Beiträge zur Kenntnis des Ozons. III.¹

Von

STEPHAN JAHN.

Mit 7 Figuren im Text.

Über das Potential des Ozons.

Trotz zahlreicher in den letzten Jahren der Erforschung des Ozons gewidmeten Untersuchungen fehlen noch befriedigende Angaben für die freie Energie des Ozonzerfalles. Zwar haben sich verschiedene Autoren mit der Bestimmung dieser Größe, die für ein so typisches Oxydationsmittel von besonderem Interesse ist, beschäftigt, allein ohne ein endgültiges Resultat erzielen zu können. Vielmehr haben ihre Bemühungen nach dem Urteile R. LUTHERS,² dem man im Verein mit seinen Mitarbeitern INGLIS³ und STUER⁴ neben L. GRÄFENBERG⁵ das bisher festgestellte Tatsachenmaterial hauptsächlich verdankt, noch nicht dazu geführt, „den Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante des Vorganges $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ auch nur in grober Annäherung zu begründen“.

Die von den genannten Verfassern benutzte Methode bestand in der Messung der E.M.K. unangreifbarer Elektroden, die entweder von Ozon unter konstantem Partialdruck umspült wurden (GRÄFENBERG), oder in Lösungen wechselnder Ozonkonzentrationen zur Ermittlung der Konzentrationspotentialfunktion tauchten (LUTHER, INGLIS, STUER). Die letzterwähnten Forscher wiesen auch auf die Abhängigkeit der gemessenen Werte von der Vorgeschichte und dem

¹ I. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 203; II. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 260.

² *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 834.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1905), 203; *Z. f. Elektrochem.* **8** (1902), 645.

⁴ *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 832.

⁵ *Z. f. Elektrochem.* **8** (1902), 297; *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 355; vgl. BRAND, *Ann. d. Phys.* **9** (1902), 468.

jeweiligen Material der Elektroden hin. Speziell an glattem Platin haben LUTHER und INGLIS konstatiert, daß sich Ozon elektrochemisch einwertig bestätigt, die Konzentrationsfunktion also durch die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0 + RT \ln c$ wiedergegeben wird, während doch nach dem chemischen Verhalten eine doppelte Ladung des Ozonmoleküles eher zu erwarten gewesen wäre, demnach die durch die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2} \ln c$ dargestellte Abhängigkeit hätte gefunden werden sollen.

Auf diese Beobachtung von LUTHER und INGLIS bezieht sich eine Bemerkung von NERNST und SAND,¹ die die Veranlassung der vorliegenden Untersuchung geworden ist. Sie äußern sich nämlich: Es „dürfte der Befund von LUTHER und INGLIS, wonach bei Abnahme der Ozonkonzentration das Potential schneller abfällt, als der Theorie entspricht, einfach dahin zu deuten sein, daß eben bei schwachen Ozonkonzentrationen eine ungenügende Polarisierung des Platins erfolgt, die an sich natürlich . . . reproduzierbar sein . . . kann“. Aus dem Zusammenhang an gleicher Stelle ist zu ersehen, daß nach der Meinung von NERNST und SAND der Zerfall des Ozons am Platin und seine damit zusammenhängende Verarmung eine zu große Konzentrationsfunktion vortäuschen könnte, indem „bei kleineren Konzentrationen und demgemäß schwächerer Diffusionsströmung die Beladung zurückbleiben müsse“.²

Nun hatte F. FÖRSTER in einem Vertrage³ erwähnt, daß nach einer Dissertation von E. OBERER⁴ analytisch bestimmbare Gemische von Kobalti- und Kobaltosulfat einer Platinelektrode in verdünnter Schwefelsäure ein Potential von weit über 1.7 Volt gegen die Wasserstoffelektrode zu erteilen vermögen, also eine E.M.K., wie sie auch für Ozon zu erwarten war, wenn die bisherigen Bestimmungen zu niedrig ausgefallen wären. Somit war es naheliegend zu versuchen, durch Einwirkung von Ozon die Gleichgewichtskonzentration der beiden Oxydationsstufen rein chemisch zu erzeugen, dann aber das Potential des Gemisches elektrisch zu messen. Man bedient sich demnach der Methode der Potentialvermittlung, die zuerst von R. LUTHER eingeführt,⁵ in den letzten Jahren von ABECK und seiner Schule zur Bestimmung der freien Energie von Oxydations- und

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **48** (1904), 609.

² Das Zitat bezieht sich auf HOCl an der bezeichneten Stelle.

³ Ber. d. internat. chem. Kongresses, Berlin 1903, IV, S. 447.

⁴ Basel 1903, Diss. der Universität Zürich.

⁵ Vgl. hierzu *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 289.

Reduktionsprozessen mehrfach eingeschlagen wurde. Falls beide Komponenten in meßbaren¹ Mengen am Gleichgewichte teilnehmen, durfte man von vornherein wenigstens eine gewisse Stabilität der Elektrodenspannung gegen zufällige Konzentrationsschwankungen an der Elektrode selbst erhoffen.

Bevor wir indes mit der Beschreibung der Versuche und ihrer Ergebnisse beginnen, scheint es nötig, mit einigen Worten auf die Konsequenzen der ursprünglich gemachten Annahme zurückzukommen, nach welcher bei der Ozonpotentialmessung Diffusionsphänomene eine Rolle spielen. Bezeichnet x die an der Elektrode vorhandene potentialbestimmende Konzentration des zweiwertig wirkenden Ozons, c seine Außenkonzentration, und wird das nach einem Potenzgesetze nur am Metall zerfallende Ozon durch Diffusion nachgeliefert, so gilt für den stationären Zustand in diesem theoretisch einfachen Falle die Gleichung

$$k_1(c - x) = k_2 x^n,$$

worin k_1 eine nur auf die Diffusion, k_2 eine nur auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bezügliche Konstante bedeutet, die von dem Elektrodenmaterial abhängig sein wird. Ist das gemessene Potential auch nur wenig zu niedrig, so ist x klein gegen c , und man erhält

$$x = \sqrt[n]{\frac{k_1}{k_2} c};$$

n kann, wenn das Ozon unter gleichzeitiger Diffusion in das Innere des Metalles irreversibel zerfällt, nach E. BRUNNER² auch ein unechter Bruch sein, ist aber stets größer als 1, im Grenzfalle gleich 1. k_1 ist bei den hier in Betracht kommenden geringen Konzentrationen und gleichförmiger Rührgeschwindigkeit eine Konstante. Setzt man x in die Gleichung für das elektrochemische Potential ein, so resultiert

$$\epsilon' = \epsilon_0' + \frac{RT}{2n} \ln c,$$

wobei die k -Werte mit in ϵ_0' aufgenommen sind.

Unter der angenommenen Voraussetzung würde sich also, da n stets größer ist als 1, die Konzentrationsfunktion wohl zu klein,

¹ loc. cit. macht LUTHER auch auf die Wichtigkeit dieses Umstandes aufmerksam.

² Habilitationsschrift, *Zeitschr. phys. Chem.* 58 (1907), 41.

aber nicht zu groß ergeben können. Bloße Diffusionsphänomene können also zur Erklärung der Meßresultate von LUTHER und INGLIS nicht herangezogen werden, und in der Tat hat LUTHER¹ auch späterhin konstatiert, daß die Rührgeschwindigkeit der Elektrode ohne Einfluß auf die E.M.K. ist, und sich gegen die Annahme einer durch Diffusion verursachten Störung ausgesprochen.

Die Angabe LUTHERs haben wir vollständig bestätigt gefunden; selbst wenn man die Umdrehungsgeschwindigkeit einer Platinelektrode in ozongesättigter 3 norm. H_2SO_4 bei 0° bis über 100 Turen pro Sekunde steigert, ändert sich das einmal eingestellte Potential nicht weiter. Demnach gehört der Ozonzerfall am Platin in die Kategorie jener langsam verlaufenden Reaktionen, bei welchen das Geschwindigkeitsmaß nicht durch Diffusion bestimmt wird. Es steht dies in keinem Widerspruch zu der insbesondere von FISCHER und MASSENEZ betonten Wichtigkeit einer guten Kühlung der Elektroden bei der elektrolytischen Darstellung des Ozons.² Vielmehr wird in der vorliegenden Untersuchung gezeigt, daß zur Darstellung hochprozentigen Ozons ein nicht unbeträchtlich höheres Potential nötig scheint, als bisher angenommen wurde. Die hierzu erforderliche hohe Stromdichte wird aber, wie auch FISCHER und MASSENEZ bemerken, eine solche Temperatursteigerung in der Nähe der Elektrode oder an ihren Unebenheiten (Polieren der Elektrode durch den Strom) bedingen, daß die erwähnten Betrachtungen ihre Gültigkeit verlieren,³ die sie nur für eine Temperatur von 0° besitzen.

Spielt nun auch Verarmung durch Diffusion im gewöhnlichen Sinne bei der Deutung des abnormen Verhaltens der Ozonelektrode keine Rolle, so läßt sich dennoch eine andere Art von Verarmung denken, bei welcher Rührung der Elektrode ohne merklichen Einfluß wäre. Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß Ozon ebenso wie andere Gase am Platin adsorbiert wird. Diese Adsorptionsschichten sind jedenfalls klein gegen die NERNST-BRUNNERSche Diffusionsschicht, die ja ihr Entstehen auch anderen Ursachen verdankt als den Attraktionskräften des Metalles, nämlich dem Wirken

¹ Z. f. Elektrochem. 11 (1905), 832.

² Z. anorg. Chem. 52 (1907), 202. Außerdem fällt das Anodenpotential an sich mit höherer Temperatur.

³ Auch auf den Zerfall gasförmigen Ozons hat glattes Platin bei 0° einen nur geringen Einfluß. Wenigstens bemerkte man keine Verringerung der Konzentration beim Durchleiten 2—3 % Ozons durch eine auf 0° gekühlte Platinröhre, wohl aber wenn dieselbe platinirt war.

der inneren Reibung. So gibt auch BRUNNER¹ die GröÙe der Diffusionsschicht zu $2 \cdot 10^{-3}$ cm, MERRIAM² bei stärkerer Rührung $7 \cdot 10^{-4}$ cm an. Von ganz anderer GröÙenordnung ist die Dicke jener Schichten hingegen, die sich als dünne Häutchen an der Oberfläche fester Körper ausbreiten. Hierüber liegen zahlreiche Literaturangaben vor, von denen einige neueren Datums angeführt seien.

Z. B. berechnen BODENSTEIN und FINK³ die Schichtdicke von SO_3 an Platin bei 250° zu 10^{-7} cm, G. SCHULZE⁴ die Dicke der wirksamen Sauerstoffhaut an Aluminiumelektroden zu rund $2 \cdot 10^{-6}$ cm, VINCENT⁵ die Dicke eines Silberhäutchens, wenn dieses von seiner Tiefendimension unabhängige Eigenschaften zu zeigen beginnt, zu $5 \cdot 10^{-6}$ cm, nach H. FREUNDLICH⁶ führen alle Versuche, die Dicke der Adsorptionsschicht auf Grund theoretischer Überlegungen für Lösungen zu berechnen, auf Werte unterhalb 10^{-5} cm. Demnach erscheint es gänzlich ausgeschlossen, daß sich der Einfluß der Rührgeschwindigkeit bis in die Sphäre der Adsorptionsschicht geltend machen kann.

In dieser Adsorptionsschicht ist die Konzentration des Ozons erhöht, und ferner gilt für die mittlere Konzentration in einer solchen Schicht — c' — bekanntlich⁷ die Adsorptionsisotherme $c' = k c^p$, worin c die Außenkonzentration und p einen Faktor bedeutet, dessen GröÙe bei verschiedenen Stoffen bei Zimmertemperatur von 0.5—0.2 schwankt und also stets kleiner ist als 1. Während nun Ozon in der Versuchslösung — 3-norm. H_2SO_4 bei 0° — sehr beständig ist,⁸ ist am glatten Platin eine gewisse, wenn auch geringfügige Zerfallsgeschwindigkeit schon in Analogie mit dem starken Effekte platiniierten Platins anzunehmen. Wenn diese Beschleunigung einer

¹ BRUNNER, Diss. Göttingen 1903, S. 11.

² MERRIAM, Diss. Göttingen 1906, S. 20.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 34.

⁴ *Ann. d. Phys.* **21** (1906), 948.

⁵ *Ann. Chem. u. Phys.* **19** (1901), 421.

⁶ Nach einer lebenswürdigen brieflichen Mitteilung des Herrn H. FREUNDLICH. — Die Dicke der eigentlichen elektrischen Doppelschicht dürfte hingegen von bloß molekularer GröÙenordnung sein. F. KRÜGER, *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1903), 44, findet sie aus Messungen der reinen Doppelschichtkapazität zu 10^{-8} cm.

⁷ Vgl. die zusammenfassende Arbeit von H. FREUNDLICH, „Über Adsorption in Lösungen“, Habilitationsschrift, Leipzig 1906, *Zeitschr. phys. Chem.* **57**.

⁸ Eine millinormale Ozonlösung in 3-norm. H_2SO_4 zeigt bei 0° in 8 Std. noch keine merkliche Abnahme.

Reaktion in der Adsorptionsschicht zuzuschreiben ist, so würden sich Folgerungen ergeben können, die mit dem experimentellen Befunde einer anomalen von der Rührung unabhängigen Konzentrationsfunktion in Einklang stehen.

Zerfällt nämlich Ozon in der in Ermangelung ausreichender Daten als homogen¹ angenommenen Schicht nach einer Gleichung n -ter Ordnung, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit R , falls sich das Gleichgewicht momentan wieder einstellt $R = k' c^n$; man würde in diesem Falle natürlich das richtige Potential messen. Ist aber die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes kein gegen die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons rasch verlaufender Vorgang, so kann innerhalb der Adsorptionsschicht eine Verarmung eintreten, die sich nach obigem durch Rührung nicht beseitigen läßt. Über die Abhängigkeit dieser Einstellungsgeschwindigkeit von der Außenkonzentration scheinen nähere Angaben nicht vorzuliegen. Nimmt man aber als am einfachsten, ähnlich wie bei Diffusionsvorgängen eine lineare derartige Beziehung an, so ergibt sich für den stationären Zustand das Potential zu

$$\varepsilon = \varepsilon_0'' + \frac{RT}{2np} \ln c.$$

Der Faktor p tritt hier auf, weil an Stelle der in der Adsorptionsschicht befindlichen (c'), die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration $c'^{\frac{1}{p}}$ zu setzen ist.

p liegt wie erwähnt nach FREUNDLICH „in überaus engen Grenzen (zwischen 0.2 und 0.5) unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, gelösten und absorbierenden Stoffes“. Auch mit den Erfahrungen, die TRAVERS² bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur bei CO_2 und H_2 an Kokosnufskohle gesammelt hat, könnte der Wert von 0.5 für p bei 0° also etwa 100° oberhalb des Siedepunktes des Ozons wohl stimmen.

Nimmt man also n die Reaktionsordnung $= 1$; $p = 0.5$ an, so ergibt sich für das Potential

$$\varepsilon = \varepsilon_0'' + RT \ln c,$$

¹ Wie BODENSTEIN und FINK (l. c.) gezeigt haben, bedingt diese Annahme wenigstens für Gasreaktionen keine merklichen Fehler.

² *Proc. Roy. Soc.* 78 (1906), 9.

mithin eine doppelt so groÙe Konzentrationsfunktion und natürlich auÙerdem ein falsches ϵ_0 .

Wenn nun auch diese Hypothese auf dem noch nicht genügend erschlossenen Gebiete der Adsorptionserscheinungen einer exakten Formulierung und Prüfung nicht zugänglich ist, so dürfte doch aus den obigen Betrachtungen erhellen, daÙ schon die bisher vorliegenden Beobachtungen eine an sich plausible Erklärung für einen anomalen Potentialverlauf zu geben gestatten. Jedenfalls kann trotz mangelnden Einflusses der Rührung und scheinbar glatter und reproduzierbarer Konzentrationsabhängigkeit die Bestimmung der freien Energie aus E.M.K. bei instabilen Substanzen zu erheblich fehlerhaften Resultaten führen, wenn sich das Adsorptionsgleichgewicht nicht praktisch momentan einstellt. Leider liegen gerade über diesen Punkt noch wenig Angaben vor. Bei Gasen scheint die Schnelligkeit der Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes eine überraschend groÙe zu sein, wenigstens findet TRAVERS¹, daÙ sich das Gleichgewicht an KokosnuÙskohle noch bei -78° in wenigen Minuten einstellt, und auch BODENSTEIN und FINK² kommen bei ihrer Diskussion heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten bei allerdings höheren Temperaturen zu einem gleichen Schlusse, soweit es sich um einfache Adsorptionserscheinungen handelt.³ Aber auch in Lösungen scheint nach FREUNDLICH „die Schnelligkeit der Einstellung des Gleichgewichtes allen Oberflächenerscheinungen eigentümlich zu sein“ und selbst bei den hochmolekularen Farbstoffen, deren Adsorption an verschiedenen Substanzen FREUNDLICH und LOSEV⁴ untersucht haben, konnten diese Forscher ein rasches Eintreten des Endzustandes konstatieren, soweit nur reine Adsorption in Frage kam. Zwischen Essigsäure (0.07 *n*) und Zuckerkohle war z. B. das Gleichgewicht bei einmaligem Umschütteln erreicht.⁵ Bedenkt man nun aber, daÙ die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons am Platin eine sehr kleine ist, wie ja aus der Unabhängigkeit der E.M.K. von der Rührgeschwindigkeit hervorgeht, so wird man die Annahme einer durch mangelnde Adsorptionsgeschwindigkeit verursachten Störung als in hohem Grad

¹ l. c.

² l. c.

³ Vgl. hierzu die Diskussion zwischen FREUNDLICH und TRAVERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 61 (1907), 249.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 59, 293.

⁵ FREUNDLICH, Habilitationsschrift.

unwahrscheinlich bezeichnen müssen; ganz abgesehen davon, daß der Faktor n , die Reaktionsordnung, gleich 1 gesetzt werden mußte, um die beobachtete Konzentrationsfunktion zu erhalten, während der Ozonzerfall im Gasraum bimolar ist.¹ (WARBURG, CLEMENT.) Auch eine sehr merkwürdige Beobachtung, die LUTHER und STUER² publiziert haben, würde, auf Grund der Adsorptionshypothese erklärt, mit anderen bisher bekannten Tatsachen nicht leicht in Einklang zu bringen sein. Nach diesen Autoren zeigt nämlich Ozon am Iridium eine gegen den Platinwert um 200 Millivolt zu niedrige E.M.K., aber normale Konzentrationsfunktion — d. h. $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2} \ln c$ —, während auf beide Elektroden die Rührgeschwindigkeit ohne Einfluß ist. Man mußte daher annehmen, daß an beiden Metallen oder nach der modernen Passivitätstheorie an ihren oxydischen Deckschichten dem Produkte np um 100% verschiedene Werte zukommen. Nun finden FREUNDLICH und LOSEV³ bei ihren Versuchen über Adsorption von Farbstoffen, daß ein Faktor $1/n$, der zum Exponenten p in der Beziehung steht $p = 1 - 1/n$ nur um wenige Prozente um einen Mittelwert variiert, wenn die Farbstoffe, die sie verwenden, an so verschiedenen Stoffen wie Kohle, Baumwolle, Seide und Wolle adsorbiert werden. Die Absolutwerte der Adsorption sind an den verschiedenen Körpern natürlich auch verschieden, aber der ganze Charakter der Erscheinungen ist ein so ähnlicher, an allen adsorbierenden Substanzen, daß ein Sprung von 100% in dem Produkte np von einem Metall zum anderen nicht annehmbar erscheint, da er ohne jede Analogie wäre. Nach alledem läßt sich zwar eine endgültige Entscheidung über die Berechtigung der Adsorptionshypothese nicht treffen, wohl aber kann behauptet werden, daß sie durch das bisher vorliegende Tatsachenmaterial in keiner Weise gestützt wird.

LUTHER selbst läßt die Frage nach der Ursache der Anomalie an zitierter Stelle offen; er äußert aber die Vermutung, daß die elektromotorisch wirksamen Vorgänge an beiden Elektroden verschieden sein könnten, so daß man etwa von einem aktiven ein-

¹ Hierauf wird man allerdings kein großes Gewicht legen können, da der Größe n in der Adsorptionsschicht zweifellos eine viel komplexere Bedeutung zukommt, als die Ordnung der Reaktion; doch läßt sich bisher hierüber näheres nicht aussagen.

² Z. f. Elektrochem. 11 (1905), 832.

³ l. c.

wertigen und einem passiven zweiwertigen Ozon reden könnte. Zum Vergleiche führt er die bekannten Erscheinungen bei der anodischen Polarisation des Chroms an, das ebenfalls bei verschiedenem Potential mit wechselnder Wertigkeit in Lösung geht. Man kann diese Bemerkung LUTHERS entweder in engerem Sinne auffassen und dem Ozon die Fähigkeit zuschreiben, verschiedenwertige Ionen in Lösung zu senden wie Chrom, wobei dann das Elektrodenmaterial die Ionisierungstendenz in unerklärbarer Weise katalytisch beeinflussen würde.¹ Dieser Ansicht wird man kaum mehr beipflichten, seit in den letzten Jahren durch die Untersuchungen von RUER,² HABER und GOLDSCHMIDT,³ MÜLLER und SPITZER,⁴ COEHN und JACOBSEN⁵ und anderen die Berechtigung des alten FARADAYSchen Gedankens erwiesen scheint, wonach das Entstehen der Passivität mit dem Auftreten oxydischer oder anders zusammengesetzter Deckschichten verknüpft, also bei Gasen ausgeschlossen ist.⁶ Indes ist zu bemerken, daß der von LUTHER in seiner vorläufigen Mitteilung angegebene Wert der Differenz mit seiner theoretischen Deutung in Einklang stünde; denn er berechnet sich aus den Gleichungen

zu rund 210 Millivolt bei einem Platinpotential von etwa 1.67 Volt, während nach LUTHER die Differenz ca. 200 Millivolt beträgt. Der Haupteinwand, der sich gegen diese Auffassung machen läßt, ist aber, daß sich nach dem Resultate der vorliegenden Arbeit die freie Energie des Ozonzerfalles überhaupt höher ergibt, als aus den LUTHERschen Messungen folgt, wenn man ein angenähert richtiges Potential an beiden Elektroden, wie oben geschehen, annimmt.

Im weiteren Sinne würde die zitierte Bemerkung bedeuten, daß sich überhaupt an den beiden Elektroden verschiedene chemische

¹ Für H_2O_2 ist z. B. eine auf den Vorgang $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ reagierende Elektrode noch nicht gefunden.

² *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 661.

³ *Z. f. Elektrochem.* **10** (1904), 694.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 321.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **55** (1906), 352.

⁶ Die von FREDENHAGEN vertretene Passivitätstheorie, *Zeitschr. phys. Chem.* **63** (1908), 1, vermag die beschriebenen Erscheinungen überhaupt nicht zu erklären.

Vorgänge abspielen. Hier ist es zunächst von Wichtigkeit, daß GRÄFENBERG, insbesondere LUTHER und INGLIS die Unabhängigkeit des Potentials von der Säurekonzentration, resp. sogar von dem verwandten Elektrolyten (H_2SO_4 , HNO_3KOH), wenigstens am Platin, nachgewiesen haben. Demnach ist es ausgeschlossen, daß etwa Reaktionsprodukte des Ozons mit dem Elektrolyten, wie etwa Überschwefelsäure und dergleichen, vorausgesetzt, daß sie sich überhaupt bilden und mit dem Oxydator nicht im Gleichgewicht stehen, das Potential beeinflussen.

Viel schwieriger ist es natürlich, einen einwandfreien Nachweis zu führen, daß sich bei der Betätigung der Ozonelektrode neben Wasser primär nicht auch H_2O_2 bildet oder ein hypothetischer Zwischenstoff, der dann weiterhin irreversibel zerfällt und nur aus den Komponenten H_2 und O_2 zusammengesetzt ist; denn das Entstehen von H_2O_2 bei Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Ozon ist bekanntlich vielfach wahrgenommen worden. Aber auch dieser Erklärungsversuch fügt sich nicht recht in das Bild der Beobachtungen, wenngleich es möglich ist, diesen Zwischenstoff durch geeignete Wahl seiner Konstitution und Reaktionsweise den vorhandenen Anomalien entsprechend anzupassen. Es ist nämlich zu erwarten, daß eine Elektrode, einerlei ob sie nun H_2O_2 direkt bildet oder auf ein labiles Zwischenprodukt anspricht, in hohem Maße undefiniert sein müßte. Das gerade Gegenteil ist aber der Fall. Die Endwerte des Potentials sind an glatten Platinelektroden sogar für eine Gaselektrode überraschend gut reproduzierbar. LUTHER und INGLIS finden mit verschiedenen Platinelektroden in Schwefelsäure und Salpetersäure eine so gute Übereinstimmung, daß sie den Gang der Konzentrationsfunktion bis auf 0.001 Volt in beiden Lösungen festzulegen vermögen. Zwar bedienen sie sich hierbei eines Kunstgriffes — Vorbaden der Elektroden in $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ -Lösungen von bestimmter Dosierung — doch wird hiermit, wie die Verfasser auch annehmen, nur die Einstellung des Endwertes beschleunigt, und man erhält (vgl. Experimentellen Teil) in der Tat auch ohne jede Vorbehandlung bei genügendem Warten am Platin in durchaus befriedigender Annäherung¹ dieselben Zahlen. Aber auch der von GRÄFENBERG in mehrfach normalen Natronlaugen gefundene Wert 1.65 Volt (LUTHER ca. 1.70, JAHN 1.71) reiht sich hier zwanglos

¹ Die Zahlen sind sogar etwas höher als die von LUTHER und INGLIS gemessenen.

ein, wenn man bedenkt, daß sich Ozon in alkalischen Lösungen langsam löst, aber rasch zerfällt, daher das sich einstellende dynamische Gleichgewicht nicht dem angewandten Partialdrucke, sondern einem bedeutend niedrigeren entspricht. Es ist aber schwer zu verstehen, wie der des Elektrodenpotential bestimmende stationäre Zustand zwischen der Bildung von H_2O_2 und seinem Zerfall am Platin, seiner Oxydation durch Ozon, seiner Fortdiffusion in den Elektrolyten, so weitgehend von dem Elektrolyten selbst unabhängig sein sollte, und ähnliches gilt von einem labilen Zwischenstoffe. Hinzu kommt noch, daß der Endwert des Potentials — dies am Platin und Iridium — gegen Rührung unempfindlich ist und auch unabhängig von der Meßmethode (Kapillarelektrometer oder elektrostatisch); kurz alle Kriterien sprechen gegen einen Effekt einer in undefinierter kleiner Konzentration an der Elektrode vorhandenen labilen Substanz.

Faßt man das bisher Gesagte zusammen, so ergibt sich, daß von den erwähnten Gesichtspunkten aus, eine befriedigende Einsicht in die Wirkungsweise der Ozonelektrode nicht gewonnen wird. Unter solchen Umständen scheint es geraten, unter vorläufigem Verzicht auf eine endgültige Klarstellung der komplizierten Verhältnisse nach einer anderen Methode den Wert des Ozonpotentials zu bestimmen und das so gefundene Resultat an der Hand anderweitiger Beobachtungen auf seine Berechtigung zu prüfen. Es folgt daher nun die Beschreibung und Besprechung der Versuche und ihre Konsequenzen für das Stabilitätsgebiet des Ozons. Am Schlusse der Arbeit soll dann nochmals versucht werden, auf Grund der Vorstellung fester Lösungen von instabilen, aber potentialbildenden Oxyden des Iridiums und Platins die vorhandenen Anomalien zu erklären.

Versuchsanordnung.

Eine kobaltsulfathaltige H_2SO_4 -Lösung sollte der Einwirkung von Ozon bis zum Gleichgewichtszustand mit den beiden Oxydationsstufen des Kobalts unterworfen und dann das Potential einer in diese Lösung getauchten Elektrode gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen werden.

Ozonisierung. Die hier beschriebenen Versuche wurden schon im Sommersemester 1906 und Wintersemester 1906/7 angestellt, bevor FISCHER und MASSENEZ¹ die Konstruktion ihres Ozondarstel-

¹ *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 202.

lungsapparates mitgeteilt hatten, der wegen seiner einfachen Handhabung und relativ konstanten Ozonisierung einen sehr erheblichen Fortschritt in der Ausführung wissenschaftlicher Untersuchungen über das Ozon bedeutet. Man war daher angewiesen, mit der Siemensröhre zu arbeiten. Mittels Turbinenunterbrecher¹ und grossen Induktorium liess sich zwar eine Ozonisierung von ca. 10% Partialdruck also 0.1 Atmosphäre erzielen, die bei gleichmässiger Kühlung des Rohres (Wasserleitung und Überlaufvorrichtung, Temperatur 11—13°) auch eine leidlich konstante war. Bei Unterbrechungen und Spannungsänderungen, die wegen der mehrere Tage dauernden Versuche und Benutzung der allgemeinen Institutsbatterie unvermeidlich waren, traten indes grosse Schwankungen in der Ozonisierung ein, und insbesondere erwies es sich unmöglich, dauernd eine auch nur einigermaßen konstante geringere Ozonisierung (etwa 1%) mit derselben Apparatur herzustellen.

Der Sauerstoff wurde wie üblich elektrolytisch aus KOH entwickelt und trat H₂SO₄ trocken in den Ozonisor, nachdem mitgerissener Wasserstoff durch Verbrennung über CuO beseitigt war. Die ganze Gasleitung war mit Ausnahme der mit Hg gedichteten Verbindungsstellen zum Verbrennungsrohr miteinander verschmolzen. Nur das Gefäss, in welchem sich die zu ozonisierende Lösung befand, war mit Paraffin zum Zwecke leichterer Entfernung in die Mündung der Rohrleitung gekittet; das Paraffin ist, wie durch gelegentliches Verschmelzen der Kittstelle geprüft wurde, ohne Einfluss. Bei späteren Versuchen war auch das Gefäss stets mit der Zuleitung verschmolzen. Die Sauerstoffdurchleitungsgeschwindigkeit entsprach meist einer Stromstärke von 1 Amp.

Konzentrationsverhältnisse der Lösung.

Das Kobaltisulfat, dessen Eigenschaften und Darstellung neuerdings Gegenstand einer Dissertation von ERNST OBERER (Zürich 1903) gewesen ist, ist ein in Lösungen selbst bei 0° unter Sauerstoffentwicklung zersetzlicher Körper. Nach der Reaktionsgleichung

nimmt der Sauerstoffdruck und mithin die treibende Kraft dieser Zersetzung mit der Erhöhung der Säurekonzentration sehr stark ab.

¹ Denaturierter Spiritus bewährte sich als Füllflüssigkeit.

Es wird also in starken Säuren beim Durchleiten von Ozon das Verhältnis der beiden Oxydationsstufen immer mehr nach der Seite des dreiwertigen Kobalts geschoben, hierdurch aber wird der Zweck des Zusatzes illusorisch gemacht, wonach im Gleichgewichte meßbare Mengen beider Valenzstufen vorhanden sein sollen. In verdünnten Säuren wird andererseits der Zerfall des Kobaltisulfats unter O_2 -Entwicklung ein rascher. Außerdem macht sich in verdünnten Säuren die Hydrolyse des dreiwertigen Salzes störend bemerkbar. (Die sich bildende Substanz löst sich in HCl unter Cl_2 -Entwicklung). Zwar ist der Vorgang der Hydrolyse ein sehr langsamer gegenüber der Zersetzung des $Co_2(SO_4)_3$, aber er kann zu Titrationsfehlern Anlaß geben, auch sollte das Auftreten einer zweiten Phase wegen etwaiger katalytischer Wirkungen ausgeschlossen sein.¹ Aus einigen Vorversuchen ergab sich, daß 3-norm. H_2SO_4 noch die günstigsten Versuchsbedingungen gewährleistete, und es sind daher die folgenden Versuche in 3-norm. H_2SO_4 ausgeführt.

Die Lösungen waren stets ihrem Gesamtgehalt an Kobalt nach ungefähr 0.1-norm. (5.9 g im Liter); sie waren direkt aus KAHLBAUMschen Präparaten bereitet, in welchen sich weder Nickel noch Eisen und Schwermetalle mit den gebräuchlichen Methoden qualitativ nachweisen ließen. Der genaue Gehalt wurde nach CLASSEN elektroanalytisch festgestellt.

Die Menge dreiwertigen Salzes wurde titrimetrisch bestimmt, indem man mit vorgekühlter Pipette ein gemessenes Volumen der Lösung in angesäuerte IK-Lösung fließen ließ, meist nachdem vorher das Ozon durch einen Sauerstoffstrom verdrängt war. Man erhält, wie ein Handversuch lehrte, so dieselben Resultate wie nach der von OBERER angewandten Restmethode mit Ferrosulfat und Permanganat, da die Kobaltfärbung nicht störend wirkt.

Die Vertreibung des Ozons aus der Lösung vor jeder Titration ist zeitraubend. Es ist daher von Interesse, die Löslichkeit des Ozons in 3-norm. Schwefelsäure bei 0° zu kennen. Die in der Literatur befindlichen Angaben zeigen Unstimmigkeiten und sind für diesen Zweck nicht verwendbar. Auch hat INGLIS² mit Recht betont, daß wegen des gleichzeitigen Zerfalls des Ozons in der Lösung, nicht

¹ Das Entstehen eines pseudoheterogenen Systems (kolloidale Lösung des Hydrooxyds) ist natürlich auch denkbar. In 3-norm. H_2SO_4 ist die Hydrolyse zwar sehr schwach, aber doch noch nicht ganz verhindert. Vgl. DENHAM, *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 378.

² *Journ. chem. Soc.* 83 (1903), 1011.

von wahrer Löslichkeit gesprochen werden kann. Um diese zu bestimmen, müßte man die Löslichkeits- und Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons genau kennen. Es sei daher hier nur die Größenordnung der Löslichkeit wiedergegeben, die in mehreren Versuchen zu 1—1.5 millinormal im Liter (0.048—0.064 g) gefunden wurde für einen Partialdruck des Ozons von ca. 10 %. Die wahre Löslichkeit ist jedenfalls von diesem Werte nicht weit entfernt; denn während sich der stationäre Zustand in weniger als einem halben Tage nahe einstellt, ist der Zerfall in der gleichen Zeit ein minimaler und oft analytisch gerade noch nachweisbar. Natürlich spielen Verunreinigungen der H_2SO_4 hier eine große Rolle.

In 0.01-norm. H_2SO_4 fand man die Löslichkeit bei gleichem Partialdruck zu rund 2.2 millinormal.

Bringt man zu einer Ozon gesättigten Schwefelsäurelösung eine gekühlte Kobaltsulfatlösung, so daß der Gesamt-Co-Titer nach dem Vermischen 0.1-norm. ist, so findet man nach 8—10 Stunden nur eine geringe Abnahme des Oxydationstitors (z. B. von 0.001- auf 0.0085-norm.). Kobaltosulfat wirkt also auf Ozon in Lösung jedenfalls nur geringfügig katalytisch und vermindert demnach nicht wesentlich die nach obigem ohnehin nur nahe richtige Gleichgewichtskonzentration mit dem herrschenden Partialdruck. Diese Feststellung ist für die Verwendung des Kobaltsulfats von Wichtigkeit.

Die Gehaltsbestimmung des gelösten Ozon erfolgte nach dem Vorschlag von INGLIS (l. c.) und TREADWELL und ANNELER¹ durch Titration in angesäuerter — 0.5-norm. — BrK -Lösung. Wie man sich durch Vergleich mit der aus einem bekannten Volumen bei 0° durch einen Luftstrom in IK -Lösung verdrängten Ozonmenge überzeugte, gibt diese Methode bis auf einige Prozent genaue Werte.

Temperatur. Es wurde im Eisthermostaten gearbeitet, die Temperatur betrug 0—0.5°.

Der stationäre Zustand bei der Oxydation des Kobaltisulfats.

Über den Zerfall des Kobaltisulfats bei 0° hat OBERER nur wenige, für die Zwecke dieser Arbeit nicht verwertbare Versuche angestellt. Wie zu erwarten, ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung von der Säurekonzentration abhängig. In sehr verdünnten Lösungen muß sich also infolge der beim Zerfall entstehenden Säure die Reaktion von selbst verzögern, wie auch

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 86.

OBERER bemerkt hat. Bei einer Gesamtkobaltkonzentration von 0.1-norm. Kobalt in 3-norm. H_2SO_4 (147 g im Liter) beträgt indes die Zunahme der Säurekonzentration für den Zerfall eines Hundertel-äquivalentes nur etwa 3‰ und eine derartige kleine Konzentrationsverschiebung ist, wie sich auch aus den Messungen OBERERS schätzen läßt, natürlich völlig zu vernachlässigen.

Über die Konzentrationsverhältnisse im stationären Zustand mit Ozon von wechselndem Druck, also über das Verhältnis der dreiwertigen zur zweiwertigen Oxydationsstufe, dem man bei dem großen Überschuß von H_2SO_4 in erster Annäherung auch das Verhältnis zwischen Co^{III} -Ion und Co^{II} -Ion gleichsetzen kann, sollten die folgenden Versuche Aufschluß geben: Es wurde durch zwei miteinander verblasene Glasgefäße mit Glasstopfen ein Ozonstrom geleitet, dessen Gehalt von O_3 vor oder hinter dem Gefäß ermittelt werden konnte. Die Versuche fanden im Dunkeln statt.

Bestimmt man die Ozonisierung, nachdem der Gasstrom die Lösungen passiert hat, so findet man auch nach Eintritt des stationären Zustandes einen geringeren Ozongehalt als vor dem Gefäß, obzwar das gelöste Ozon in den Lösungen, wie gezeigt, sehr langsam zerfällt und zur Erklärung der Differenz dieser Umstand also nicht in Frage kommt. Bei niedrig prozentigem Ozon, etwa 1—2‰, trat die Erscheinung nicht ein, wohl aber wurde sie immer wieder bei höherem Prozent (6‰ und mehr) beobachtet, so daß man gezwungen ist anzunehmen, daß sich das gelöste Ozon anders verhält wie gasförmiges und zum Teil bei der Berührung mit der Flüssigkeit zerfällt.

Ganz ähnlichen Anomalien begegnet man bei der Titration hochprozentigen Ozons in IK-Lösungen bei zu langsamer Durchleitungsgeschwindigkeit, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird. Man findet dann ebenfalls zu wenig Ozon, so daß sich in diesem Falle die Fehlerquellen beiderseitig nahe aufheben und die Titration ungefähr den richtigen Wert des Partialdruckes, wie er für die Lösung wirksam bleibt, ergibt; ebenso wird die Titration bei kleinen Partialdrücken richtig, weil dann, wie eben erwähnt, der durch den Kontakt verursachte Zerfall verschwindend klein ist. Bei mittleren Konzentrationen (5—7‰) ist eine Korrektur von etwa 5‰ anzubringen, bei einer 1 Amp. entsprechenden Durchleitungsgeschwindigkeit, da hier die Titration noch exakte Zahlen gibt. Übrigens fällt die Korrektur in keinem Falle ins Gewicht.

Die Einstellung des stationären Zustandes ist ein sehr lang-

wieriger Vorgang. Wie man sieht (Fig. 2) ist in 5 Tagen ununterbrochenen Durchleitens das Gleichgewicht immer noch nicht erreicht, und dieser Umstand ist um so unangenehmer, als es fast unmöglich ist, durch so lange Zeit eine genügend konstante Ozonisierung zu erzielen, abgesehen von der steten und kostspieligen Temperaturerhaltung. Wir haben daher vorgezogen, das Kobaltisulfat nach den Angaben OBERERS elektrolytisch zu bereiten, und dann durch das Ozon das richtige Konzentrationsverhältnis aus dem beigemengten,

Fig. 1.

2.9-norm. H_2SO_4 0.103-norm. an Kobalt (6.08 g im Liter).

eventuell durch Erwärmen teilweise reduzierten Salze einstellen zu lassen. Man hatte so gleichzeitig den Vorteil, zu dem stationären Zustand von beiden Seiten bei wechselnden Partialdrücken gelangen zu können.

In Fig. 1 ist ein solcher Versuch graphisch dargestellt. Wie erkenntlich, erfordert es immerhin noch einer zweitägigen Einwirkung von ca. 10 % Ozon, um das Gleichgewicht zu erreichen, obwohl man von 60 % Kobaltisalzlösung ausging. Es sind daher trotz aller Bemühungen nur eine kleine Zahl von Versuchen gelungen, die in Tabelle 1 vereinigt sind; bei Versuch 2, 3, 5 wurde das Gleichgewicht von beiden Seiten gemessen. Doch war gerade bei niedrigen Partialdrücken die Schwierigkeit besonders groß, die Ozonisierung konstant zu halten; hatten sich die Werte von beiden Seiten bis auf 10 % genähert, so wurde der Versuch abgebrochen und der Mittelwert genommen.

Es wurden dann späterhin die Versuche nochmals mit dem FISCHER-MASSENEZschen Ozonapparat aufgenommen und eine der-

artige Versuchsreihe ist in Fig. 2 geschildert. Der Ozonpartialdruck bleibt in der Tat durch 4 Tage praktisch konstant, um dann ohne erkennbare äußere Ursachen zu sinken und nach abermals 2 Tagen wieder konstant zu bleiben. Dementsprechend wird der

Fig. 2.

3.0-norm. H_2SO_4 und 0.100-norm. an Kobalt (5.9 g im Liter) Stromstärke: 1 Amp.

stationäre Zustand von oben erreicht, und es wurde eine Co^{III} -Konzentration von 0.074 bei 0.100 Kobaltgesamtkonzentration und einem Ozon-Partialdruck von $\pi = 5.5\%$ atm. angenommen. Dieser Wert fügt sich gut in die Reihe der mit der Siemensröhre gewonnenen Zahlen, obwohl hier keine Garantie dafür geboten war, daß das verwendete Ozon nicht auch spurenweise wasserstoffhaltig gewesen sein mag.

Aber Wasserstoff ist nach allem ohne Katalysator ein äußerst träges Reduktionsmittel.¹

Am 7. Tage blieb die Lösung sich selbst überlassen, am 8. Tage wurde mit dem Durchleiten eines Ozonstromes von ca. 1% Partialdruck bei 2 Amp. Gesamtstromstärke (durch Beimischen von O₂ aus einem zweiten Sauerstoffentwicklungsapparat erhalten) begonnen. Das Gleichgewicht stellte sich wiederum sehr langsam ein, erst in 6 Tagen ist der stationäre Zustand bei einem Partialdruck von $\pi = 0.7\%$ und einer Konzentration des Kobaltisalzes von ca. 0.056-norm. erreicht. Der Wert ist ebenfalls in die Tabelle auf-

Tabelle 1.

Stationärer Zustand in ca. 0.1-norm. Co-Lösung in 3-norm. H₂SO₄.

Versuchsnummer und Ozonpartialdruck	Gesamt Co- Konzentr.	Co ^{III} . Konzentr.	Co ^{III} /Co ^{II}	Apparatur Stromstärke
Nr. 1 $\pi = \text{ca. } 10\%$	0.103	0.084	4.4	Induktorium 1 Amp.
Nr. 2 $\pi = 0.7-1.4\%$	0.104	0.055	1.1	"
Nr. 3 $\pi = 0.5-1.5\%$	0.104	0.057	1.1	"
Nr. 4 $\pi = \text{ca. } 11\%$	0.102	0.084	4.7	"
Nr. 5 $\pi = \text{ca. } 3\%$	0.105	0.072	2.2	"
Nr. 6 $\pi = \text{ca. } 9\%$	0.102	0.080	3.6	"
Nr. 7 $\pi = 5.6\%$	0.100	0.072	2.6	Apparat v. F. u. M. 1 Amp.
Nr. 8 $\pi = 0.7\%$	0.100	0.056	1.3	"
Nr. 9 $\pi = 7\%$	0.100	0.074	2.8	Apparat v. F. u. M. 2 Amp.
Nr. 10 $\pi = 9\%$	0.100	0.083	4.9	"

Anmerkung: Die Co^{III}-Konz. sind aus dem Oxydationstiter der ozonfreien Lösungen erhalten.

¹ Nach den obigen Angaben beträgt der Fehler, wenn man das gelöste Ozon mittitriert bei dem Partialdruck $\pi = 6\%$ ca. 2 Einheiten der letzten Stelle. Nach Vertreiben des gelösten Ozons mit einem kräftigen Luftstrom würde in der Tat eine Abnahme von 0.074 auf 0.072 Co^{III} gefunden.

genommen und eine Bestätigung der Richtigkeit der in der ursprünglichen Versuchsanordnung gewonnenen Ergebnisse, ebenso zwei weitere mit demselben Apparat ausgeführte und in der Tabelle blofs mit dem Resultate vermerkten Versuche.

In Anbetracht der Schwierigkeit der Versuche, insbesondere der Konstanthaltung des Ozonpartialdruckes ist die Übereinstimmung eine ganz befriedigende und die Differenzen betragen nur einige Millivolt für den gleichen Partialdruck falls man das Konzentrationsverhältnis elektromotorisch ausdrückt. Versucht man, wieder unter Voraussetzung dafs die Ionen- den Gesamtkonzentrationen einander proportional sind, die Kobaltkonzentration für Ozon als ein- oder zweiwertiges Oxydationsmittel zu berechnen, also nach den Formeln $\pi = k \frac{\text{Co}^{\text{III}}}{\text{Co}^{\text{II}}}$ oder $\pi = k \left(\frac{\text{Co}^{\text{III}}}{\text{Co}^{\text{II}}} \right)^2$, so erhält man nahe an der Annahme der

Zweiwertigkeit liegende Werte, wenn man z. B. als Mittel der drei genügend stimmenden Versuche 2, 3, 8, für $\pi = 1\%$: $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} = 1.5$ ansetzt. Indes handelt es sich nicht um ein echtes Gleichgewicht zwischen Ozon und dem Kobaltsalz, sondern blofs um einen stationären Zustand zwischen der oxydierenden Reaktion und dem Zerfall des Kobaltisalzes unter Sauerstoffentwicklung, der sich natürlich ebenfalls von beiden Seiten erreichen läfst. In der Tat erhält man bei einem Konzentrationsverhältnis der beiden Oxydationsstufen, welches nach Tabelle 1 einem erzeugenden Ozonpartialdruck von 5—10% entspricht — $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}:3-5$ — noch keine nachweisbaren Mengen von Ozon beim Durchleiten reinen Sauerstoffs durch die Lösung, obzwar sich ein Partialdruck von $10^{-4}\%$ in der Versuchsanordnung noch hätte schätzen lassen. Bei der prinzipiellen Wichtigkeit dieser Versuche, wurden sie sowohl mit elektrolytisch wie mit Ozon erzeugtem Kobaltisulfat angestellt, aber mit demselben negativen Ergebnis; es folgt hieraus, dafs die Methode nur einen unteren Grenzwert des Ozonpotentials experimentell zu verwirklichen gestattet.¹

¹ Auch rechnerisch läfst sich das wahre Gleichgewicht nicht ermitteln, solange man nicht auch Kenntnis von der Geschwindigkeit und Ordnung der reversiblen Gegenreaktion besitzt. Der ganze Vorgang der Kobaltoxydation ist jedenfalls ein sehr komplizierter. Die Oxydation erfolgt mit einer von der Kobaltkonzentration praktisch zunächst unabhängigen Geschwindigkeit — die Neigung der Kurve (Fig. 2) $\frac{d C_{\text{Co}^{\text{III}}}}{d t}$ ist von der Konzentration Co^{II} 0.1—0.03 so gut wie konstant — was darauf hindeutet, dafs man die Geschwindigkeit einer Reaktion mißt, an der primär nur das Ozon beteiligt ist, also etwa die Lösungsgeschwindigkeit des Gases und dergl.

Leitet man nun Ozon durch eine Kobaltlösung bis zum Gleichgewicht, verdrängt das gelöste Ozon und mißt dann das Potential der ozonfreien Lösung gegen eine Wasserstoffelektrode, so bestimmt man, von dem oben erörterten Fehler abgesehen, die freie Energie der Verbrennung des Wasserstoffs durch das Kobalti-Kobaltogemenge. Führt diese Verbrennung zur Wasserbildung, so hat man auch sofort die freie Energie der Wasserbildung durch Reduktion des Ozons. Gerade in unserem Falle ist nun eine Bildung von H_2O_2 bei der elektrischen oder chemischen Umsetzung sehr unwahrscheinlich; denn es tritt hier kein Körper energetisch in Funktion, in welchem eine Verkettung von Sauerstoffatomen nachweisbar oder anzunehmen wäre. Eine solche Verkettung ist aber, wie W. MANCHOT in einer für die Chemie des Sauerstoffs sehr wichtigen Untersuchung in Bestätigung schon früher geäußelter Ansichten gezeigt hat, Voraussetzung für die Bildung von H_2O_2 .¹

Ein weiteres Bedenken gegen die Berechtigung dieser Schlussfolgerungen ist noch zu besprechen.

Man kann sich die Frage vorlegen, ob nicht durch den Zusatz von Kobaltosulfat zur Schwefelsäure ein Potentialhub, eine Art Aktivierung von Ozon im Sinne der MANCHOTSchen Primäroxyde denkbar wäre, also die Entstehung eines labilen Zwischenproduktes von höherem virtuellen Sauerstoffdruck, als dem Ozon selbst zukommt. Die Konstitution solcher Primäroxyde hängt nach MANCHOT² auch von der Natur des Aktors³ ab, indes ist ihr Auftreten in der Eisen-Gruppe unter Einwirkung einer ganzen Reihe von Oxydationsmitteln von diesem Forscher konstatiert worden und daher auch hier in Erwägung zu ziehen. Bei Beantwortung dieser Frage sind die bekannten grundlegenden Untersuchungen von LUTHER über das energetische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen zu berücksichtigen. Diese haben in der Literatur der letzten Jahre eine so häufige Verwendung gefunden, daß sich eine eingehende Erörterung erübrigt, zumal sich in der zitierten Arbeit von LUTHER und SCHILOW eine sehr klare Darstellung des Sachverhaltes findet.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3510. Die Bildung von H_2O_2 bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln, z. B. Jodwasserstoffsäure (TREADWELL und ANNELER) erklärt sich so einfach aus der Anlagerung des beim Zerfall des Ozons entstehenden labilen Komplexes O_2 ; vgl. auch *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 260.

² *Lieb. Ann.* **325** (1902), 105; s. auch den zusammenfassenden Vortrag MANCHOTS „Über Sauerstoffaktivierung“. Verhandl. phys. med. Gesellschaft zu Würzburg **39** (1908), 215.

³ LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 777.

Nehmen wir im Anschluß an die oben ausgesprochene Vermutung an, es bilde sich mit Ozon, die Oxydationsstufe Co^{IV} ; dann ist es durchaus möglich, daß — bevor das Gleichgewicht erreicht ist — durch die Reaktion $\text{Co}^{\text{II}} + \text{O} = \text{Co}^{\text{IV}}$ entstandenes vierwertiges Kobalt einer Platinelektrode eine höhere E.M.K. aufzwingen würde, indem es in die dreiwertige Stufe übergeht, als Ozon selbst. In unserem Falle aber haben wir in der Lösung sofort chemischen Kurzschluß; das in Analogie mit den Peroxyden MANCHOTS beim Eisen äußerst unbeständig (nicht isolierbar) anzunehmende Co^{IV} würde mit Co^{II} unter Bildung von Co^{III} reagieren, und ist schließlich wirklich Gleichgewicht eingetreten, so sind alle Oxydationsstufen miteinander ebenfalls im Gleichgewicht, wobei dem Co^{IV} natürlich keine meßbare Konzentration zukommen würde, ein Potentialhub ist dann somit ausgeschlossen.

Potentialmessungen.

Mefsmethode: Das mit Ozon beladene Gas passierte zwei miteinander verschmolzene Glasgefäße, die zur Hälfte mit der Lösung gefüllt, von derselben etwa je 25 ccm aufnahmen. An Stelle der eingeschlossenen Platinelektroden von ca. 1.5 qcm Oberfläche konnten auch Glasstopfen eingesetzt werden; von jedem Gefäße führten mit Glashähnen verschließbare Glasrohre zur selben Wasserstoffelektrode (H_2 in 3-norm. H_2SO_4). Befand sich in beiden Gefäßen CoSO_4 -Lösung, so wurde auch die H_2 -Elektrode mit gleicher Lösung beschickt, was erlaubt ist, da Wasserstoff unter den Versuchsbedingungen edler ist als Kobalt. Die Wasserstoffelektrode stand in einem isolierten Eisthermostaten.

Die Lösungen sind während der Messung, bei abgenommenem Deckel des Thermostaten schwach belichtet.

Die Ozonisierung konnte vor und nach Passieren der Kobaltsulfatlösung gemessen werden; für gewöhnlich entwich das Ozon über einen Dreiweghahn und ein Natronkalkrohr ins Freie.

Die Messung der E.M.K. geschah ohne Strombeanspruchung der Elektrode in Kompensationsschaltung mit dem DOLEZALEKSchen Quadrantelektrometer als Nullinstrument. Gemessen wurde bei geschlossenem Glashahn, um Diffusion und Konvektion von H_2 zu vermeiden; natürlich mußte dann dauernd auf gute Isolation geachtet werden. Die Genauigkeit der Messung übertraf weit die der übrigen Versuchsanordnung. Angegeben werden die Spannungen auf Millivolt abgerundet.

Versuche. Der erste Versuch, der in deutlicher und entscheidender Weise das unterschiedliche Verhalten zweier gleicher Platinelektroden in CoSO_4 -haltiger und CoSO_4 -freier Schwefelsäure

Fig. 3.

Stromstärke 1 Amp. Ozonisierung 9.5—12 %. Die obere Kurve bedeutet Potential in 0.364-norm. CoSO_4 -Lösung. — Die untere Kurve bedeutet Potential in 3-n. H_2SO_4 -Lsg. Die Strichelung entspricht der Unterbrechung der Ozonisierung.

zeigt, ist aus dem Diagramm — Fig. 3 — ersichtlich. Die Platinelektroden waren während des Ozondurchleitens eingesetzt, und man beschränkte sich bei diesem Versuche auf die Messung der Potentiale

und des Ozonpartialdruckes. Die Lösung war hier noch 0.364-norm. an CoSO_4 ; in die E.M.K. zwischen CoSO_4 —Ozon- und H_2SO_4 — H_2 -Elektrode geht noch das wegen des elektrolytischen Kurzschlusses geringe und hier vernachlässigte Kontaktpotential ein. Die Platinelektroden, die auch schon zu Vorversuchen gedient hatten, waren in HNO_3 ausgekocht, mit Wasser gewaschen, ausgeglüht und dann eingesetzt, sie tauchten ganz in die Lösung. Im ersten Gefäße befand sich die Schwefelsäure-, im zweiten die CoSO_4 — H_2SO_4 -Lösung. Die Ozonisierung war bei diesem in den Ferien angestellten Versuch relativ gut konstant und schwankte in maximo zwischen 9.5 und 12%, meist war sie nahe 10.5%. Während des Durchleitens wurde sie alle 2 Stunden bestimmt. Die Zeiten, innerhalb welcher der konstant mit einer Stromstärke von 1 Amp. entwickelte Sauerstoffstrom ozonisiert die Gefäße durchfließt, sind durch ausgezogene Linien markiert; in der Zwischenzeit umspülte er ozonfrei die eingesetzten und sonst nicht bewegten Elektroden.

Das Bild, das die Potentialzeitkurve in den beiden verschiedenen Lösungen bietet, ist ein sehr bezeichnendes. In der Schwefelsäure erreicht die Platinelektrode schon nach einer relativ kurzen Zeit von 12—14 Stunden sehr nahe ihren Maximalwert. Der Einfluß der Vorbehandlung zeigt sich darin, daß die Schnelligkeit, mit welcher sich die Elektrode einstellt, wenn durch reinen Sauerstoff die Lösung von Ozon befreit war und dann frisch ozonisiert wurde, zunimmt bei Wiederholung dieses Verfahrens. Da auch die Löslichkeit des Ozons erst nach ca. 20 Stunden ihren Endwert erlangt, so ist das schwache weitere Ansteigen des Potentials durchaus erklärlich. Es läßt sich ersehen, daß der Höchstwert des Platinpotentials in 3-norm. H_2SO_4 bei dem gegebenen Partialdruck zwischen 1.710 und 1.720 Volt liegt, also um ca. 0.015 Volt höher als LUTHER und INGLIS gefunden haben, was sich aus der hier zur Verwendung kommenden stärkeren Ozonkonzentration ableiten dürfte. Bei Verdrängung des Ozons durch Sauerstoff sinkt die Spannung sehr rasch, im Verlauf einer Nacht um mehr als 15 Hundertelvolt, und es zeigt sich auch hierin der viel labilere Charakter der Elektrode in der reinen Schwefelsäurelösung.

Ganz anders ist ihr Verhalten in der CoSO_4 -haltigen Lösung. In den gleichen Zeitintervallen sinkt das Potential nur sehr wenig, das Kobaltisalz wirkt als Reservoir für die Nachbeladung der Elektrode beim Durchleiten reinen Sauerstoffs. Gleichzeitig zersetzt sich auch das Kobaltisulfat und ändert sich mithin

der wirksame Sauerstoffdruck. — Diese Spannungsabnahme beträgt aber etwa nur 1.5—1 Hundertelvolt. Das Gleichgewicht zwischen Ozon, der Kobaltlösung und der Elektrode ist ersichtlich noch nicht erreicht, vielmehr zeigt sich bei jeder erneuten Ozonisierung ein erneutes Wachsen der E.M.K. der Kette. In der Tat genügen ja auch die kurzen Perioden des Ozondurchleitens nicht, um eine völlige Oxydation der Kobaltsulfatlösung bis zum stationären Zustand herbeizuführen. Der Höchstwert in der CoSO_4 -Lösung liegt wie ersichtlich um mehr als 0.03 Volt höher als am Platin in H_2SO_4 , obzwar der Gleichgewichtszustand sich noch keineswegs eingestellt hat.

Für die ferneren Versuche wurde zum Teil an Stelle des Doppel- ein einfaches Gefäß benutzt, aber mit einem größeren Fassungsraum; während des Ozondurchleitens war es mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, oder es konnte die Elektrode drehbar eingesetzt werden. Die Wasserstoffelektrode befand sich hier und fernerhin in 3-norm. H_2SO_4 + 0.1 CoSO_4 , die gemessene E.M.K. gibt also direkt die freie Energie der O_3/H_2 -Kette in der betreffenden Lösung ohne weitere Korrektur; man verfuhr so, daß man in der vorgekühlten 2.90—2.95-norm. H_2SO_4 die ungefähr berechnete Menge frisch dargestellten trockenen Kobaltisulfats löste,¹ das Salz zerfiel dann langsam, während gleichzeitig eine Platin- oder Ir-Elektrode eingetaucht war; da sich die Elektrode nur allmählich belädt, andererseits aber wegen der Abnahme des Co^{III} -Titters sich auch die oxydierende Kraft der Lösung verringert, so muß das Potential ein Maximum nach einiger Zeit geben, für welche man den Gehalt an Kobaltisalz aus der stets gleichzeitig aufgenommenen Zerfallskurve ansehen kann.

Die in den ersten Messungsreihen erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt und ferner in der Fig. 4 die Versuche 1 und 2 dieser Tabelle aufgezeichnet, um eine Anschauung über die Einstellungsgeschwindigkeit der Elektrode, die Art des Maximums und überhaupt den Gang der Versuche zu geben. Alle Versuche sind mit ein und derselben Elektrode ausgeführt. Ein Einfluß der Rührung ist mit Sicherheit nicht zu konstatieren, wohl aber ist die Vorbehandlung von Wichtigkeit für die Einstellungsgeschwindigkeit der Elektrode; wird nämlich die Elektrode ohne

¹ Das Salz war stets etwas schwefelsäurehaltig; nach seinem gänzlichen Zerfall war die H_2SO_4 -Konzentration der Lösung dann sehr nahe dreifach normal (zwischen 2.98 und 3.02).

Tabelle 2.
Die Potentiale in ca. 0.1-norm. Kobaltsulfatlösung.

Nr. des Versuches	Gesamt- Co-Titer	Co'''/Co'' und Co''' Konz.	Potential in Volt	Elektrode und Vorbehandlung	Rührgeschwindigkeit und Einfluss derselben	Einstellungs- geschw ndig- keit des Maximums	Bemerkung
1	0.102	2.2 0.070	1.782	Pt 1 1/2 qcm; 0.06 mm gewaschen u. ausgeglüht	3 Touren pro Sek. unge- rührt sank das Potential um 1—2 Millivolt	10—15 Std.	flaches Maximum
2	0.102	1.1 0.052	1.772	Pt 1 1/2 qcm; 0.06 mm dick gewaschen u. ausgeglüht	"	15—20 Std.	"
3	0.099	7.25 0.087	1.787	El. von Vers. I u. II nach Waschen ohne Glühen sofort in Lösg. getaucht	3 Touren pro Sek. unge- rührt sank das Potential um 1 Millivolt	sofort	kein Maximum sondern sofortiger Abfall
4	0.099	2.4 0.070	1.777	El. vom vorigen Versuch ohne Waschen u. Glühen, 3 Std. an der Luft ge- standen	8 Touren pro Sek. unge- rührt stieg das Potential um 1 Millivolt	10 Std.	flaches Maximum
5	0.099	0.69 0.0405	1.761	die Lsgn. wurden erwärmt ohne die El. zu entfernen, um d. Titer zu verringern, dann das Potential wieder bei 0° gemessen	Tourenzahl meist 3 pro Sek., auch höher. Die Rührung ist ohne Einfluß, d. h. das Potential ändert sich um ± 0.0005 Volt	sofort	kein Maximum in 10 Std., auch kein merklicher Zerfall der Lösung
6	0.099	0.41 0.029	1.751		kein merklicher Einfluß des Rührens	"	kein Maximum
7	0.105	2.6 0.076	1.783	Elektrode aus der vorigen Lösg. direkt übernommen			
8	0.097	1.3 0.055	1.771	Elektrode wie früher aber mit KHSO ₄ ausgeglüht u. dann gewaschen	"	in 40 Std., ein deutliches Maxi- mum war überhaupt nicht zu erkennen, daher auch der zuge- hörigen Titer unsicher	
9	0.097 0.101	0.77 0.044	1.761	Elektrode wie in Vers. 8 behandelt	"	etwa 40 Std. sehr flaches Maxi- mum, gleichzeitig ändert sich aber auch der Titer sehr wenig	

Glühen oder längeres Stehen an der Luft aus einer Lösung in die andere gebracht, so stellt sich das Maximum sofort ein, nach Ausglühen aber erst nach 10—20 Stunden. Die Werte für das Potential sind mit allen anderen ferner gefundenen auf dem Hauptdiagramm Fig. 5 eingetragen, und zwar als kleine schwarze Punkte...

Fig. 4.

Es zeigt sich, daß die Potentialwerte um so mehr hinter den für $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ berechneten Zahlen (in der Fig. 5 durch eine ausgezogene Linie markiert), je höher dieses Verhältnis wird. Der relativ höchste Wert ist 1.751 Volt für ein Konzentrationsverhältnis $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ von 0.41.

Es wurde nun geprüft, ob die mit einer Elektrode gemessenen Potentialwerte reproduzierbar seien, und neue, noch nicht benutzte Platinelektroden angewendet. Hierbei stellte sich alsbald heraus, daß es nicht möglich war, die früheren Potentiale wiederzuerhalten.¹ Vielmehr blieben dieselben durchschnittlich um 0.03 Volt hinter den ersten Messungen zurück. (Die gefundenen E.M.K. sind im Hauptdiagramm Fig. 5 als Sternchen eingetragen.)

Charakteristisch für diese Messungen ist der Potentialzeitverlauf, wie er z. B. in Fig. 6 dargestellt ist. Ein scharf ausgeprägtes

¹ Das Platinblech der ersten Messungsreihe war durch ein Versehen verloren gegangen.

Maximum ist nicht mehr vorhanden, auch werden die Höchstwerte erst in 2—3 Tagen erreicht, wenn die Elektroden vor dem Versuche ausgeglüht wurden. Eine Änderung im Typus dieser Kurven ist auch dann nicht zu konstatieren, wenn die Elektrode in einer Lösung tagelang vorgebadet, dann sofort in eine

Fig. 5.

Die Punkte • • entsprechen den Werten der Tabelle 2.

Die Kreuze × × entsprechen den Werten der Tabelle 4 (mit Co_2O_3).

Die Sternchen * * entsprechen den Werten der Tabelle 3 (ohne Co_2O_3).

Die Ringe ○ ○ entsprechen den mit ungeglühtem Co_2O_3 (S. 326) erhaltenen Werten.

Die Ringe ● ● siehe S. 326.

zweite von hohem Co^{III}/Co^{II} -Verhältnis getaucht wird, deren Titer entsprechend rascher abnimmt; vgl. Versuch 2 der Tabelle 3, in welcher die Versuchsergebnisse dieser Messungsreihen mit verschiedenen Elektroden vereint sind.

An sich sind die Versuche bis $\frac{1}{2}$ Hundertstelvolt an verschiedenen Elektroden bei verschiedener Vorbehandlung, wie in der

Die falschen Potentiale in ca. 0.1 norm. Kobaltsulfatlösung. (Potentiale ohne Katalysator.)

Nr. und Datum des Versuches	Gesamt Co-Titer	Co''/Co''-Konz.	Potential in Volt	Rührung, Einfluß derselben	Elektrode und Vorbehandlung derselben	Bemerkungen
1	0.108	0.72 0.045	1.728	ca. 5 Touren pro Sek. beim Aufhören sinkt das Potential um 0.005—0.01 Volt	neue Elektrode, früher mit Platin-schwarz überzogen, dann abge-schmirgelt, mit KHSO_4 ausgeglüht u. gewaschen. 1 qcm u. 0.001 cm dick	ein ganz unausgesprochenes Maxi-mum stellt sich nach 3—4 Tagen ein
2	0.102	2.2 0.070	1.747	"	dieselbe Elektrode, direkt aus Lösung von Versuch 1 in Versuch 2 ein-gesetzt	das Maximum ist schon nach 3 Std. erreicht, dann findet im Verlauf von 3 Tagen nur eine Abnahme von 5 M. V. statt
3	0.102	0.54 0.036	1.718	Rührung ohne Ein-fluß	ein noch nie benutztes Platinblech mit HNO_3 ausgekocht, gewaschen und geglüht. 1.5 qcm und 0.012 cm dick	kein ausgeprägtes Maximum, der höchste Wert ist nach 2 Tagen erreicht und bleibt dann 24 Std. konstant
4	0.105	1.3 0.060	1.737	"	die Elektrode vom vorigen Versuch, nachdem sie $\frac{1}{2}$ Std. an der Luft ge-standen hatte	ganz flaches Maximum (einige Millivolt), das Potential ist fast sofort nach dem Eintauchen nahe konstant
5	0.0965	3.8 0.076	1.747	"	dieselbe Elektrode, sofort ohne Ab-waschen zum nächsten Versuch über-nommen	das Potential steigt um 0.006 Volt in den ersten 5 Std. und bleibt dann konstant
6	0.094	2.1 0.064	1.759	beim Rühren sinkt das Potential um einige Millivolt	reines Platinblech, vorher noch nie benutzt, 0.002 cm dick, mit Disulfat ausgeglüht und gewaschen	das Potential steigt in 30 Std. um 0.03 Volt und bleibt dann, so gut wie konstant, wenn ohne Rührung gearbeitet wird
7	0.100	1.0 0.051	1.737	kein Einfluß der Rührung	Platinblech 0.01 cm dick; 1.5 qcm. In Bichromat und H_2SO_4 1 Tag ge-badet, dann 2 Tage an Luft ge-standen	der Maximalwert wird in ca. 3 Tagen erreicht und bleibt so gut wie stationär
8	0.095	1.2 0.052	1.700	"	Iridiumblech 0.003 cm dick, un-benutzt, wie das Platinblech in Ver-such 7 vorbehandelt	ein stationärer Zustand stellt sich nach 3 Tagen ein; bleibt durch 2 Tage ungeändert
9	0.090	1.3 0.051	1.747	bei Rührung steigt das Potential um etwa 1 Millivolt	graumattierte Platinelektrode vor-behandelt wie in Versuch 7. 2 qcm und 0.005 cm dick	ein fast stationärer Zustand ist in 2 Tagen erreicht, in zwei weiteren Tagen sinkt das Potential um 0.005 Volt

vierten Kolumne der Tabelle 3 angegeben ist, reproduzierbar; ein ausgesprochener Einfluß der Rührung besteht nicht.

Es wurden nun noch zahlreiche Versuche angestellt, um durch Zusätze anderer Metallsalze, Variation der Vorbehandlung usw. die Werte der ersten Messungsreihe wiedererzielen zu können; da dieselben erfolglos waren, seien sie hier übergangen.

Fig. 6.

Potential-Zeitverlauf (ohne Katalysator).

Als alle Bemühungen, die Ursache des plötzlichen Versagens der Platinelektroden aufzufinden, ergebnislos verlaufen waren, fiel man auf die Idee, die Elektroden, ohne sie vorher abzuwaschen, aus der Lösung zu nehmen und zu glühen; es bildet sich hierbei durch Zersetzung des adhärierenden Kobaltsulfats ein Gemenge von Kobaltoxyden neben basischen Sulfaten (nach TREADWELL hauptsächlich Co_3O_4) und da die in der zweiten Tabelle gesammelten Versuchsergebnisse alle mit einer Elektrode erhalten waren, so war

es denkbar, daß dieselbe durch eingebrannte Spuren dieser Oxyde¹ verunreinigt war, welche den katalytischen Effekt bewirkt hatten. In der Tat war hiermit der gewünschte Erfolg zu erzielen, die in Tabelle 3 in Versuch Nr. 9 erwähnte Elektrode, die in der Kobaltsulfatlösung ein Potential von 1.742 Volt gezeigt hatte, wurde, ohne sie abzuwaschen, ausgeglüht und wieder in die Lösung eingesetzt; schon nach 10 Minuten war das Potential um 23 Millivolt gestiegen, und nach 3 Stunden war ein Maximalwert von 1.770 Volt bei einem $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ -Verhältnis von 0.70 erreicht. Es wurde dann eine Platinelektrode von viermal größerer Dicke ($d = 0.1 \text{ mm}$) in die Lösung gebracht, nachdem sie keiner weiteren Vorbehandlung als der des Ausglühens nach dem Eintauchen in eine CoSO_4 -Lösung unterzogen war. Nach 3 Stunden maß man ein Potential von 1.767 bei einem $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ -Verhältnis von 0.60.

Wurde nun eine der beiden Elektroden in eine von Kobaltsalz freie Kobaltsulfatlösung gleicher Konzentration gebracht und ihre E.M.K. gegen Wasserstoff gemessen, so fand man ca. 0.7 Volt; ein ausreichender Beweis gegen den von vornherein unwahrscheinlichen Einwand, daß das hohe Potential dem Oxydgemenge als solchem eigen sein könnte.

Daß aber bei dieser Prüfung nicht etwa das Oxyd überhaupt unwirksam geworden war, erhellt aus einem Kontrollversuch; denn in die alte Lösung eingetaucht, ergab die Elektrode nach 3 Stunden ein Potential von 1.756 Volt bei einem $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ -Verhältnis von 0.40.

Als man hingegen mit einer Stromdichte von 1 Amp. die Elektrode kathodisch polarisiert hatte, war ihre katalytische Kraft zerstört; nach einstündigem Verweilen in der Kobaltsalzlösung war ihr Potential 1.673 Volt. — Es wurde nicht untersucht, ob sich die Elektrode bei längerem Verweilen in der Lösung wieder erholt hätte.

Im Anschluß hieran seien noch einige Versuche angeführt, die in den Anmerkungen der Tabelle nicht ausreichend Erwähnung gefunden haben, aber dennoch für die Zuverlässigkeit der Elektrodenpotentiale an sich von Interesse sind. Dieselben betreffen zunächst die Einstellung der E.M.K. von beiden Seiten. Schon aus den Tabellen und den in Fig. 7 angegebenen Beispielen (Versuch 8, 9 u. 10, 11) läßt sich entnehmen, daß die E.M.K. dem Oxydationswert ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$) der Lösung ungefähr — d. h. in den Grenzen von ca. 0.005 Volt —

¹ Dieselben lassen sich offenbar nur durch sehr sorgfältiges Aufschließen mit KHSO_4 entfernen.

folgt. So war z. B. das Potential einer Elektrode in einer Lösung von $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} = 0.58:1.762$; hierauf wurde eine andere Elektrode in dieselbe Lösung gebracht, deren Oxydationswert, bis sich das

Fig. 7.

Versuch 8—11 der Tabelle 4.

Maximum der Beladung eingestellt hatte, auf 0.5 gesunken war; hierbei ergab sich das Potential zu 1.758. Natürlich waren beide Elektroden mit dem Kobaltoxydkatalysator versehen.

Ebenso stellt sich das Potential sehr rasch — zwischen 0 bis 2 Stunden wechselnd — ein, wenn man ein und dieselbe Elektrode von einer Lösung von höherem in eine solche von niederem Oxydationswerte bringt, wiederum innerhalb der Grenzen jener Genauigkeit, die auch die Maxima zeigen, deren Potentialwerte in die Tabelle 4 aufgenommen sind. In Figur 5 sind dieselben mit Kreuze $\times \times$ eingezeichnet.

Ein gesonderter Hinweis sei noch auf Versuch 16 und 19 gestattet. Ersterer beweist, daß auch Nickeloxyd an katalytischer Kraft das Kobaltoxyd in diesem Falle vertreten kann; Versuch 19 lehrt, daß durch das Kobaltoxyd sogar dem in allen bisher bekannten Fällen bezüglich der Beladung gegen das Platin stark zurückbleibenden Iridium ein nahe richtiges Potential aufgezwungen werden kann.

— Die Wirkung dieser Oxyde, insbesondere des Kobaltoxyds, das ja auch sonst in der anorganischen Praxis als Sauerstoffüberträger benutzt wird, versagt aber leider, wenn man sie für eine direkte Messung der Knallgaskette zu verwerten sucht; man erhält dann keine eindeutigen Ergebnisse, vielleicht weil gasförmiger Sauerstoff im Kobaltosulfat keine definierte Co^{III} -Ionenkonzentration zu erzeugen vermag. —

Nachdem sich so geglühtes Kobaltoxyd als guter Katalysator bewiesen hatte, mußte sich die Frage aufdrängen, welche Wirkung ungeglühtem Kobaltoxyd zukommen würde. Es wurde deshalb auf zwei schon zu früheren Versuchen benutzten Platinelektroden Kobalt metallisch niedergeschlagen und in KOH anodisch polarisiert; die Strommenge ward so bemessen, daß sich auf den 1.5 qcm Querschnitt besitzenden Platinelektroden 2—3 Milligramm Kobalt niederschlug, das dann elektrolytisch in KOH oxydiert wurde. Die Elektroden wurden bis zur neutralen Reaktion mit Phenolphthalein ausgewaschen und so verwendet. Die folgende kleine Tabelle gibt eine Übersicht über die angestellten Versuche.

Gesamtkobaltkonz.	Potential	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$	Co^{III} -Konz.
0.108	1.795	2.6	0.078
0.110	1.789	2.2	0.076
0.110	1.777	0.86	0.051
0.110	1.765	0.45	0.034
0.110	1.771	0.60	0.041

Die Elektroden zeigen, wie zu erwarten war, eine größere Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit und auch noch einige

Tabelle 4.
Potentialmessungen mit geglühtem Kobalt (Nickel) als Katalysator.

Nr. des Versuches	Gesamt- Co- Titer	Co'''/Co'' und Co'''	Potential in Volt	Elektrode und Vorbehandlung	Anmerkung
1	0.09	0.70 0.037	1.770	Elektrode von Versuch 9 voriger Tabelle, ausgeglüht mit Kobaltsulfatlösung. 2 qcm 0.05 mm dick	die E.M.K. steigt in den ersten 2—3 Std. noch um einige Millivolt, bleibt dann konstant, ebenso der Titer der Lösung (es werde nur 4 Std. beobachtet. Beim Aufhören des Rührens sinkt das Potential um einige Millivolt
2	0.09	0.60 0.034	1.766	Elektrode aus chemisch reinem Platin; 0.1 mm dick 1 qcm	"
3	0.09	0.40 0.026	1.756	"	"
4	0.108	1.4 0.063	1.779	Elektrode von Versuch 1 geglüht	bei diesen Versuchen war ebenfalls das Maximum in 3—5 Stunden erreicht; dann trat, wenn sich der Titer der Lösung ändert, ein deutlicher Ab- fall ein.
5	0.094	0.74 0.040	1.757	Elektrode von Versuch 2 und 3 geglüht	
6	0.103	0.71 0.045	1.757	Elektrode von Versuch 1 geglüht	Die Rührung ist deutlich von Einfluss, bei Auf- hören fiel das Potential um 2—5 Millivolt, beim An- steigen der Rührung vergrößert es sich, wenn auch minimal. Mittlere Rührung 4 Touren pro Sekunde
7	0.108	0.42 0.032	1.749	Elektrode von Versuch 1 geglüht	

8	0.120	3	1.800	Elektrode von Versuch 1
9	0.120	1.4 0.070	1.782	"
10	0.103	2.7 0.078	1.794	Elektrode von Versuch 2
11	0.103	1.4 0.060	1.782	"
12	0.110	0.54 0.039	1.765	"
13	0.110	0.41 0.032	1.754	"
14 ¹	0.106	0.49 0.035	1.758	gewöhnliches Platinblech. 1.5 qcm, Dicke 0.02 mm
15	0.108	0.37 0.029	1.757	gewöhnliches Platinblech. 1.5 qcm, Dicke 0.07 mm
16	0.104	0.24 0.020	1.747	Platinblech von Versuch 15 mit Nickel elektrolytisch überzogen, dann ebenso elektrolytisch oxydiert
17	0.114	1.3 0.065	1.781	wie Versuch 15
18	0.114	0.36 0.030	1.753	"
19	0.114	0.42 0.034	1.746	Iridium

Dasselbe wie Nr. 4—7.

das Platinblech von Versuch 15 war entaktiviert durch anodische Polarisation in $3nH_2SO_4$, wobei das anhaftende Co_2O_3 von der Elektrode entfernt wird

beim Aufhören der Rührung sinkt das Potential um 1—2 Millivolt. Der Maximalwert stellt sich erst nach 20 Std. ein

¹ Hierbei wurde das Co elektrolytisch niedergeschlagen, dann gegläht. Die übrigen Versuche ausgenommen (16), erfolgten, nachdem die Elektrode mit Kobaltlösung ausgeglüht war. Erkalte wurden sie sofort in die Lösung gebracht.

Millivolt höhere Potentiale als die mit geglühtem Kobaltoxyd behafteten, entsprechend nimmt auch der Titer der Lösung sehr rasch ab, z. B. in 4 Stunden von 0.075—0.060. Die Maximalwerte sind innerhalb einer Stunde erreicht. Es wurde, um einigermaßen den Einfluß der Rührung in Rechnung ziehen zu können, die Rührgeschwindigkeit von 0—400 Touren pro Minute variiert, die Unterschiede konnten bis zu 0.02 Volt betragen; dann wurde ungefähr auf den höchsten Wert extrapoliert bei Rührung ∞ . Folgendes Beispiel sei gegeben

Elektrode ungerührt	1.7700
180 Touren	1.7847
215 „	1.7854
275 „	1.7860
400 „	1.7861

Wie man sieht, kommt es weniger auf starke Rührung an als wie darauf, daß überhaupt die Elektrode gerührt wird.¹ Auch diese Versuche sind in dem Hauptdiagramm Fig. 5 eingetragen, und zwar mit dem Zeichen $\circ\circ$. Als gemeinsame Eigenschaft aller Elektroden, die durch den Katalysator aktiviert waren, ergibt sich die rasche Einstellung auf ein ausgesprochenes Maximum und eine, wenn auch noch geringe, aber deutliche Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit, die mit zunehmendem Potential wächst.

Da diese Versuche alle mit elektrolytisch erzeugtem Kobaltsulfat angestellt sind, war es nötig, auch Potentialwerte von nur mit Ozon erzeugtem Kobaltsulfat zu messen; es ergab sich für $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} = 4 : \text{Volt} = 1.810$, für $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} = 2.5 : \text{Volt} = 1.803$. Die Werte fügen sich völlig in den Kurvenzug der Hauptfigur 6, woselbst sie mit dicken schwarzen Punkten $\bullet\bullet$ gezeichnet sind. Es ist dies also ein Beweis, daß man durch Ozon und elektrolytisch dasselbe Oxydationsprodukt bekommt.

Überblickt man nun das Hauptdiagramm, so ergibt sich, daß die Scheitelwerte der Potentialzeitkurven, die in demselben eingetragen sind, in dem Konzentrationsintervall 0.025—0.080 Co^{III} auf 0.1 Gesamtkobalt sich bis auf einige Millivolt an die durchgelegte theoretische Kurve für das Verhältnis $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ anschmiegen. Die Abweichungen liegen bei den höheren Potentialwerten. Die mit un-
ausgeglühtem Co_2O_3 erhaltenen zuletzt genannten Werte sind stets

¹ Die stärkere Aktivität des ungeglühten Kobaltoxyds zeigt sich auch in dem Umstand, daß es in 3-norm. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ CoSO}_4$ ein Eigenpotential von 1.4 Volt aufweist.

noch um einige Millivolt höher als die ausgezogene Kurve. Mit Rücksicht hierauf wird man daher annehmen dürfen, daß der Wert von 1.785 Volt für das Verhältnis $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} = 1$ bis auf einige Millivolt der wirklichen Beladung entspricht; dieser ist der Berechnung des Ozonpotentials zugrunde gelegt.

Über die Anomalie des Ozonpotentials.

An der Hand der Erfahrungen dieser Arbeit sei nun versucht, ein Bild zu entwerfen, unter welchem sich die Beobachtungen bei der Messung der E.M.K. am Platin und die Anomalien des Ozonpotentials, wie sie in der Einleitung geschildert wurden, einheitlich zusammenfassen lassen. Freilich wird es noch weiterer, vor allem quantitativer Untersuchungen bedürfen, bevor die hier geäußerten Anschauungen über dieses komplizierte und schwierige Gebiet den Charakter einer wenigstens in den Hauptzügen gesicherten Theorie gewinnen können.

Als Grundlage unserer Betrachtungen sei im Einklange mit der Passivitätstheorie angenommen, daß Platin bei den hohen edlen Potentialen mit einer Oxydschicht bedeckt ist. In dieser bildet sich in einer Art fester Lösung ein unbeständiges, für sich Sauerstoff entwickelndes Platinoxid unter dem Einfluß anodischer Beladung, dessen Konzentration das tatsächliche Potential der Platinelektrode bestimmt.

Man akzeptiert also für Platin und Iridium eine Auffassung, ähnlich den kürzlich von F. FÖRSTER für die Sauerstoffentwicklung an Nickelsuperoxydelektroden ausgesprochenen Anschauungen;¹ diese Auffassung wird auch bestätigt durch eine aus dem Dresdener Institut für Elektrochemie stammende, soeben erschienene Dissertation von P. STAEHELIN.² Ausgehend von dem Studium des anodischen Verhaltens des Platins und Iridiums bei der Sauerstoffentwicklung unter Stromdurchgang wird der Verfasser zu dem Resultate geführt, daß „von den hypothetischen Primäroxiden des Platins und Iridiums“ das erstere weit beständiger als das letztere ist. Zu dem gleichen Schlusse gelangt man nun von der entgegengesetzten Seite auf Grund der Beobachtungen dieser Arbeit, also des Verhaltens dieser Metalle bei anodischer Beladung durch ein Oxydationsmittel.

Wir besprechen zuerst Ozon ohne Zusatz eines Polarisations-

¹ Z. f. Elektrochem. 13 (1907), 414.

² Zürich-Selnau, Verlag der „Akademia“ 1908. Das Zitat bezieht sich auf Platin- und Iridiummoor.

katalysators: Sowohl am Platin wie am Iridium findet man das Potential viel zu tief und unabhängig von der Rührung. Also herrscht chemische Polarisation, und es ist die Geschwindigkeit entweder der Nachbildung des die Edelmetalle oxydierenden Ozonderivats oder der Oxydation der Metalle an sich so klein, daß der stationäre Zustand zwischen Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Potential bestimmenden Oxyde weitaus hinter dem richtigen Gleichgewichtswerte zurückbleibt; am Iridium, wie LUTHER (l. c.) gefunden hat, um 0.02 Volt mehr als am Platin, entsprechend der größeren Zerfallsgeschwindigkeit des erstgenannten Oxyds. Für diesen stationären Zustand wird jedenfalls an beiden Metallen eine Gleichung in erster Annäherung gelten von der Form:

$$C_{\text{Ozon}}^n = k C_{\text{hyp. Oxyd}}^m.$$

Da nun, wie WÖHLER und WITZMANN¹ gezeigt haben, nicht notwendigerweise für die instabilen Oxyde des Platins und Iridiums dieselbe Konstitution zu erwarten ist, können die Faktoren m verschiedener Größe sein, mithin auch der Potentialkonzentrationsverlauf am Platin ein einwertiges, am Iridium ein zweiwertiges Ozon vortäuschen.² Dies ist die Erklärung der von LUTHER gefundenen Anomalie des Ozonpotentials, die mit den ferneren Ergebnissen dieser Diskussion übereinstimmt.

Bringt man nun statt Ozon eine im Laufe von 5—6 Tagen bis zum Gleichgewichte oxydierte Lösung von Kobaltsulfat an die Elektrode, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher das Kobaltgemisch die Elektroden oxydiert, größer sein können, als die des Ozons selbst, und man erhält höhere, wenn auch noch nicht richtige Werte für die Oxydationskraft; da man sich aber bei diesen Potentialen 1.760 am Platin, 1.700 am Iridium (siehe Diagramm) immer noch im Gebiete des Reststromes bei 0°³ befindet, ist die Geschwindigkeit des Zerfalles der Oxyde noch so gering, daß, wie in Tabelle 3 bei den Versuchen ohne den Katalysator sich allgemein ergab, der Einfluß der Rührung immer noch nicht eindeutig festgestellt werden kann.

¹ *Z. anorg. Chem.* **57** (1907), 323.

² Das Potential ist $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{R T}{x} \ln C_{\text{Ozon}}^{\frac{n}{m}} = \varepsilon_0 + \frac{R T n}{x m} \ln C_{\text{Ozon}}$, wo x

die elektrochemische Wertigkeit des hyp. Oxyds.

³ Ein über die Größenordnung orientierender Versuch ergab bei einem Potential von 1.85 bei 0° pro qcm eine Stromdichte von 10⁻⁵ Amp. in 3-norm. H₂SO₄ (gemessen gegen H₂-Elektrode).

Wird schliesslich durch einen Sauerstoffüberträger wie Kobaltoxyd die Zersetzung resp. Oxydationskraft des Kobaltgemisches genügend gesteigert, so kann sich das Oxyd bis zu einer dem Gleichgewichte hinreichend nahen Konzentration bilden und abgesehen von den unvermeidlichen Schwankungen, die schon allein durch die nicht definierte Menge, Oberfläche und Beschaffenheit des Katalysators bedingt sind, wird sich nunmehr das Potential dem für das Verhältnis $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ berechneten Verlaufe anschmiegen, wie es im Diagramm Fig. 6 tatsächlich bis zum Verhältnis $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} = 4$ der Fall ist.

Zu je höheren Werten das Potential ansteigt, desto empfindlicher wird es gegen die eben genannten Störungen, und desto leichter bleibt die Geschwindigkeit der Beladung bei einem eventuellen Versagen des Katalysators zurück, desto leichter tritt Diffusionspolarisation ein. So erklären sich wohl ohne weiteres die gröfseren Abweichungen, die bei höheren Kobaltkonzentrationen auftreten.

Die vorstehenden Erörterungen bezweckten nur, die beim Studium des Ozonpotentials gewonnenen Erfahrungen von einem Gesichtspunkte aus zu beurteilen. Die Schwierigkeiten, die sich einer völligen Erkenntnis des Verhaltens des Platins und Iridiums bisher in den Weg stellen, die Hysteresiserscheinungen, der Einfluss von Halogen auf das Anodenpotential, die quantitative Festlegung der Vorbehandlung, die oftmals nicht reproduzierbaren Details sind mit Absicht übergangen, da ihre Aufklärung noch eingehenderer Untersuchungen bedarf, wobei man die amorphe Natur der bisher noch hypothetischen Oxyde vor allem in Berücksichtigung zu ziehen haben wird. Anzunehmen ist es aber, dass die künftige Forschung diese Erscheinungen im Rahmen des oben gebrauchten Bildes aufklären wird; denn es ist wohl keine andere Hypothese fähig, die Beobachtungen und Anomalien beim Ozonpotential in so einfacher und übersichtlicher Weise zusammenfassen.

Über elektrolytische Sauerstoffentwicklung.

In diesem Zusammenhange ist nun auch eine Aussage über die Stellung des Ozons im Mechanismus der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung möglich. Denn es ist nun sichergestellt, dass die oft vermutete Beziehung zwischen dem sogenannten zweiten Wasserzersetzungspunkt (1.67 Volt) und der Ozonbildung nicht existiert, die bei diesem Potentiale überhaupt nur bis zu einem noch un-

meßbar kleinen Partialdruck fortschreiten kann. Wahrscheinlich ist vielmehr die Ozonbildung eine Nebenreaktion des Zerfalles der durch direkte Entladung der OH-Ionen entstandenen instabilen Oxyde, und das Verhältnis beider Reaktionen ist in noch nicht näher bekannter Weise abhängig von dem Potential, der Temperatur, der Vorbehandlung der Elektrode. Aber auch reaktionskinetisch ist eine Auffassung ausgeschlossen, nach welcher sich die Sauerstoffentwicklung auf dem Umweg über Ozon vollzieht, das dann weiterhin sekundär zersetzt wird. Denn da am Platin chemische Polarisation herrscht, reagiert das Ozon selbst langsam oder ein aus ihm langsam entstehender Körper eventuell schnell mit dem Metall; ein gleiches gilt für die entgegengesetzte Reaktion, und endliche Ozonkonzentrationen sind erst am Platin bei erheblich höheren Potentialen zu erwarten, als den Gleichgewichtsdrucken äquivalent wäre. Exakte Messungen des reinen Anodenpotentials bei gleichzeitigem Stromdurchgang und Bestimmung der Ozonausbeute liegen indes bisher nicht vor.

KREMANN¹ findet z. B. Ozon vom Partialdruck $\pi = 10^{-4}$ Atm. bei einem anodischen Potential von 2.41—2.92, während Strom durch die Zelle fließt. GRÄFENBERG² hat nach einem chemischem, allerdings nicht sehr genauen Verfahren durch Kochen von PbO_2 mit Säuren ein Mindestpotential von 1.735 für den ersten möglichen Ozonnachweis bestimmt. (Die E.M.K. der Kombination $\text{PbO}_2 - \text{H}_2$ ist für 0° von DOLEZALEK gemessen und wird hier für ca. 100° verwendet.) Bei einem Potential von 1.77 Volt gibt er an, Ozon auch durch den Geruch erkannt zu haben. Bei ungefähr demselben Potential bemerken auch LUTHER und POKORNY das Auftreten von Ozon bei Zersetzung von Ag_2O_3 .³ Da sich in der Literatur häufig Angaben über die Wahrnehmung eines Ozongeruches bei dem Zerfall starker Oxydationsmittel finden, wurden einige diesbezügliche Versuche angestellt und mit Hilfe des FISCHER-MASSENEZ-Ozonapparates und Beimischung reinen Sauerstoffes Ozon von verschiedenem Partialdruck hergestellt, die Ozonisierung titrimetrisch bestimmt und auf den Geruch geprüft. Bei einem Partialdruck von 10^{-4} Atm. war der Geruch noch sehr deutlich konstatierbar, auch bei einem Partialdruck von $0.5 \cdot 10^{-4}$ noch erkennbar, und man wird annehmen dürfen, daß in Anbetracht individueller Verschiedenheiten die Grenze für die

¹ Z. anorg. Chem. 36 (1903), 403.

² Z. anorg. Chem. 36 (1903), 366.

³ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 305.

Wahrnehmbarkeit des Ozons durch den Geruchssinn bei $\pi = 10^{-5}$ bis 10^{-6} Atm. liegen dürfte.¹

Was schliesslich den schon erwähnten Knickpunkt anbelangt, so ist durch eine Arbeit von H. G. MÖLLER² über die Überspannung eine neue Auffassung ermöglicht, die auf die primäre und trotzdem nicht nachweisbare Bildung relativ beständiger Körper wie H_2O_2 oder Ozon verzichtet, dagegen den Energieaufwand zur dauernden Blasenbildung in Rechnung setzt. Im Sinne dieser Theorie können sich die instabilen von uns angenommenen, im Platin oder in einer Oxydschicht desselben gebildeten Oxyde erst dann unter Blasenbildung zersetzen, wenn sie in einer Konzentration vorhanden sind, welche den erwähnten Energieaufwand zu bestreiten vermag. Ja, diese Theorie gestattet sogar vorauszusehen, daß es möglich sein muß, die Überspannung bei gleichzeitiger Entwicklung eines Gases von geringerer Überspannung aufzuheben, den Sauerstoff gewissermaßen herauszuspülen, Erscheinungen, wie sie bei der Elektrolyse von Salzsäure bekannt sind.

Berechnung des Stabilitätsgebietes des Ozons.

Für Ozon vom Drucke $\pi = 0.01$ Atm. wurde Seite 310 ein Konzentrationsverhältnis 1.5 gefunden, das nach dem Diagramm in Fig. 5 einem Potential von 1.795 Volt entspricht.³ Das Mindestpotential reinen Ozons von Atmosphärendruck ist demnach rund 1.85 Volt; andererseits kann das Potential nicht beliebig hoch über diesem Wert liegen nach den schon zitierten Befunden von GRÄFENBERG, LUTHER und POKORNY. Nimmt man, was zweifellos extrem gerechnet ist, einen Partialdruck von 10^{-6} Atm. als äußerste Grenze der Wahrnehmbarkeit des Ozongeruches und ein zugehöriges Potential von rund 1.77 Volt nach diesen Autoren an, so liegt der Maximalwert des Ozonpotentials bei 1.93 Volt. Zwischen diesen beiden Werten 1.93 und 1.85 Volt kann indes die gesuchte GröÙe beliebig gelegen sein, da eine exakte Aussage, welche der in Frage kommenden Reaktionen die Bedingung der Reversibilität am besten erfüllt, nicht möglich ist.

Für die folgende thermodynamische Berechnung wählen wir aus diesem Intervall den Wert von 1.90 Volt gegen die Wasserstoff-

¹ Vgl. auch JANNASCH u. GOTTSCHALK, *Journ. prakt. Chem.* **73** (1906), 497.

² *Ann. d. Phys.* **25** (1908), 725.

³ Die kleine Korrektur für die Dampfdruckerniedrigung in der 3-norm. H_2SO_4 ist hierbei vernachlässigt. Sie beträgt bei 0° nur ca. 2 Millivolt.

elektrode, da dieser, dem Mittelwert beider Grenzen, nämlich 1.89 Volt, noch sehr nahe steht und, wie gezeigt wurde, eine Reihe von Gründen dafür sprechen, daß der Wert 1.85 Volt noch beträchtlich tiefer als der Reversibilitätspunkt liegen muß. Denn alle Versuchsbedingungen und Fehler wirken in dieser Richtung.

Es ist also die E.M.K. einer Kette, in welcher sich der Vorgang $O_3 + H_2 = H_2O + O_2$ abspielt, bei 0° zu 1.90 Volt angesetzt.

Für die Knallgaskette bei derselben Temperatur gilt nach NERNST und VON WARTENBERG¹ 1.25 Volt. Die entsprechenden Vorgänge sind:

und somit pro Mol. Ozon 30 000 Kalorien für die freie Energie des Vorganges $O_3 = 3/2 O_2$. Wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, beträgt die Änderung der Gesamtenergie bei Zimmertemperatur für denselben Vorgang 34100 Kalorien, bei konstantem Volumen. Zur Berechnung des Stabilitätsgebietes des Ozons dient die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung in ihrer integrierten Form, in welcher sie lautet:

$$RT \ln K = Q_0 - \sum \alpha_p T \ln T - \sum \beta T^2 + JT + ..$$

Man findet so die freie Energie einer Reaktion zwischen idealen Gasen, bei der Ausgangs- und Endprodukte auf dem konstanten Druck von einer Atmosphäre gehalten werden. Hierin bezeichnen,

Q_0 = Wärmeentwicklung bei $T = 0$ der von links nach rechts verlaufenden Reaktion:

$$K = \frac{\frac{\nu_1'}{p_{A_1'}} \frac{\nu_2'}{p_{A_2'}} \dots}{\frac{\nu_1}{p_{A_1}} \frac{\nu_2}{p_{A_2}} \dots}$$

I = Integrationskonstante

$$\sum \nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots - (\nu_1' + \nu_2' + \dots)$$

α_p und β sind durch die Beziehung definiert:

$$Q_p = Q_0 + \sum \alpha_p T + \sum \beta T^2 + \dots$$

wo Q_p die Wärmeentwicklung bei konstantem Druck und der Temperatur T bedeutet.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 547.

Um obige Gleichung verwerten zu können, bedarf es also außer der Wärmetönung der Kenntnis der spezifischen Wärmen der reagierenden Substanzen. Für die zweiatomigen permanenten Gase sind dieselben durch die genügend übereinstimmenden Ergebnisse der Untersuchungen von MAILLARD und LE CHATELIER, LANGEN, HOLBORN und HENNING bekannt und können mit NERNST zu $c_p = 6.5 + 0.0012 T$ angesetzt werden, woraus folgt $\alpha_p = 6.5$, $\beta = 0.006$ für Sauerstoff.

Direkte Messungen über die spezifische Wärme des Ozongases liegen nicht vor. Wohl aber ist von JAKOBS¹ das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen vom Ozon-Sauerstoffgemische bestimmt und danach aus einer allerdings sehr weit gehenden Extrapolation für reines Ozon $k = 1.29$ gefunden worden.² Für Kohlensäure ist $k = 1.30$, und so zeigt Ozon bezüglich der spezifischen Wärme keine Anomalie und es ist gestattet für α_p bei Ozon als dreiwertigem Gase den angenäherten Wert 8 zu setzen ohne daß hierdurch größere Abweichungen zu erwarten sind als bei den anderen bekannten Gasreaktionen. Für $\sum \alpha_p$ ergibt sich demnach -1.75 .

Bezüglich des Gliedes mit dem Koeffizienten $\sum \beta$ ist hingegen kaum eine Schätzung möglich. Besonders exakte neue Messungen über die dreiatomigen Gase Kohlensäure und Wasserdampf verdankt man HOLBORN und HENNING.³ Diese beiden Autoren finden für die wahren spezifischen Wärmen pro Grammoll in der absoluten Temperaturskala (umgerechnet aus den l. c. angegebenen mittleren spezifischen Wärmen):

$$\text{Kohlensäure: } 6.9 + 0.0075 T - 0.0000024 T^2$$

$$\text{Wasser: } 9.0 - 0.0024 T + 0.0000024 T^2.$$

Es sind also schon die linearen Glieder dem Vorzeichen nach verschieden. Doch lassen sich, wie man durch Ausprobieren findet diese spezifischen Wärmen in mittleren Temperaturgebieten auch durch lineare Ausdrücke von der Form $8 + 2\beta T$ darstellen und zwar ergibt sich für

$$\text{Kohlensäure: } 8 + 0.004 T \text{ von } T \text{ 300—1300}$$

$$\text{Wasser: } 8 + 0.0015 T \text{ von } T \text{ 500—1500}$$

$$\text{Da für Sauerstoff: } 6.5 + 0.0012 T \text{ gefunden wurde,}$$

¹ Marburger Diss. (1904).

² RICHARZ, *Ann. d. Phys.* **19** (1906), 639.

³ *Ann. d. Phys.* **23** (1907), 809.

ist wahrscheinlich $\sum \beta = 0$ oder schwach positiv, wenn man in der Reihentwicklung schon den Einfluß des quadratischen Gliedes vernachlässigt und die Änderung der spezifischen Wärme des Ozons mit der Temperatur ähnlich der jener Gase voraussetzt.

Führt man für $\sum \alpha_p = -1.75$ in die Gleichung ein und berücksichtigt, daß bei Zimmertemperatur die Zerfallswärme 34100 Kal. die freie Energie bei 0° 30000 Kal. entspricht, so ergibt sich

$$\log K = \frac{7500}{T} + 0.88 \log T - 5.6.$$

Durch diese Gleichung wird bei tieferen Temperaturen das Stabilitätsgebiet des Ozons bestimmt.

Auffällig ist in ihr die Größe der Konstante 5.6. Sie übertrifft weitaus den korrespondierenden Term bei anderen Gasreaktionen mit gleich geringer Änderung der Molzahl. Es rührt dies daher, daß die Desozonisation ein Dissoziationsvorgang ist, wodurch das Vorzeichen des logarithmischen Gliedes bedingt wird; der aber nach der Lage der gemessenen Energiegrößen mit zunehmender Temperatur abnimmt.¹ Dementsprechend ist neben anderweitigen auch eine rein thermische Bildungsweise des Ozons möglich.

Was die Genauigkeit der Gleichung anlangt, so gibt sie bei höheren Temperaturen nur eine ungefähre Skizze des Stabilitätsgebietes. Denn infolge der angeführten Schwierigkeiten ist ein Fehler von ± 0.02 Volt in der Bestimmung des Potentials nicht ausgeschlossen, wozu sich noch ein Fehler von 1—2% bei Messung der Wärmetönung addieren könnte. Berücksichtigt man auch nur die erstere Möglichkeit, also einen Gesamtfehler von ± 0.02 Volt in der Berechnung der gebundenen Energie, so ändert sich die Konstante um ± 0.75 . Bei den Größenverhältnissen der Gleichung ist aber ein solcher Fehler bei extremeren Temperaturen von sehr beträchtlicher Bedeutung, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ersehen läßt. Es wird $K=1$, also Ozon und Sauerstoff von Atmosphärendruck nebeneinander beständig bei

$T = 4600^\circ$ wenn die Konstante: 4.85

$T = 2900^\circ$ wenn die Konstante: 5.6

$T = 2200^\circ$ wenn die Konstante: 6.35.

¹ Auch nach dem NERNSTschen Theorem sollte man schätzungsweise einen nahe an Null gelegenen Wert erwarten.

Aber nicht nur die Konstante, sondern auch das völlig unbekannte Glied $\sum \beta$ wird dann von ausschlaggebender Wichtigkeit, wie man sich durch Einsetzen eines möglichen angenommenen Wertes leicht überzeugt.

Fehlen somit auch noch die experimentellen Unterlagen für eine Berechnung der Ozonisierung bei Temperaturen über $1500^{\circ} T$, so ist es doch von Interesse, wenigstens die Größenordnung der Ozonpartialdrucke kennen zu lernen, die sich aus der obigen Annäherungsformel für das Gleichgewicht mit Sauerstoff von Atmosphärendruck ergeben. Man erhält bei

T° :	1000	1400	1800	2200
π -Atm.:	0.000029	0.0032	0.038	0.18

Diese Zahlen überraschen durch ihre Größe. Es ist aber zu bedenken, daß sich z. B. fände bei

T° :	1800	2200
π -Atm.:	0.007	0.03

wenn für die Konstante statt 5.6 etwa 4.85 gesetzt würde, eine Änderung, die sich noch durchaus innerhalb der Fehlergrenze der vorliegenden Arbeit bewegen würde. Desgleichen würde das Glied in den spez. Wärmen $\sum \beta$, zu -0.0005 angenommen, den Ozonpartialdruck bei $T = 2000^{\circ}$ auf 0.009 atm. herabdrücken.

Jedenfalls geht aus den angeführten Zahlen hervor, daß sich Ozon in konstatierbarer Menge bei experimentell noch gut zugänglichen Temperaturen bilden kann. Ein direkter Nachweis desselben ist indes lange nicht gelungen. Offenbar, weil bei seiner von CLEMENT¹ studierten hohen Zerfallsgeschwindigkeit das entstandene Ozon bei tieferen Temperaturen, wo diese Geschwindigkeit noch sehr bedeutend ist, während der Abkühlung wieder vernichtet wird. Erst FISCHER und seine Mitarbeiter haben diese Schwierigkeit überwunden. So finden FISCHER und MARX² bei einer Geschwindigkeit eines Luftstromes von 57 m pro Sekunde über einen gleichzeitig photometrierten Nernststift im Temperaturintervall von 1800 — $2200^{\circ} T$ einen von rund 10^{-4} bis 10^{-3} atm. ansteigenden Partialdruck, während sich nach den oben gegebenen Zahlen die 4—200fache Ausbeute ergibt. Zweifellos sind nun, wie die beiden Autoren selbst verschiedent-

¹ *Ann. d. Phys.* **14** (1904), 334.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1904), 446.

lich erwähnen, ihre Befunde nur als tiefe untere Grenzwerte anzusehen, während andererseits auch die aus dieser Arbeit resultierenden Daten wie gesagt, zu hoch ausgefallen sein können. In Anbetracht dieser Umstände kann man immerhin wenigstens von einer Übereinstimmung der Größenordnung der nach ganz verschiedenen Verfahren ermittelten Werte sprechen und es liegt insbesondere weiterhin kein Anlaß vor, die Möglichkeit einer rein thermischen Entstehung des Ozons in Frage zu ziehen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß schon vor mehreren Jahren NERNST¹ eine Skizzierung des Stabilitätsgebietes des Ozons auf Grund der damals vorhandenen Daten versucht hat. Doch war zu jener Zeit weder der richtige Wert der Knallgaskette, noch jener der Wärmetönung und freien Energie des Ozonzerfalles hinlänglich sichergestellt.

Zusammenfassung.

Die freie Energie des Ozonzerfalles wurde nach einem indirekten Verfahren auf elektrischem Wege ermittelt und eine Formel für das Stabilitätsgebiet des Ozons entwickelt.

Der Mechanismus der Sauerstoffentwicklung wurde besprochen und eine Erklärung für die bei der Messung des Ozonpotentials auftretenden Anomalien zu geben versucht.

¹ *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 891.

Charlottenburg, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, August 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1908.