

## Die Bildung und Zersetzung von Ozon.

Von Prof. Dr. E. H. RIESENFELD.

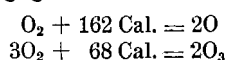
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

Vorgetragen in der Sitzung des Vereins Deutscher Chemiker, Bezirksverein Braunschweig, am Montag, den 25. Februar 1929.

(Eingeg. 26. April 1929.)

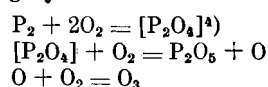
Daß ein Element im Gaszustand in mehreren verschiedenen Molekülarten nebeneinander beständig ist, ist ein singulärer Fall, der nur bei Sauerstoff und Ozon vorkommt. Zudem existiert Sauerstoff in einer einzigen Isotope, so daß in den gasförmigen Systemen dieses Elementes allein die drei Molekülarten  $O$ ,  $O_2$  und  $O_3$  enthalten sind. In wenigen chemischen Systemen wird daher die Zahl der Assoziationsmöglichkeiten kleiner sein als im vorliegenden.

Die energetischen Beziehungen zwischen diesen drei Molekülarten sind gegeben durch die Gleichungen:



Der Wert 162 ist den optischen Messungen von *Brige* und *Sponer*<sup>1)</sup> entnommen. Für die Bildungswärme des Ozons ist der von *Jahn*<sup>2)</sup> ermittelte Wert eingesetzt. Zur Bildung von Ozon aus Sauerstoff ist also eine Energiezufuhr erforderlich, die in verschiedener Weise erfolgen kann.

Am längsten bekannt ist seine Bildung bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Die Beobachtung dieser Reaktion führte *Schönbein* 1839 zur Entdeckung des Ozons. Nach den Untersuchungen von *van 't Hoff*<sup>3)</sup> aktiviert 1 Atom Phosphor  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff, wobei der oxydierte Phosphor ein Gemisch mehrerer Oxyde, der aktivierte Sauerstoff aber quantitativ Ozon bildet. Für die Bildung von Phosphorperoxyd läßt sich der Reaktionsverlauf beispielsweise durch folgendes Gleichungssystem beschreiben:

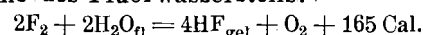


Bei der Oxydation des Phosphors zu Pentoxyd werden pro Mol. Pentoxyd 370 Cal. frei, die Aufspaltung des Sauerstoffs verbraucht nur 81 Cal. Diese Reaktion liefert also reichlich die zur Bildung des atomaren Sauerstoffs erforderliche Energiemenge. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die niedrigeren Oxyde des Phosphors, die sich gleichzeitig mit dem Pentoxyd bei dieser Reaktion bilden.

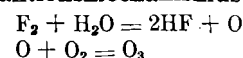
Das oben gegebene Reaktionsschema setzt voraus, daß ein Atom Sauerstoff nur ein Molekül Ozon zu bilden imstande sei. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen weit mehr Ozon entsteht. Denn der bei der Phosphoroxydation primär erhaltene atomare Sauerstoff ist energiereich genug, um beim Zusammenstoß mit anderen Sauerstoffmolekülen diese ebenfalls in Atome zu zertrümmern. Diese können mit anderen Sauerstoffmolekülen wieder zu Ozon zusammentreten. An Stelle der Sauerstoffatome können mög-

licherweise auch Sauerstoffmoleküle als Energieüberträger wirken. So kann durch die Phosphoroxydation eine Kettenreaktion ausgelöst werden, ähnlich denjenigen, die man zur Erklärung der Ozonzersetzung annehmen muß, und von denen später noch die Rede sein wird.

Ebenso reicht die bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser frei werdende Energiemenge zur Spaltung des molaren Sauerstoffs aus, denn man erhält aus dem von *v. Wartenberg*<sup>4)</sup> gefundenen Werte für die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs:



Man kann daher für die mit dieser Reaktion verbundenen, zuerst von *Moissan* beobachteten Ozonbildung den folgenden Reaktionsmechanismus annehmen:



Ob auch bei dieser Reaktion, ähnlich wie bei der Oxydation des Phosphors, für je 1 Mol. reduziertes Fluor 1 Mol. Ozon, ob mehr oder weniger gebildet wird, darüber liegen meines Wissens keine Untersuchungen vor. An sich besteht bei der Fluorreduktion ebenso wie bei der Phosphoroxydation die Möglichkeit der Bildung von Energieketten, sei es unter Annahme von atomarem, sei es unter Annahme von energiereichem, molarem Sauerstoff.

Anders liegt der Fall bei der dritten und letzten der bisher bekannten chemischen Ozonbildungsweisen, nämlich bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. Hier reicht die frei werdende Energie von 23 Cal. pro Mol. Wasserstoffsuperoxyd zur Dissoziation des Sauerstoffs bei weitem nicht aus. Die durch diese Energie angeregten Sauerstoffmoleküle können auch nicht mit anderen Sauerstoffmolekülen zu Ozon zusammentreten, da auch hierzu die Energie nicht ausreicht. Es muß also eine Speicherung mehrerer Energiebeträge auf einem Molekül angenommen werden, das dadurch energiereich genug wird, entweder durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen oder durch Anlagerung an andere Sauerstoffmoleküle Ozon zu bilden. Über die Anzahl Moleküle Ozon, die sich in dieser Weise pro Mol. zersetzendes Wasserstoffsuperoxyd maximal bilden können, läßt sich von vornherein nichts aussagen. Die günstigsten Ausbeuten, die bei dieser Reaktion bisher beobachtet wurden, sind etwa 1 Mol. Ozon beim Zerfall von 10 Mol. Wasserstoffsuperoxyd<sup>5)</sup>.

Die Zersetzung von primär gebildetem Wasserstoffsuperoxyd ist auch verantwortlich für die Ozonbildung, die beim Zerfall von Superoxyden, Persäuren usw. oder bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf

<sup>5)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 313 [1926]. Nach *Berthelot* und *Moissan* (*LIEBIGS ANN.* [6] 23, 570) würde dieser Wert nur 65 Cal. betragen, also zur Sauerstoffspaltung nicht ausreichen. Herr Prof. W. A. Roth hat mich auf diesen Sachverhalt bei der Diskussion freundlichst aufmerksam gemacht.

<sup>6)</sup> Diese Beobachtung wurde an Mikroflammen gemacht von *Riesenfeld* und *v. Gündell*, Ztschr. physikal. Chem. 119, 319 [1926], und *Riesenfeld* und *Gurian*, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 139, 169 [1928].

<sup>1)</sup> Physical Rev. (2) 28, 259 [1926].

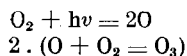
<sup>2)</sup> *Kailan u. Jahn*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 68, 251 [1910].

<sup>3)</sup> Studien zur chemischen Dynamik, S. 85.

<sup>4)</sup> An Stelle der Bildung von  $P_2O_4$  kann man auch die intermediäre Bildung irgendeines anderen Primäroxides annehmen.

diese Stoffe beobachtet ist, denn bei all diesen Reaktionen kann und wird sich voraussichtlich primär Wasserstoffsuperoxyd bilden. —

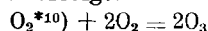
Bei der photochemischen Ozonbildung erfolgt die Energieaufnahme durch die Lichtabsorption des Sauerstoffs. Da Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck erst im ultravioletten (Gebiete von Wellen an, die kleiner als  $193\text{ m}\mu$  sind, merklich absorbiert, so ist von vornherein zu erwarten, daß nur ganz kurzwelliges Licht Ozonbildung veranlassen kann. Wenn diese Reaktion in der Weise erfolgen würde, daß die eingestrahlte Lichtenergie im Primärakt den Sauerstoff dissoziiert und die so gebildeten Atome mit molarem Sauerstoff zu Ozon zusammentreten, so können pro eingestrahles Quant 2 Moleküle Ozon gebildet werden:



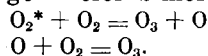
Da die Dissoziationswärme des Sauerstoffs  $162\text{ Cal.}$  beträgt, so sollte zur Bildung des Ozons die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von  $175\text{ m}\mu$  erforderlich sein. Tatsächlich fand aber Leonard<sup>7)</sup>, daß sich schon merkliche Mengen Ozon bilden, wenn man Sauerstoff mit Licht einer Wellenlänge von etwa  $190\text{ m}\mu$  bestrahlt.

Im Einklang hiermit stehen die quantitativen Versuche Warburgs<sup>8)</sup>, der ebenfalls bei der Bestrahlung mit Licht von längerer als der zur Dissoziation des Sauerstoffs erforderlichen Wellenlänge deutliche Ozonbildung beobachtete. Durch Licht der Wellenlänge  $207\text{ m}\mu$  wurden bei einem Druck von  $125\text{ kg/qcm}$  pro absorbiertes Quant im Mittel  $0,93$  Moleküle, und bei einem Druck von  $300\text{ kg/qcm}$  pro absorbiertes Quant noch  $0,76$  Moleküle Ozon gebildet. Die Abnahme der Ozonbildung bei Erhöhung des Druckes erklärt sich ohne weiteres dadurch, daß bei erhöhtem Druck infolge der größeren Nähe der Moleküle die Dissipation der Energie größer ist. Sogar Licht der Wellenlänge von  $253\text{ m}\mu$  brachte noch merkliche Ozonbildung hervor, nämlich bei einem Druck von  $225\text{ kg/qcm}$  pro absorbiertes Quant  $0,55$  Moleküle, und bei einem Druck von  $300\text{ kg/qcm}$  noch  $0,29$  Moleküle Ozon. Wurde der Sauerstoff mit Helium stark verdünnt, so wurden sogar vom Lichte der letztgenannten Wellenlänge noch  $0,85$  Moleküle Ozon pro absorbiertes Quant gebildet.

Diese Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß zur Ozonbildung nicht Sauerstoffatome, sondern nur angeregte Sauerstoffmoleküle erforderlich sind. Die Versuche Euckens<sup>9)</sup> sprechen ebenfalls für letztere Annahme. Dieser stellte nämlich eine starke Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Temperatur fest. Bei je tieferer Temperatur die Bestrahlung erfolgte, um so besser war die Ausbeute. Er erklärte dieses Verhalten dadurch, daß die mittlere Verweilzeit (Lebensdauer) der angeregten Sauerstoffmoleküle mit ansteigender Temperatur abnimmt. Eucken läßt die Frage offen, ob die Ozonbildung durch die trimolekulare Reaktion erfolgt:



oder durch die Folge zweier bimolekularer, nämlich:



Energetisch sind zunächst beide Möglichkeiten gegeben.

Die durch Eucken gefundene Temperaturabhängigkeit der photochemischen Ozonbildung und die

Beobachtung Warburgs, daß durch die Anwesenheit von Helium die Ozonausbeute erheblich vermehrt wird, weisen darauf hin, daß diese photochemische Ozonbildung ebenfalls eine Kettenreaktion ist. So wäre z. B. die folgende Reaktionskette möglich:



Durch Zusammenstöße mit energiereichen Ozonmolekeln nach Gleichung (3) könnten sich auf einzelnen Sauerstoffmolekülen Energiebeträge speichern, die sie zu neuer Ozonbildung nach Gleichung (1) befähigen. Es wird also hier eine Energiekette mit spezifischer Energieübertragung angenommen, eine Annahme, die sich bei der thermischen Zersetzung des Ozons zur Erklärung der dabei beobachteten Erscheinungen als notwendig erwies. Sollte eine solche Kettenreaktion bei der photochemischen Reaktion wirksam sein, so ist zu erwarten, daß unter günstigen Versuchsbedingungen mehr als zwei Moleküle Ozon pro absorbiertes Quant gebildet werden. —

Die Ozonbildung durch elektrische Entladung<sup>11)</sup> wurde im Jahre 1857 von Werner v. Siemens entdeckt. Sie beruht darauf, daß man Sauerstoff ein elektrisches Wechselfeld passieren läßt. Dasselbe besteht im Prinzip aus zwei durch ein passendes Dielektrikum (z. B. durch Glasscheiben) getrennte Kondensatorplatten, an die man einen möglichst hochfrequenten Wechselstrom anlegt. In welcher Weise sich in diesem Wechselfelde durch Elektronenstoß die Ozonbildung vollzieht, ist im einzelnen noch nicht mit Sicherheit bekannt. Da durch die Wirkung des elektrischen Feldes gleichzeitig Ozonzersetzung erfolgt, so ist die mit dieser Anordnung maximal erreichbare Konzentration von Spannung und Stromstärke unabhängig und nur abhängig von den Dimensionen und dem Material des Ozonisators, von der Zusammensetzung des Gasgemisches, der Temperatur usw.

Eine andere elektrische Bildungsweise ist die bei der Elektrolyse wässriger Lösungen<sup>12)</sup>. Bei Potentialen von über  $1,7\text{ Volt}$  tritt der bei der Elektrolyse an der Anode primär entstehende atomare Sauerstoff teilweise zu Ozon zusammen. Selbst unter den günstigsten Bedingungen ist es freilich bisher nicht gelungen, die gleichzeitig auftretende Bildung von molarem Sauerstoff so weit zurückzudrängen, daß sich hauptsächlich Ozon bildet. Aber immerhin kann man auf diesem Wege direkt  $20\text{ vol.}\%$ iges Ozon herstellen, während im Siemensrohr unter den günstigsten Verhältnissen  $12\text{ vol.}\%$ iges Ozon erhalten wird. Dafür ist aber die energetische Ausbeute bei der Herstellung von Ozon durch Elektrolyse wässriger Lösungen viel geringer als bei der durch stille elektrische Entladungen. Sie beträgt im Optimum  $7\text{ g Ozon/kwstd.}$  bei elektrischen Entladungen aber  $40\text{ g/kwstd.}$

Wenn also auch die Ozondarstellung im Siemensrohr die billigste aller bisher bekannten ist, so ist sie doch noch sehr verbesserungsfähig, denn im günstigsten Falle wird  $5\%$  der in den Apparat hineingesteckten Energie im Form von Ozon erhalten. Der Hauptverlust liegt im Dielektrikum, in welchem die elektrische Energie in Wärme verwandelt wird. Man hat daher versucht, die ursprünglich von Siemens benutzte Anordnung, die zwei Dielektrika vorsah, durch eine solche zu ersetzen, in der nur ein einziges Dielektrikum vor-

<sup>7)</sup> Ann. Physik (4) 1, 486 [1900].

<sup>8)</sup> Ztschr. Elektrochem. 26, 56 [1920].

<sup>9)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 107, 436 [1923].

<sup>10)</sup> Mit  $\text{O}_2^{*}$  soll ein energiereiches (angeregtes)  $\text{O}_2$ -Mol. bezeichnet werden.

<sup>11)</sup> Die Literatur hierüber ist in Max Möller „Das Ozon“, Braunschweig 1921, nahezu vollständig zusammengestellt.

<sup>12)</sup> Franz Fischer und seine Schüler, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 52, 202 u. 229 [1907]; 61, 12 u. 153 [1909].

handen ist. Es gelang jedoch nicht, die Energieausbeute auf diesem Wege wesentlich zu erhöhen, denn durch die katalytische Zersetzung, die das Ozon an der Metallwand erleidet, wird bei mittleren Ozonkonzentrationen der Energiegewinn kompensiert, bei hohen sogar überkompensiert. —

Da die Ozonbildung aus Sauerstoff unter Wärmeabsorption erfolgt, so verschiebt sich das Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung nach der Seite des Ozons hin. Durch Anwendung hinreichend hoher Temperaturen könnte man also den Sauerstoff vollständig in Ozon verwandeln, wenn nicht bei hohen Temperaturen die Dissoziation des Sauerstoffs einsetzte. Bei Temperaturen über 10 000° ist fast ausschließlich atomarer Sauerstoff beständig. Es existiert also eine Temperatur, bei welcher die Gleichgewichtskonzentration des Ozons einen Maximalwert erreicht. Bei einem Druck von 1 Atm. liegt dieses Maximum etwa bei 6000°, und der maximale, bei dieser Temperatur im Gleichgewicht erreichbare Ozondruck beträgt nur  $4 \cdot 10^{-7}$  Atm.

Bei der bei hohen Temperaturen beobachteten Ozonbildung am glühenden Nernststift (F. Fischer<sup>13)</sup>) oder im Bunsenbrenner (Manchot<sup>14)</sup>), bei welchen die Temperatur weit unterhalb 6000° liegt, aber Ozonkonzentrationen beobachtet wurden, die um viele Zehnerpotenzen höher sind als die bei rein thermischer Bildung maximal mögliche, kann es sich daher nicht um diese Bildungsweise handeln. Durch eingehende Untersuchungen gelang es v. Gündell<sup>15)</sup> und Gurian<sup>16)</sup> nachzuweisen, daß bei der Verbrennung von Wasserstoff und Methan, und dasselbe gilt auch für andere Kohlenwasserstoffe, primär kein Ozon entsteht. In allen diesen Fällen bildet sich in der Flamme zunächst nur Wasserstoffsuperoxyd, und erst bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds außerhalb derselben entsteht Ozon. Die Bildung von Ozon in der Bunsenflamme ist daher, wie schon v. Wartenberg vermutet hatte, den im Anfang aufgeführten chemischen Bildungsweisen zuzurechnen.

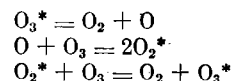
Der experimentelle Nachweis hierfür wird in der Weise geführt, daß man die Gase aus feinsten Quarzcapillaren herausbrennen läßt. Die so gebildeten Mikroflammen lassen sich außerordentlich rasch abkühlen, so daß sonst unbeständige Zwischenprodukte abgefangen werden. Je kleiner die Flamme wird, um so stärker wird zunächst die Ozonbildung, da man durch die schnelle Abkühlung das Ozon vor der Zersetzung bewahrt. Schreckt man aber solche Mikroflammen noch schneller ab, dadurch, daß man sie gegen einen wassergekühlten Quarzkühler brennen läßt, so nimmt die Ozonkonzentration wieder ab, während die Wasserstoffsuperoxydkonzentration weiter ansteigt. Dies erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß die Ozonbildung in der Flamme durch Zersetzung des primär gebildeten Wasserstoffsuperoxyds erfolgt. Alle bisher bekannten, als thermisch bezeichneten Ozonbildungsweisen sind also chemischer Art.

Um die Lage des Sauerstoff-Ozon-Gleichgewichts bei hohen Temperaturen experimentell zu bestimmen, verfuhr Beja<sup>17)</sup> folgendermaßen: Er ließ konzentrierte

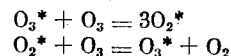
Ozon-Sauerstoff-Gemische durch Zündung mit einem elektrischen Funken explodieren und bestimmte den Ozongehalt im zurückbleibenden Gas. Aus der Zersetzungswärme des Ozons und der spezifischen Wärme des Sauerstoffs läßt sich die bei der Explosion erreichte Maximaltemperatur berechnen. Die Ozonmenge im Endgas war in allen Fällen, in denen die Ozonkonzentration des Ausgangsgases unter 40% lag, unmeßbar klein. Bei 40–95%igem Ozon wurden gleichmäßig zwischen  $1 \cdot 10^{-6}$  und  $2 \cdot 10^{-6}$  liegende Ozonkonzentrationen im Endgas erhalten. Es ist das diejenige Gleichgewichtskonzentration, die bei Berechnung nach dem Nernstschen Wärmesatz einer Gleichgewichtstemperatur von 2500° entspricht. Diese Temperatur wird entwickelt, wenn man 40%iges Ozon explodieren läßt. Die Messung an 40%igem Ozon bestätigt also diese Gleichgewichtsberechnung. Bei Temperaturen von über 2500°, die bei der Explosion von mehr als 40%igem Ozon entstehen, ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons schon so groß, daß sich trotz der schnellen Abkühlung der Explosionsgase beim Fallen der Temperatur das Ozon der sinkenden Gleichgewichtskonzentration entsprechend zersetzt. Erst bei 2500° friert das Gleichgewicht ein. Daher erhält man immer die gleiche, der Temperatur von 2500° entsprechende Gleichgewichtskonzentration. —

Mehr Interesse als das Studium der Bildung hat in den letzten Jahren das der Zersetzung des Ozons gefunden, weil man hierbei auf besonders einfache Gesetzmäßigkeiten zu stoßen hoffte. Wir kennen drei Arten der Zersetzung, nämlich die durch stille elektrische Entladungen, die durch Photolyse und die durch Erwärmung. Die bei der Zersetzung in Siemensröhren auftretenden Gesetzmäßigkeiten lassen sich nicht klar herauschälen, weil sich über die elektrische Zersetzung die photochemische und thermische überlagert, so daß die Ozonzersetzung in Siemensröhren eine sehr komplexe Erscheinung darstellt.

Klarer sind die Gesetzmäßigkeiten der photochemischen Zersetzung. Warburg<sup>18)</sup> studierte dieselbe in monochromatischem Licht bei 253 m $\mu$ , was 112 Cal. entspricht, und fand im Sauerstoff eine Quantenausbeute von 0,28, im Stickstoff eine solche von 1,1 und im Helium von 1,7. Schon die Tatsache, daß die Ausbeute von der Natur des beigemischten Gases abhängt, deutet darauf hin, daß wir es auch hier mit Kettenreaktionen zu tun haben, die man folgendermaßen formulieren kann:



oder:



Die verhältnismäßig kleine Quantenausbeute im Sauerstoff erklären Stern und Volmer<sup>19)</sup> durch die Annahme, daß die aktivierten Ozonmoleküle beim Zusammenstoß mit Sauerstoffmolekülen ihre Energie dissipieren, daß aber beim Zusammenstoß mit Stickstoff- und noch mehr mit Heliummolekülen solche unelastischen Zusammenstöße seltener sind. Griffith und seine Schüler<sup>20)</sup> und Kistiakowsky<sup>21)</sup> dehnten diese Untersuchung auch auf andere Fremdgase aus und beobachteten dabei, daß die durch die gleiche Lichtenergie

<sup>18)</sup> Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1913, 644.

<sup>19)</sup> Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 19, 275 [1920].

<sup>20)</sup> G. u. McWillie, Journ. chem. Soc. London 119, 1948 [1921], und G. u. McKean, Proceed. Farad. Soc. 21, 597 [1925].

<sup>21)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 117, 337 [1925].

<sup>13)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 940, 2557 u. 3631 [1906]; 40, 443 u. 1111 [1907].

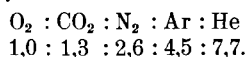
<sup>14)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 133, 341 [1924].

<sup>15)</sup> Riesenfeld und v. Gündell, Ztschr. physikal. Chem. 119, 319 [1926].

<sup>16)</sup> Riesenfeld und Gurian, Ztschr. physikal. Chem. 139, 169 [1928].

<sup>17)</sup> Riesenfeld und Beja, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 179 [1923].

zersetzte Ozonmenge ansteigt. Für jede Gasart kann man einen Faktor aufstellen, der ihr Verhalten bei der Ozonzersetzung beschreibt. Diese Faktoren nehmen zu in der Reihenfolge:



Kistiakowsky fand ferner, daß Ozon ebenfalls durch Bestrahlung mit rotem Licht ( $620 \text{ m}\mu = 46 \text{ Cal.}$ ), wenn auch viel langsamer als durch solche mit ultraviolett Licht zersetzt wird. Für das Zustandekommen der ersten der beiden oben angenommenen Kettenreaktionen reicht bei Rotbelichtung die Energie nicht aus, wohl aber für das der zweiten.

Normalerweise wird die Ozonzersetzung nur durch eine der Lichtarten ausgelöst, welche durch Ozon absorbiert werden. Bei Anwesenheit von Chlor läßt sich Ozon, wie Weigert<sup>22)</sup> zuerst gefunden hat, auch durch das von Chlor absorbierte Licht zersetzen. Unter diesen Bedingungen werden nach Bohnhöffer<sup>23)</sup> pro ein absorbiertes Quant zwei Moleküle Ozon zersetzt. Die vom Chlor aufgenommenen Energiequanten werden also beim Zusammenstoß mit Ozon an dieses abgegeben, und das auf diese Weise indirekt aktivierte Ozon zerfällt wahrscheinlich in der gleichen Weise wie das direkt durch Licht angeregte. —

Sorgfältiger als die Lichtreaktion ist der Dunkelzerfall des Ozons untersucht. Auch hierbei liegen die Verhältnisse recht kompliziert. Zunächst ist jedem auf diesem Gebiet Neutätigen die sehr große Schwierigkeit aufgefallen, reproduzierbare Zerfallsgeschwindigkeiten zu erhalten. Es liegt dies daran, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons stark durch die Gefäßwände katalysiert wird und man daher zunächst nur von den Verunreinigungen der Gefäßwände abhängige Zerfallswerte beobachtet.

Da die Wandreaktion nach der Formel einer monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, und da bei allmählicher Zerstörung des Katalysators sich die Reaktion wie eine bi-, tri- und noch mehrmolekulare verhält, so kann der heterogene Ozonzerfall jede beliebige Reaktionsordnung vortäuschen. Bei hinreichender Reinigung der Gefäßwand und Anwendung hoher Ozonkonzentrationen erweist sich aber der Ozonzerfall als eine rein bimolekulare Reaktion. Daß es sich hierbei nicht um die Superposition von mono- und mehrmolekularen Reaktionen handelt, die zufällig annähernd nach der Formel der bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen, geht daraus mit Sicherheit hervor, daß unter diesen Bedingungen die Reaktionsordnung über ein großes Konzentrationsgebiet hinweg konstant ist. Auch haben verschiedene Forscher annähernd dieselben Geschwindigkeitskonstanten erhalten, obwohl das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sich bei ihren Versuchen in weiten Grenzen änderte, wie die folgende Zusammenstellung beweist.

Bimolekulare Geschwindigkeitskonstante in  $1/\text{mol}/\text{Min. bei } 100^\circ$ .

Nach	Ungefäher Sauerstoffdruck mm Hg			Oberfl. Volumen
	1000	760	300	
Warburg . . . . .	7,6			20
Jahn . . . . .	7,8	10,1	25,4	ca. 20
Permann u. Greaves . . . .		9,5	18,4	0,7
Griffith u. McKeown . . . .	8,3	10,3	18,1	1,7
Chapman u. Jones . . . . .		12,1		
Tolman u. Wulf . . . . .		10,2	28	1,2
Riesenfeld u. Bohnholtzer . .		8,9	17,8	7,7
Riesenfeld u. Waßmuth . . .	7,9	9,5	19,6	0,8

<sup>22)</sup> Ann. Physik 24, 243 [1907].

<sup>23)</sup> Ztschr. Physik 13, 94 [1923].

Auch Schumacher<sup>24)</sup> konnte zeigen, daß der Wert der Reaktionskonstante von dem Verhältnis von Volum zu Oberfläche fast unabhängig ist.

Während, wie gesagt, bei Ozonkonzentrationen von etwa 10 Vol.-% ab der Ozonzerfall rein bimolekular verläuft, tritt bei fallender Ozonkonzentration allmählich eine monomolekulare Reaktion hinzu, bis schließlich bei sehr kleinen Ozonkonzentrationen die Reaktion rein monomolekular wird.

Die Untersuchungen von Schumacher haben bestätigt, daß dieses von Bohnholtzer<sup>25)</sup> zunächst für Sauerstoff-Ozon-Mischungen von  $\frac{1}{2}$ —1 Atmosphärendruck gefundene Verhalten auch noch dann gilt, wenn der Gesamtdruck des Systems in der Größenordnung von 6—60 mm Hg liegt.

Daß die Auffindung dieser verhältnismäßig einfachen Gesetzmäßigkeit so spät erfolgte, lag daran, daß der Ozonzerfall durch beigemengte Gase beeinflusst wird. Zu diesen Gasen gehört auch das Reaktionsprodukt des Ozonzerfalls, der Sauerstoff. Einer der ersten Experimentatoren auf diesem Gebiete, Jahn<sup>26)</sup>, glaubte gefunden zu haben, daß die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante dem Sauerstoffdruck umgekehrt proportional ist. Von anderer Seite wurde dieses Ergebnis teils bestätigt, teils Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gefunden. Die Untersuchungen von Bohnholtzer, Schumacher und Waßmuth<sup>27)</sup>, die unter den verschiedensten Versuchsbedingungen angestellt wurden, haben gezeigt, daß der bimolekulare Ozonzerfall vom Sauerstoffdruck unabhängig ist. Die von anderen Forschern gefundenen, hiervon abweichenden Ergebnisse erklären sich dadurch, daß dieselben, soweit sie mit ozonisierter Luft arbeiteten, nicht die Beeinflussung durch Stickstoff beachtet, und daß sie den monomolekularen Ozonzerfall, der in diesem Konzentrationsgebiet nie ganz zu vermeiden ist, rechnerisch nicht berücksichtigt haben. Dieser aber ist, wie wir bald sehen werden, vom Sauerstoffdruck abhängig.

Zur Klärung des Sachverhaltes ist es erforderlich, die bei kleinen Ozonkonzentrationen vorherrschende monomolekulare und die bei hohen vorherrschende bimolekulare Zerfallsgeschwindigkeit, jede für sich, zu betrachten. Durch dieses Verfahren gelang es Waßmuth, nachzuweisen, daß man die Abhängigkeit der beiden Reaktionen von der beigemischten Gasart durch die Formeln beschreiben kann:

$$K_1 = A_1 + B_1 \cdot p_g \\ K_2 = A_2 + B_2 \cdot p_g$$

In diesen Gleichungen beziehen sich die Indices 1 auf die monomolekulare und die Indices 2 auf die bimolekulare Reaktion.  $K_1$  und  $K_2$  bedeuten die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten,  $A_1$  und  $A_2$  die Geschwindigkeitskonstanten bei Abwesenheit fremder Gase.  $B_1$  und  $B_2$  sind für jede Gasart  $g$  individuelle Konstanten, welche die Beeinflussung der mono- und bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten durch die beigemischte Gasart messen.  $p$  gibt den Gasdruck der beigemischten Gasart, gemessen in mm Hg an. In der folgenden Tabelle sind die aus den einzelnen Versuchsreihen ermittelten Werte für diese Konstanten zusammengestellt:

<sup>24)</sup> Riesenfeld u. Schumacher, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 138, 268 [1928].

<sup>25)</sup> Riesenfeld u. Bohnholtzer, Ztschr. physikal. Chem. 130, 241 [1927].

<sup>26)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 48, 260 [1906].

<sup>27)</sup> Erhard Waßmuth, Der Einfluß indifferenten Gase auf den thermischen Ozonzerfall, Dissertation, Berlin 1929.

Die monomolekularen und bimolekularen Reaktionskonstanten bei 90°.				
Gasart	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>
He	8,3.10 <sup>-3</sup>	0	2,3	0,0029
N <sub>2</sub>	7,0.10 <sup>-3</sup>	-0,0025.10 <sup>-3</sup>	2,3	0,0041
O <sub>2</sub>	7,0.10 <sup>-3</sup>	-0,0056.10 <sup>-3</sup>	2,4	0
Ar	8,5.10 <sup>-3</sup>	-0,0058.10 <sup>-3</sup>	2,3	0,0029
CO <sub>2</sub>	8,3.10 <sup>-3</sup>	-0,010.10 <sup>-3</sup>	2,3	0,010
Mittel	7,8.10 <sup>-3</sup>		2,3	

Daß die Übereinstimmung der Werte von A<sub>2</sub> eine bessere ist als die von A<sub>1</sub> liegt daran, daß die Konzentrationsbestimmung in verdünntem Ozon schwieriger als in konzentriertem ist, und daß bei verdünntem Ozon, aus einem Grunde, der später noch besprochen wird, nicht so leicht reproduzierbare Werte zu erhalten sind. Immerhin reicht die Genauigkeit der Bestimmungen auch in diesem Falle zur Mittelwertbildung aus.

Die Konstanten B<sub>1</sub> sind durchweg negativ. Der monomolekulare Ozonzerfall wird also durch beigemischte Gase negativ katalysiert. Diese Reaktionshemmung steht im Verhältnis

$$\text{He} : \text{N}_2 : \text{Ar} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 \\ 0 : 3 : 6 : 6 : 10.$$

Durch die Beimischung von Helium wird somit die monomolekulare Reaktion praktisch nicht beeinflusst. Kohlendioxyd hemmt den monomolekularen Ozonzerfall am stärksten. Die Reihenfolge der Gase erinnert sehr an die bei der photochemischen Zersetzung beobachtete<sup>28)</sup>. Die Abweichungen in beiden Reihen können möglicherweise durch Versuchsfehler verursacht sein.

Der bimolekulare Ozonzerfall wird, wie der positive Wert der Konstante B<sub>2</sub> zeigt, durch beigemengte Gase beschleunigt. Bei Sauerstoff wird die Konstante null. Der bimolekulare Zerfall ist demgemäß, wie früher gesagt, vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Die Beschleunigungsfaktoren der einzelnen Gase stehen zu einander im Verhältnis

$$\text{H}_2 : \text{He} : \text{Ar} : \text{N}_2 : \text{CO}_2 \\ 0 : 3 : 3 : 4 : 10.$$

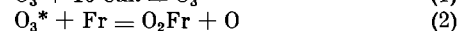
Während Kohlendioxyd von allen untersuchten Gasen den monomolekularen Zerfall am stärksten verzögert, wirkt dasselbe Gas auf den bimolekularen Zerfall am stärksten beschleunigend.

Bemerkenswert ist, daß die Temperaturkoeffizienten der monomolekularen und der bimolekularen Reaktion durch beigemischte Gase nicht merklich geändert werden. In dem untersuchten Gebiete ist also die Aktivierungswärme des Ozons von der Gasbeimischung unabhängig. Sie beträgt für die monomolekulare Reaktion pro Mol. Ozon 16 Cal.

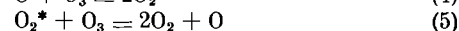
Auf Grund dieser Beobachtungen kann man folgenden über den Mechanismus der monomolekularen Reaktion aussagen. Da die Bildungswärme von atomarem Sauerstoff aus molarem pro Sauerstoffatom - 82 Cal. beträgt und die Zerfallswärme des Ozons pro Mol. Ozon + 34 Cal., so sind für den Zerfall des Ozons in molaren und atomaren Sauerstoff 48 Cal. erforderlich. Da für die Aktivierungswärme aber nur ein Betrag von 16 Cal. gefunden wurde, so kann der Ozonzerfall nicht nach der Gleichung  $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$  erfolgen. Hinzu kommt, daß die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch indifferente Gase nur dann erklärlich ist, wenn der Zerfall nicht nach der eben genannten einfachen Gleichung, sondern in einer Kettenreaktion erfolgt, worauf Christiansen und Kramers<sup>29)</sup> zuerst aufmerksam gemacht haben. Es ist auch, wie man leicht aus-

rechnen kann, unmöglich, daß der Zerfall in der Weise verläuft, daß eine Ozonmolekel beim Zusammenstoß mit einer indifferenten Molekel durch diese Stoßwirkung in molaren und atomaren Sauerstoff zerfällt. Die Zahl der in der Zeiteinheit im Höchsfalle möglichen günstigen Zusammenstöße liefert nur einen verschwindenden Bruchteil der tatsächlich beobachteten Zerfallsprozesse.

Die zur Zeit wahrscheinliche Annahme ist, daß der Primärvorgang, dessen Aktivierungswärme 16 Cal. beträgt, der Zerfall eines Ozonmoleküls durch eine Reaktion mit einem Fremdkörper ist. Diese Reaktion muß so beschaffen sein, daß sie mindestens die für die Bildung von atomarem Sauerstoff fehlende Energie von 31 Cal. liefert, und daß sich der Fremdstoff immer von neuem regeneriert. Also:



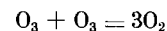
Der nach Gleichung (2) gebildete atomare Sauerstoff vermag nun eine Kette von Sekundärprozessen hervorzurufen, z. B.:



Der nach (5) neu gebildete atomare Sauerstoff reagiert immer wieder nach (4). Der Einfluß der indifferenten Gase auf diese Reaktion läßt sich dann leicht durch die Annahme erklären, daß sie die Kette in spezifischer Weise abbrechen. Während Helium überhaupt keinen Einfluß hat, nimmt bei den anderen Gasen die hemmende Wirkung in der Reihenfolge N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, die der Reihenfolge der Molekulargewichte parallel geht, zu. Das Eingreifen der Gase in die Kettenreaktion ist ihrem Partialdruck proportional. Man kann dies dadurch erklären, daß die indifferenten Gase die Rekombination des atomaren zu molarem Sauerstoff durch Dreierstoß in spezifischer Weise begünstigen.

Über die Natur des Fremdstoffes, dessen Anwesenheit zur Erklärung des Reaktionsmechanismus angenommen werden muß, läßt sich vorläufig nichts aussagen. Es kann dies ein gasförmiger Stoff sein, ein schwebendes Staubkörnchen oder auch ein Teil der Gefäßoberfläche. Daß die monomolekulare Reaktion keine einfache heterogene Reaktion ist, ist dadurch bewiesen, daß ihre Geschwindigkeit in keinem einfachen Verhältnis zur Oberfläche der Gefäßwand steht. Nicht ausgeschlossen aber ist, daß die Reaktion durch aktive Bezirke der Gefäßwand, also etwa durch Phasengrenzlinien im Sinne von Sch w a b und P i e t s c h<sup>30)</sup> katalysiert wird. Hierfür spricht die Tatsache, daß die monomolekulare Zerfallsreaktion nicht in der gleichen Weise wie die bimolekulare reproduzierbar ist, und daß man, wie besonders Sch u m a c h e r gezeigt hat, bisweilen ohne nachweisbare Ursache ein starkes Hervortreten oder Zurücktretreten der monomolekularen Reaktion findet.

Auch der bimolekulare Ozonzerfall ist nicht erklärlich durch die Annahme, daß derselbe nur aus Primärvorgängen der Art:



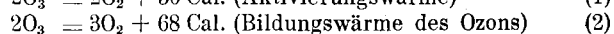
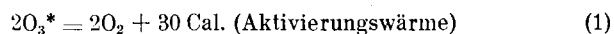
besteht. Dies ist durch die Bestimmung der Aktivierungswärme bewiesen, die 30 Cal. beträgt. Die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit ist nämlich 1 Million mal größer als die Zahl der dieser Aktivierungswärme entsprechenden günstigen Zusammenstöße. Außer den Primärprozessen obiger Art, deren Anzahl durch den Temperaturkoeffizienten bestimmt ist, müssen also noch Sekundärprozesse stattfinden, für die man am besten

<sup>28)</sup> S. S. 6.

<sup>29)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 104, 451 [1923].

<sup>30)</sup> Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 1, 385 [1928].

wiederum eine Kettenreaktion annimmt. Da der Ozonzerfall stark oxotherm ist:



so stehen bei gleicher Verteilung der Energie auf die Reaktionsprodukte nach Gleichung (3) pro Mol. Sauerstoff 33 Cal. zur Verfügung. Diese Energie kann auf Ozon übertragen werden:



An (4) schließt sich wieder (3) an. Dadurch, daß beim Zerfall von zwei Ozonmolekeln drei aktivierte Sauerstoffmolekeln entstehen, findet bei jedem Ozonzerfall eine dreifache Gabelung der Reaktionskette statt. Es genügt eine Kette von im Mittel 12 Gliedern, um  $10^6$  Moleküle zu zertrümmern. Nimmt man als Primärreaktion Dreierstöße, also das Zusammentreffen von zwei Ozonmolekeln mit einer indifferenten Molekel an, so müßte ein Explosionskern von  $10^6$  Reaktionen mit einer Kettenlänge von 19 Gliedern entstehen. Diese geringe Gliederzahl steht in Übereinstimmung mit der Wandunabhängigkeit der Reaktion.

Als einfachste Deutung des graduell verschiedenen Einflusses der indifferenten Gase erscheint auch bei der bimolekularen Reaktion die Annahme, daß sie mit ihren spezifischen Eigenschaften in die Sekundärprozesse eingehen. Die Tatsache, daß die Aktivierungswärme der Zerfallsreaktion von der beigemischten Gasart unabhängig ist, macht es nämlich wahrscheinlich, daß es sich in allen Fällen um denselben Aktivierungsprozeß handelt, und daß nur die Länge der Reaktionsketten von der Art des beigemischten Gases abhängt.

Für den Fall des reinen Ozonzerfalls tritt also nur der Sauerstoff als Energieüberträger in der Kette auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb vom Partialdruck des Sauerstoffes unabhängig, weil an der Art und Zahl der Ketten durch die Zugabe von Sauerstoff nichts geändert wird. Die aktivierten Sauerstoffmolekeln können ihre Energie entweder direkt oder durch Vermittlung anderer Sauerstoffmolekeln auf das Ozon übertragen. Da andere indifferente Gase die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, so müssen sie als

Energieüberträger noch geeigneter als Sauerstoff sein. Bei Kohlendioxyd ist die Energieübertragung am vollkommensten, die Dissipation also am geringsten. Durch Beimengung von Kohlendioxyd wird also die Kette von allen bisher untersuchten Fällen am meisten verlängert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zumengung von Kohlensäure von Atmosphärendruck ist gegenüber der im Sauerstoff um ungefähr das Fünffache beschleunigt. Da sich die Reaktion weit verzweigt, braucht die Länge der Kette hierzu im Mittel nur um ein Glied verlängert zu sein.

Daß Gasbeimengung auf den monomolekularen Zerfall hemmend, auf den bimolekularen aber beschleunigend wirkt, erklärt sich dann zwanglos aus dem verschiedenen Charakter der Reaktionsketten: die monomolekulare Reaktion wird durch eine O-, die bimolekulare durch eine O<sub>2</sub>-Kette fortgepflanzt.

Wenn sich also auch die Erscheinungen beim thermischen Ozonzerfall als viel komplizierter erwiesen haben, als anfänglich angenommen wurde, so konnten sie doch bis zu einem gewissen Grade geklärt und theoretisch gedeutet werden. Zur vollständigen Klärung fehlen vor allem Untersuchungen im Gebiete kleiner Drücke in sehr großen Reaktionsräumen. Es ist zu hoffen, daß unter diesen Bedingungen die Entscheidung erbracht werden kann, ob die monomolekulare Reaktion von aktiven Gebieten der Gefäßwand oder aktiven Zentren im Innern des Reaktionsraumes ausgeht. Auch harret der Einfluß der Beimengung von Wasserdampf der Aufklärung. Die beim Studium des thermischen Zerfalls gewonnenen Erfahrungen werden dann die Untersuchungen der Photolyse und die der elektrischen Zersetzung des Ozons erleichtern. Erst wenn die Bedingungen, unter denen das Ozon zerfällt, hinreichend geklärt sind, wird es möglich sein, mit Erfolg an die quantitative Behandlung der Ozonbildungsreaktionen heranzugehen, da mit der Bildung stets ein Zerfall Hand in Hand geht. Dies kann zu einer Verbilligung der Ozondarstellung und damit neben dem theoretischen zu einem sehr wertvollen praktischen Ergebnis führen. —

Die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaften hat durch Überlassung von Apparaten die Durchführung dieser Untersuchungen unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. [A. 70.]

## Anwendung von dispergierenden Mitteln bei durch hartes Wasser entstehenden Ausscheidungen.

Von Dr. F. MÜNZ, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau, am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 30. April 1929.)

Die Nachteile der Verwendung harten Wassers bei der Veredlung von Textilwaren sind allgemein bekannt. Sie sind hauptsächlich auf die Ausscheidungen zurückzuführen, welche die Kalk- und Magnesiasalze des harten Wassers mit verschiedenen unentbehrlichen Hilfsprodukten, auch mit zahlreichen Farbstoffen usw. geben.

Man kann diesen Schwierigkeiten zwar am besten durch sachgemäße Enthärtung des Betriebswassers begegnen, doch erfordert dieselbe eine ziemlich kostspielige Einrichtung und sachgemäße Wartung, läßt sich demnach bei den sehr großen Wassermengen, welche die einschlägige Industrie braucht, und bei den zahlreichen kleineren Betrieben, welche sie umfaßt, nicht allgemein durchführen.

Die auffallendsten und unangenehmsten Ausscheidungen, welche mit hartem Wasser entstehen, sind die

bekannten Kalk- und Magnesiasoifen, da sie infolge ihrer klebrigen Beschaffenheit fest auf den Textilwaren haften und sie in ihrem Verkaufs- und Gebrauchswert wesentlich beeinträchtigen. In welcher Weise sich die Kalkseife selbst bei Wasser nur mäßiger Härte auf den Fasern festsetzt, zeigt die Abbildung einer häufig gewaschenen Leinenfaser (Abb. 1 und 2); sie erklärt auch, obwohl makroskopisch nicht ohne weiteres sichtbar, den bekannten wesentlich schnelleren Verschleiß der Wäsche bei Anwendung von hartem Wasser.

Löst man steigende Mengen von Seife in hartem Wasser, so beobachtet man selbst bei Wasser sehr beträchtlicher Härte, daß nicht unter allen Umständen flockige Ausscheidungen entstehen; in allen Bädern, welche Seife im Ueberschuß gegenüber den Kalk- und Magnesiasalzen enthalten — und nur solche können als