnik und der größeren Hilfsmittel, die dem Chemiker heute zu Gebote stehen, sicherere und genauere Resultate erhalten würde. Namentlich hatte ich mein Augenmerk auf die Anwendung flüssiger Luft gerichtet, zu deren Darstellung ich damals schon, wo sie noch nicht käuflich war, einen Apparat besaß. Durch ihre Benutzung hoffte ich reines Ozon herzustellen. Daß ich auf dem richtigen Wege war, konnte ich sehr bald nicht nur aus meinen eigenen Versuchen entnehmen, es erschien damals auch eine Arbeit von Troost, welcher ein Ozongemisch in flüssiger Luft verdichtete, dann den Sauerstoff langsam verdunsten ließ und schließlich dunkelblaue Tropfen erhielt, deren Siedepunkt er zu  $-106^\circ$  feststellte, während Sauerstoff bei  $-182^\circ$  siedet.

Ganz in derselben Weise stellte ich nun reines Ozon dar und bestimmte die Dichtigkeit desselben nach einer von Bunsen angegebenen Methode. Diese besteht darin, daß man ein bestimmtes Volum des betreffenden Gases aus einer kapillaren Öffnung ausströmen läßt und die Ausströmungszeit vergleicht mit der, welche ein anderes Gas von bekannter Dichte und genau denselben Bedingungen verbraucht. Dann verhalten sich die Dichtigkeiten der beiden Gase wie die Quadrate der Ausströmungszeiten.

So konnte ich nachweisen, daß die Dichtigkeiten von Ozon und Sauerstoff sich sehr annähernd wie 3 zu 2 verhalten. Der Versuch leidet daran, daß das so dargestellte Ozon nicht ganz rein ist, sondern nur etwa 85% reines Ozon enthält, weswegen die Berechnung der Dichte eine Korrektur erfordert. Er ist außerdem in der Ausführung schwierig und nicht ungefährlich, da reines oder nahezu reines Ozon sehr leicht explodiert. Das Ozon ist nämlich ein endothermischer Körper, d. h. es entsteht unter Wärmebindung, und fast alle derartige Stoffe detonieren sehr leicht.

Eine zweite von mir angewandte Methode löst das Problem vollständig und gestaltet die Aufgabe der Ozondichthebestimmung zu einer sehr einfachen. Man wendet dabei ein nicht zu konzentriertes, höchstens 8%iges Ozon an, wie man es leicht mit dem oben beschriebenen Apparate gewinnen kann, und leitet es in eine Kugel von 200—300 ccm Inhalt, die auf beiden Seiten durch Hähne abgeschlossen werden kann (vgl. Fig. 3), und die luftdicht und ohne Anwendung von Kautschuk oder Kork (s. S. 1058) mit der Ozonröhre in Verbindung steht. Das Ganze wird in einem Raum aufgestellt, dessen Temperatur ganz konstant gehalten werden kann. Die Kugel wird zunächst luftleer gepumpt,

dann mit reinem Sauerstoff gefüllt und genau gewogen. Läßt man nun das Ozonsauerstoffgemisch etwa zehn Minuten hindurchstreichen und wägt wieder, so findet man eine Gewichtszunahme  $a$ , die daher röhrt, daß ein gewisses, zunächst unbekanntes Volum Sauerstoff durch Ozon verdrängt wurde. Wenn man jetzt das hinter dem Hahn befindliche Röhrenstück mittels einer Pipette mit reinem Terpentinöl von bekanntem spezifischen Gewicht anfüllt, dann die Spitz desselben in ein mit diesem Terpentin gefülltes Gefäß eintaucht und den Hahn langsam und teilweise öffnet, so steigt das Öl in die Kugel, indem es nach und nach das Ozon vollständig absorbiert<sup>4)</sup>. Dringt kein Terpentin auch nach dem Schütteln mehr ein, so wird der Hahn geschlossen, das hinter demselben befindliche Röhrenstück vollständig gereinigt und dann die Kugel abermals gewogen. Die Zunahme gegen die erste Wägung gibt das Gewicht des eingetretenen Terpentinöls (genau erst, wenn man das Gewicht des absorbierten Ozons abzieht), das man nur durch sein spezifisches Gewicht zu dividieren braucht,

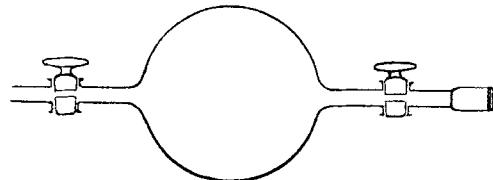


Fig. 3.

um das Volum desselben und auch das des vorhandenen Ozons zu bestimmen. Dies ist aber gleich dem Volum des verdrängten Sauerstoffs, welches, da man Druck und Temperatur kennt, das Gewicht desselben zu berechnen gestattet. Addiert man dieses Gewicht zu der oben genannten Gewichtsdifferenz zwischen Ozon und Sauerstoff, so erhält man das Gewicht des in den Ballon eingetretenen Ozons, und wenn man dieses durch sein Volum dividiert, so erhält man die gesuchte Dichtigkeit des Ozons.

Eine Reihe solcher Versuche ergab übereinstimmend die Dichte des Ozons nahe zu 1,5, wenn die des Sauerstoffs 1 gesetzt wird.

Dieses Resultat ist nicht nur, wie schon oben auseinandergesetzt wurde, von hohem theoretischen Interesse, es führte mich auch zu wichtigen praktischen Konsequenzen. Zunächst ergab sich nämlich eine einfache und sichere Methode zur Bestimmung des Ozons durch Wägung. Man braucht nämlich nur zu verfahren, wie oben geschildert, d. h. Kugeln mit reinem Sauerstoff gefüllt zu wägen und dann das Sauerstoffozongemisch längere Zeit hindurchzuleiten, bis das Gewicht der Kugel sich nicht mehr ändert. Die Gewichtsdifferenz, die, wie oben schon bemerkt, das Übergewicht gleicher, aber unbekannter Volume Ozon und Sauerstoff darstellt, braucht nur mit 3 multipliziert zu werden, um das vorhandene Gewicht Ozon zu erhalten. Diese für die Ozonchemie wichtige Tatsache folgt unmittelbar

<sup>4)</sup> Hat man ein zu konzentriertes Ozongemisch angewandt, so können dabei Entflammungen und sogar Explosionen vorkommen, die natürlich das Mißlingen des Versuchs zur Folge haben.

aus der Dichtebestimmung des Ozons, wonach sich gleiche Gewichte Ozon und Sauerstoff wie 3 zu 2 verhalten, ihre Differenz also  $\frac{1}{3}$  des Ozongewichts beträgt.

Diese Wägungsmethode gibt eine Kontrolle für andere Bestimmungsmethoden des Ozons, von welchen die sogen. Titriermethoden die wichtigste Rolle spielen. Unter Titration versteht man analytische Methoden, bei denen durch verhältnismäßig wenige Wägungen, hauptsächlich durch Ablesungen von Volumen, das zu bestimmende Gewicht einer Substanz festgestellt werden kann. Man stellt sich durch Wägung eine Lösung her, die von dem anzuwendenden Reagens eine gewisse Menge in 1 ccm enthält, und setzt dann aus einer Bürette so lange davon zu, bis die betr. Reaktion zu Ende gegangen ist, was man im allgemeinen durch einen Indicator feststellen kann. Aus dem verbrauchten Volumen des Reagens berechnet sich das Gewicht des selben und daraus die Menge des zu bestimmenden Körpers.

Nun war damals behauptet worden, Ozon könne nur durch Einleiten in eine angesäuerte Jodkaliumlösung und Zurücktitrieren des ausgeschiedenen Jods (mittels thioschwefelsauren Natriums) bestimmt werden. Ich aber konnte nachweisen, daß diese Methode falsche Resultate liefert, während man die richtige Menge Ozon erhält, wenn man dasselbe in eine neutrale Lösung von Jodkalium einleitet, dann ansäuert und schließlich das Jod titrimetrisch bestimmt.

Dies ist von Wichtigkeit, da das Ozon nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der Hygiene und in der Technik eine große Rolle spielt, und die oben mitgeteilte Bestimmungsmethode die Grundlage für alle quantitativen Untersuchungen über Ozon ist.

Hier möchte ich zunächst noch einer einfachen Methode gedenken, direkt reines Ozon darzustellen. Sie röhrt von Goldstein her und besteht darin, daß man in ein luftleeres und mit Elektroden versehenes Rohr reinen Sauerstoff von einigen Zentimetern Druck eintreten und dann, unter Kühlung mit flüssiger Luft, elektrische Funken hindurchgehen läßt, wodurch der ganze Sauerstoff in Ozon verwandelt wird. Der Druck sinkt nämlich bis auf  $\frac{1}{10}$  mm Quecksilber<sup>5)</sup>. Man leitet dann wieder Sauerstoff zu, füllt von neuem und erhält, wenn man damit fortfährt, tief dunkelblaue Tropfen von reinem flüssigem Ozon.

Damit sind nun neuerdings sehr interessante Versuche von E. Laenburg und E. Lehmann ausgeführt worden. Diese ließen das nach Goldstein dargestellte flüssige Ozon verdampfen (wobei übrigens sehr häufig heftige Explosionen entstanden, die den ganzen Apparat zertrümmerten) und untersuchten sein Absorptionspektrum. Dabei fanden sie außer bereits bekannten Linien des Ozons noch einige andere, die stets erst zuletzt auftraten, wenn die größte Menge des Ozons verflüchtigt war. Der letzte Teil des Verdampfungsprodukts wurde deshalb mög-

lichst gesondert aufgefangen und seine Dichtigkeit bestimmt. Diese ergab eine wesentlich höhere Zahl, (etwa 1,76, wenn Sauerstoffdichte gleich 1 gesetzt wird) als für reines Ozon gefunden wird (s. S. 1059), und sie nehmen deshalb an, daß dem nach dieser Methode gewonnenen Ozon noch eine andere Sauerstoffmodifikation mit mehr als drei Atomen im Molekül beigegeben sei.

W a r b u r g und L e i t h ä u s e r sind der Ansicht, daß die neben den Ozonlinien beobachteten Absorptionsstreifen nicht einer neuen Sauerstoffmodifikation angehören, sondern einer Stickstoff-sauerstoffverbindung, die schon von H a u t e f e u i l l e und C h a p p u i s beobachtet worden war.

Zum Schluß muß ich noch auf die Bedeutung des Ozons in hygienischer, chemischer und technischer Hinsicht eingehen.

Da das Ozon, selbst in verd. Gemischen, alle organischen Stoffe angreift und niedere Organismen wie Bakterien und Pilze zerstört, so darf man Orte, an denen reichlich Ozon in der Luft angetroffen wird, als gegen Epidemien geschützt ansehen. Dabei muß allerdings hervorgehoben werden, daß die Methoden zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft unsicher sind, da in derselben Stoffe vorkommen können und auch tatsächlich sich finden, welche ebenso wie das Ozon aus Jodkalium Jod in Freiheit setzen.

In der Chemie hat das Ozon neuerdings noch dadurch eine Bedeutung erlangt, daß es durch seine stark oxydierende Wirkung viele komplizierte Stoffe in einfachere zerlegt und dadurch in manchen Fällen zur Aufklärung der chemischen Natur jener verwertet worden ist, wofür die Versuche von H a r r i e s über das Kautschuk einen schönen Beleg bieten.

Im Großen spielt das Ozon eine Rolle als Bleichmittel, wahrscheinlich schon bei der Rasenbleiche, dann aber zum Entfärbeln des Elfenbeins und der Straußfedern. Von großer Wichtigkeit ist ferner seine desinfizierende Wirkung auf Grund- oder Flußwasser, das zum Trinken benutzt werden soll, wovon man schon seit einigen Jahren, namentlich in Holland, Gebrauch macht.

## Die Gefahren der Steinkohle.

### I. Die Explosionsgefahr.

(Mitteilung aus dem chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.)

Von M. DENNSTEDT und F. HASSSLER.

(Eingeg. d. 30.3. 1908.)

Der Gehalt der Steinkohlen an brennbaren Gasen (Methan), die mit Luft explosive Gemische bilden können, ist nicht nur für den Abbau der Kohlen in den Bergwerken, sondern auch für solche Verwendungen, wo die Kohlen lange Zeit in großen Mengen in geschlossenen Räumen lagern müssen, von Bedeutung. Das trifft namentlich auf Seeschiffen zu, nicht bloß bei denen, die Steinkohlen als Ladung führen, sondern allgemein bei Dampfschiffen,

<sup>5)</sup> Würde Sauerstoff übrig bleiben, so würde der Druck nicht so weit herabgehen können, da die vorhandene Temperatur etwa dem Siedepunkt des Sauerstoffs unter Atmosphärendruck entspricht.