

Beiträge zur Kenntnis des Ozons. IV.

Von

STEPHAN JAHN.

Mit 4 Figuren im Text.

Über die Wärmetönung des Ozonzerfalles.

Die Wärmetönung der Desozonisation, deren Wert zur Bestimmung des Stabilitätsgebietes des Ozons erforderlich ist, war bisher noch nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt.

Denn die einzelnen in der Literatur vorhandenen Angaben weichen voneinander recht beträchtlich ab, und es ermangelt daher noch einer genügend verlässlichen Grundlage der Berechnung.

Einer sehr genauen Messung des Wärmeeffektes steht nun zwar prinzipiell kein Hindernis entgegen, die experimentelle Ausführung einer solchen Präzisionsbestimmung würde sich aber recht umständlich gestalten; denn es sind nicht nur die calorimetrischen Nachteile eines Durchleitungsverfahrens und die durch die Instabilität hochprozentigen Ozons bedingten Fehler zu verhüten, sondern man entbehrt auch einer einfachen und doch scharfen Methode der Gehaltsermittlung, weil als wirklich exakt nur die Wägung eines ozonisierten bekannten Gasvolumens bezeichnet werden kann.

Nimmt man aber eine Unsicherheit von 2—3% in Kauf, so läßt sich die Aufgabe ohne Schwierigkeit lösen und das erhaltene Resultat befriedigt noch hinreichend die Anforderungen, die bei einer Skizzierung des Stabilitätsgebietes des Ozons in Hinsicht auf die Zuverlässigkeit der anderen hierzu nötigen Daten zu erfüllen sind. Innerhalb dieser Grenzen der Genauigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit eine Neubestimmung der Wärmetönung versucht.

Es haben sich mit demselben Gegenstande schon eine Anzahl anderer Autoren befaßt, deren Untersuchungen indes sämtlich mehr als zwei Jahrzehnte zurück datieren. Auf ihren Befund sei zu-

nächst mit einigen Worten eingegangen. Abgesehen von zwei alten nicht verwendbaren Arbeiten von Woods¹ und HOLLMANN² sind in Betracht zu ziehen die Untersuchungen von BERTHELOT,³ MULDER und VAN DER MEULEN,⁴ schliesslich VAN DER MEULEN,⁵ welche letztere auch eine Kritik der früheren Ergebnisse enthält.

BERTHELOT war der erste, der eine brauchbare Methode zur Bestimmung der Wärmetönung benutzte. Er leitete Ozon durch eine salzsäurehaltige Lösung von arseniger Säure und maß die Wärmeabgabe bei der Oxydation. THOMSEN⁶ sowie FAVRE und SILBERMANN⁷ haben nun die Oxydation der arsenigen Säure durch Sauerstoff calorimetriert, ihre beiden natürlich auf indirektem Wege gefundenen Zahlen stehen in sehr guter Übereinstimmung (3⁰/₁₀₀). Ferner führt ein System völlig verschiedener Reaktionen THOMSEN zu demselben Wert für die Bildungswärme von (As₂, O₃ aq), wie sich auf dem anderen indirekten Wege ergab (2⁰/₁₀₀ Differenz). Die Wärmetönung der Bezugsreaktion ist also sicher und genau festgestellt. BERTHELOT hat indes nur zwei Versuche ausgeführt, die sich noch dazu um 10⁰/₁₀₀ unterscheiden, auch fehlen alle Angaben zur Beurteilung der Zuverlässigkeit seiner Experimente. Demnach kann der von ihm gewählte Wert von 29800 Cal. — die Zahlen sind durch Multiplikationen mit 1.007 in 15⁰ Calorien umgerechnet — nur als erste Orientierung betrachtet werden.⁸

Auch MULDER und VAN DER MEULEN haben die Methode BERTHELOTS ihren mit größerer Sorgfalt angeordneten Versuchen zugrunde gelegt. In einer Reihe von fünf innerhalb 3⁰/₁₀₀ übereinstimmenden Resultaten entscheiden sie sich für den höchsten Wert, den sie indes nur als Provisorium angenommen wissen wollen: 33700 Calorien.

Schliesslich hat VAN DER MEULEN ein Jahr später unter Innehaltung aller damals üblichen Kautelen die Wärmetönung des Ozonzerfalles sowohl nach der BERTHELOTSchen Methode wiederholt, wie auch durch Anwendung eines Katalysators — Platinschwarz — eine

¹ *Phil. Mag.* 28 (1864), 106, 4. Serie.

² *Arch. Neerl.* 3 (1868), 260.

³ *Compt. rend.* 82 (1876), 1281; *Ann. chim. phys.* 10 (1877), 162.

⁴ *Berl. chem. Ber.* 15 (1882), 511; *Rec. trav. chim.* 1 (1882), 73.

⁵ *Rec. trav. chim.* 2 (1883), 69.

⁶ THOMSEN, *Thermochem. Untersuchungen.* (Enke 1906), S. 168.

⁷ *Ann. Pharm. Chim.* 24, 24.

⁸ Die Einwirkung von Ozon auf Salzsäure in der Lösung ist hierbei vernachlässigt.

direkte Messung erzielen können. Seine endgültigen Versuche nach dem Arseniksäureverfahren ergeben ihm einen Wert von 32800 Cal. als Mittel aus vier sehr gut miteinander in Einklang stehenden Zahlen.

Das direkte Verfahren nach dem VAN DER MEULEN leider nur drei von ihm selbst als zuverlässig bezeichnete Versuche angestellt hat, die um ihren Mittelwert nur je 2% differieren, lieferte ihm unter Berücksichtigung der Volumkorrektion 36500 Cal. Über die Ursache der großen Abweichung seiner beiden Werte 36500 und 32800 Calorien äußert sich der Verfasser nicht, und es ist auch schwierig, Gründe hierfür anzugeben. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Gehaltsbestimmung mit arseniger Säure, wie sie VAN DER MEULEN bei der direkten Bestimmung verwendet hat, im allgemeinen zu niedrige Ozonkonzentrationen und mithin eine zu hohe Wärmetönung vortäuscht. LADENBURG¹ hat nämlich gezeigt, daß bei den geringen Durchleitungsgeschwindigkeiten, die, wie auch VAN DER MEULEN bekannt war, zur völligen Absorption von Ozon durch As_2O_3 -Lösung erforderlich sind, eine zu kleine Ozonmenge gefunden wird. Bei den allerdings höheren Ozonkonzentrationen, mit welchen LADENBURG gearbeitet hat, sind diese Fehler sehr beträchtlich und betragen 10% und mehr, es ist aber anzunehmen, daß sich dieser Fehler bei sehr langsamem Durchleiten auch bei den niedrigen Ozonkonzentrationen geltend gemacht hat, die VAN DER MEULEN benutzt hat. Ähnliche Erscheinungen können übrigens — siehe später — auch bei der JK-Titrationsmethode Störungen verursachen.

Eine Zusammenstellung des eigenen mit dem Resultate früherer Forscher findet man am Schlusse der vorliegenden Arbeit.

Die hier beschriebenen Versuche sind nach einer im Prinzipie gleichen Methode ausgeführt, wie die letztgenannte VAN DER MEULENS; die Änderungen, die vorgenommen wurden, ergaben sich von selbst durch den Fortschritt der Ozonchemie und der calorimetrischen Technik. So dient zur Ozondarstellung der von FISCHER und MASSENEZ² konstruierte Ozonapparat, welchen Herr FISCHER zu diesem Zwecke liebenswürdigst zur Verfügung überließ, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Zur Titration wurde neutrale Jodkaliumlösung verwendet und für eine möglichst gute Wärmeisolation des Calorimeters Sorge getragen; die Eichung desselben geschah

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 117.

² Z. anorg. Chem. 52 (1907), 202.

auf elektrischem Wege. Als Katalysator konnte statt des kostspieligen Platinmohrs mit demselben praktischen Erfolge der gewöhnliche käufliche Natronkalk benutzt werden. Maßgebend waren hierbei die folgenden Erwägungen.

Methoden: Der Gedanke an Stelle des Durchleitungs- ein Explosionsverfahren etwa in der calorimetrischen Bombe anzuwenden, muß von vornherein wegen der Schwierigkeit und Gefahren,¹ die der Verdichtung und einigermaßen genauen Gehaltsbestimmung hochprozentigen Ozons entgegenstehen, abgelehnt werden. Für die Durchleitung empfiehlt sich natürlich ein starkes Ozongemisch von konstanter Zusammensetzung. Bei hinreichender Wärmeisolation genügt hierzu schon die beträchtliche und konstante Ozonisierung, die der Apparat von FISCHER und MASSENEZ in experimentell überaus einfacher Weise zu erzielen gestattet.²

Natronkalk als Katalysator: Die überraschend vollständige und schnelle Wirkung von Natronkalk auf den Ozonzerfall hat der Verfasser gelegentlich eines Versuches CO_2 und O_3 zu trennen, beobachtet und fernerhin stets zur Zerstörung von Ozon benutzt.³ Doch ist diese Wirkung zweifellos schon länger bekannt; denn schon LUTHER und INGLIS⁴ bemerken, daß sie beim Pipettieren von Ozonlösungen zum Schutze gegen Einatmen ein Natronkalkrohr vorlegen. Neuerdings haben sich MANCHOT und KAMPSCHULTE⁵ mit der chemischen Seite dieses Verhaltens beschäftigt und die Einwirkung von Ozon auf Alkalien und Erdalkalien studiert. Demnach dürfte der katalytische Effekt durch die Bildung eines instabilen Anlagerungsproduktes an die Basen, ähnlich dem MANCHOTSchen Primäroxyden hervorgerufen sein. Natronkalk erinnert in seinem Verhalten, was die große Instabilität des Zwischenproduktes und die Stärke der katalytischen Wirkung anlangt, am meisten an die Eigenschaften von CaO , wie sie von MANCHOT und KAMPSCHULTE beschrieben sind. Diese Wirkung erschöpft sich nicht bei tagelang unausgesetztem Durchleiten von trockenem Ozon und bei monatelangem Gebrauche.

¹ Vgl. z. B. ERDMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4739.

² Eine Verbesserung zum Zwecke einer exakten Bestimmung liefse sich hier noch erreichen, wenn man versuchte, hochprozentiges, mit Hilfe flüssiger Luft erzeugtes Ozon in einem Gasometer aufzubewahren, wobei nach BRODIE, *Ph. Trans. Roy. Soc.* **162** (1872), 435 als Sperrflüssigkeit wohl konz. H_2SO_4 brauchbar wäre.

³ *Zeitschr. anorg. Chem.* **48** (1906), 260.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 219.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907) 4986; **41** (1908) 471.

Merkwürdig ist, daß sich Natronkalk [nicht verhält wie ein Gemenge von NaOH und CaO. Während nämlich die Unbeständigkeit des hypothetischen Zwischenproduktes völlig den Angaben entspricht, welche MANCHOT und KAMPSCHULTE über CaO und Ozon bei Zimmertemperatur machen, tritt — was natürlich für die Verwendung des Natronkalkes in diesen Versuchen von Wichtigkeit ist — die Gelbfärbung nicht auf, die nach diesen Autoren einer Reaktion zwischen NaOH und O_3 zuzuschreiben wäre. So konnte nachträglich bei den 3 g Natronkalk, die pulverisiert zu sämtlichen folgenden Versuchen Verwendung fanden, auch unter der Lupe keine Spur von Gelbfärbung erkannt werden.¹ Auch ist die Wirkung von Natronkalk scheinbar stärker als die von Kalk allein;² wurde nämlich ein Kugelhöhrchen mit Schliff, das auch zu einem später erwähnten Versuch benutzt wurde, einmal mit Natronkalk, ein anderes Mal mit Kalk gefüllt, beide in Pulverform, so war im ersteren Fall keine Spur von Ozon wahrnehmbar, im anderen hatte das ursprüngliche 3% Ozongemisch um etwa 30% abgenommen.

Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens soll im Rahmen dieser Arbeit nicht versucht werden; eine solche bedürfte auch eingehenderer Kenntnisse über die Natur des Natronkalkes, wie sie etwa durch thermische Analyse zu beschaffen wären; die überaus spärlichen Angaben, die über diesen Körper und seine Darstellung in den gebräuchlichen Lehrbüchern der anorganischen und technischen Chemie zu finden sind, sind zu dem Zwecke unzureichend.

Hier genügt es zu wissen, daß die Wirkung des Natronkalkes eine rein katalytische ist, oder was auf dasselbe praktisch hinauskommt, daß, wenn überhaupt, nur ein verschwindend kleiner Bruchteil des durchgeleiteten Ozons zu einer Oxydation des NaOH verbraucht wird. Daß dem so ist, kann man auf Grund der Untersuchungen von MANCHOT und KAMPSCHULTE und der erwähnten Beobachtungen mit Sicherheit annehmen. Aber auch aus den eigenen Messungen müßte sich ein Einfluß der Oxydation des NaOH erkennen lassen; denn da das Ozon nach vielfachen Er-

¹ Dies gilt für ein trockenes, reines O_3/O_2 -Gemisch; gelegentlich früherer Arbeiten wurde einmal eine bleibende stellenweise Gelbfärbung beobachtet bei wochenlanger Benutzung; es sei dahingestellt, ob eine Verunreinigung des Gases Schuld trug, desgleichen, ob, wie es scheint, feuchter Natronkalk nicht so wirksam ist wie trockener.

² Es kann auch verschiedene Korngröße oder Oberflächenbeschaffenheit hierbei beteiligt sein.

fahrungen schon in den ersten Schichten des Natronkalkstaubes zerfällt, müßte der Effekt einer solchen Oxydation wegen der Erschöpfung von NaOH alsbald abnehmen, während man einen zeitlichen Gang des Zahlenwertes der Wärmetönung bei steter Benutzung desselben Katalysators nicht merken konnte.

Schließlich überzeugte man sich noch durch einen Wägeversuch, zu dem das obengenannte Röhrchen diente, daß eine Gewichtszunahme nicht eingetreten war, wenn ein starker Ozonstrom den Natronkalk passiert hatte.

Es wurden in das Röhrchen 20 g Natronkalk gebracht und ein bis zu 18% Partialdruck gesteigerter Ozonstrom durchgeleitet (erzeugt mit Induktorium, Siemensröhre bei -70°), insgesamt etwa 0.2 g; das Gewicht des Röhrchens betrug vor dem Versuch 47.3578, nach demselben 47.3580 g, war also innerhalb der Fehlergrenzen der Wägung identisch.

Nach alledem ist wohl der Verwendung von Natronkalk statt Platinmohr kein Bedenken entgegenzustellen.

Gehaltsbestimmung des Ozon: Dank einer wichtigen Untersuchung von LADENBURG und QUASIG¹ hat sich die Titration von Ozon in neutraler JK-Lösung in den letzten Jahren allgemein eingebürgert. LADENBURG und QUASIG haben die Richtigkeit der nach ihrer Arbeitsweise erhaltenen Resultate erwiesen, indem sie die titrimetrisch ermittelte Ozonmenge mit der Gewichtszunahme verglichen, die ein nachher durch die JK-Lösung geleitetes Quantum reinen O₂ bei der Ozonisierung erfahren hatte. Von 22 Versuchen finden sie bei 10 titrimetrisch zuviel, bei 12 zu wenig Ozon, überdies in letzterer Richtung einen größeren durchschnittlichen Fehler (-2.4% gegen $+1.75\%$). Bei der Beurteilung der Genauigkeit ihrer Zahlen ist aber zu berücksichtigen, daß die angegebenen Differenzen zum Teil durch die unvermeidlichen Fehler verursacht sind, die bei der Wägung eines Glasballons von 0.5 l Fassung auftreten. TREADWELL und ANNELER² haben die Resultate von LADENBURG und QUASIG bestätigt, bei langsamem Durchleiten zeigen sich indes noch beträchtlich größere Abweichungen im Sinne einer jodometrisch zu geringen Gehaltsermittlung. Dies rührt, wie sie angeben, daher, daß bei diesen Versuchen das Ozon mit reinem

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 1184.

² Z. anorg. Chem. 48 (1906) 86, daselbst Literatur; die Arbeit BRODIES über denselben Gegenstand ist in Tr. Lehrbuch d. anal. Chem. IV. Aufl. S. 517 zitiert.

Wasser als Sperrflüssigkeit in die Jodkaliumlösung gedrängt wird; reines Wasser aber wirkt katalytisch auf den Ozonzerfall. Es kann dies aber nicht die einzige Fehlerquelle sein, denn LADENBURG und QUASIG ermitteln bei 10 von 22 Bestimmungen titrimetrisch zuviel Ozon. In der Tat könnte die Reaktion zwischen Ozon und Jodkalium durch komplizierte und noch nicht genügend aufgeklärte Nebenreaktionen gestört sein.¹ Diese wirken offenbar in der Richtung einer zu großen Jodabscheidung. Wird nämlich der genannten Fehlerquelle vorgebeugt, was TREADWELL und ANNELER durch Einpressen der JK-Lösung in den Glasballon gelingt, so ergibt von 11 Versuchen bloß ein einziger einen zu kleinen, 10 einen zu großen Ozongehalt, im Mittel $+2.1\%$, doch fallen zwei von diesen 10 Versuchen nicht ins Gewicht, die gerade die größten Abweichungen aufweisen, der eine, weil er durch einen Wägefehler entsteht, der andere weil die Ozonisierung eine sehr geringe, weniger als zwei Gewichtsprocente war. Für die übrigen beträgt das Mittel der Abweichungen nur $+0.7\%$.²

In unserer Versuchsanordnung ist der von TREADWELL und ANNELER erwähnte Fehler vermieden, das Gas kam mit reinem Wasser nicht in Berührung, sondern wurde direkt in die Jodkaliumlösung eingesaugt. Man hätte daher vermuten dürfen, daß die Durchleitungsgeschwindigkeit keine Rolle spielt; nun ist sie bei unseren Versuchen geringer als wie TREADWELL und ANNELER empfehlen — 200 bis 300 ccm statt 500 bis 600 ccm in 30 Minuten —, andererseits ist auch unsere Ozonkonzentration fast doppelt so groß als sie den genannten Forschern zur Verfügung stand, $\pi = 9-10\%$ Atm. gegen $4-6\%$ bei TREADWELL und ANNELER. Und es war somit die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß das höher konzentrierte Ozon katalytisch zerfällt, bevor es mit dem Jodkalium in Reaktion tritt, obzwar die bisher vorliegenden Daten keinen Anhaltspunkt geben, um auf eine Erhöhung des Prozentfehlers mit Zunahme der Ozonkonzentration schließen zu können (vgl. TREADWELL und ANNELER l. c. S. 89), wenn der Kontakt mit reinem Wasser ausgeschlossen ist.

Es war also in der eigenen Versuchsanordnung³ zu prüfen,

¹ Vgl. z. B. BRAY, *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 480. Stickoxyde geben auch zu große Jodabscheidung aber Nachbläunung.

² Hierbei ist natürlich auch die absolute Richtigkeit der Wägungen vorausgesetzt.

³ FISCHER und MASSENEZ, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 242 geben an, daß sie beim Verdünnen hochprozentigen Ozons mit Sauerstoff keine wesentliche Titererhöhung erhielten. Ihre Capillare hatte 0.3 mm Durchmesser.

ob bei rascherem Durchleiten resp. geringerem Partialdruck die titrimetrisch gefundene Ozonmenge ansteigt. Zu diesem Zwecke konnte ein bestimmtes ozonisiertes Gasquantum entweder für sich oder mit einem meßbaren Volumen Sauerstoff verdünnt durch das Jodkaliumgefäß gesaugt werden. Der Gasstrom trat hierbei durch eine flachgestellte Capillare von 0.8 mm Durchmesser in die meist 0.2-norm. JK-Lösung (etwa 25 ccm). Ähnlich haben auch FISCHER und MASSENEZ (l. c.) Ozon titriert. Der beizumischende Sauerstoff wurde entweder unmittelbar vor dem JK-Gefäß in die Rohrleitung an (Fig. 1 [7]) kugelig aufgeblasener Einsatzstelle eingeführt, dann war die Mischung natürlich keine vollkommene. Oder er wurde direkt in die Auffangöffnung des FISCHER-MASSENEZschen Apparates eingeleitet (Fig. 1 [1]), womit die beabsichtigte Vermischung wirklich erzielt wurde. (Das Zuführungsrohr mündet oberhalb der verdünnten H_2SO_4 direkt in den Gasraum.)

Um im letzteren Falle die eventuellen Komplikationen zu umgehen, die durch die konzentrierte Schwefelsäure bei variiertem Ozonpartialdruck entstehen konnten, wie Löslichkeit, Reaktionen usw. war der Ozonisorator direkt an das Rohr zum Dreiweghahn angeschmolzen. Es zeigte sich gegen die Erwartung, daß die Durchleitungsgeschwindigkeit einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß ausübt, wenn sie zu klein ist; bei einer Strömungsgeschwindigkeit, die einer Stromstärke von 2 Amp. entspricht, ist demnach eine bestimmte Korrektur anzubringen, durch die der Fehler kompensiert wird; schon bei einer Stromstärke von 3 Amp. ist aber eine Abweichung nicht mehr konstatierbar, trotzdem der Ozonpartialdruck gleich, ja sogar etwas gesteigert war. Die meisten Versuche wurden indes, um den Ozonisierungsapparat nicht zu überlasten, mit einer Stromstärke von 2 Amp. ausgeführt. — Dieses Verhalten des Ozons gegen JK-Lösung schien einigermassen überraschend, da doch TREADWELL und ANNELER bei einer Durchleitungsgeschwindigkeit 0 sehr gute Resultate erhalten, wenn sie nämlich JK-Lösung in das mit Ozon gefüllte Glasgefäß einpressen. Es war daher anzunehmen, daß irgend eine Verunreinigung in der Leitung zwischen Ozonisorator und Gefäß die beobachtete Abweichung verursacht. Allein der gleiche Fehler wurde gefunden zu verschiedenen Zeiten auch mit einer bis auf den Dreiweghahn und die Eintrittscapillare völlig erneuten Apparatur und vor allem auch dann, wenn man den Sauerstoff unmittelbar vor der Capillare einleitet, so daß die (teilweise) Verdünnung sich bloß auf den Raum innerhalb der Capillare be-

beschränkt. Ferner ist die Differenz unabhängig von der Konzentration der JK-Lösung; man erhält bei 2 Amp. (also etwa 450 ccm pro Stunde) dieselbe Ausscheidung mit 0.2-norm., wie mit 1-norm. oder 1.5-norm. JK-Lösung, bei einer Durchleitungsgeschwindigkeit von ca. 700 ccm pro Stunde (3 Amp.), aber schon mit 0.2-norm. JK-Lösung stimmende Zahlen. Für die Praxis der Ozonbestimmung nach dem Durchleitungsverfahren ist dies insofern von Belang, als das Verfahren bei vielfachen Bestimmungen infolge der Preislage des Jodkaliums ein recht kostspieliges ist.¹ Schließlich mußte man sich auch noch überzeugen, daß bei konstanter Strömung die Titration von der Blasengröße unabhängig ist; die Blasen sind klein, wenn die Capillare frei in das die Lösung enthaltende Rohr mündet, groß, wenn sich das Rohr an die Capillare anlegt.

Die eben besprochenen Verhältnisse werden durch die folgende Tabelle illustriert; der Ozonpartialdruck betrug 9—10%, die Konzentration wurde stets zu Beginn und Ende des Versuches bestimmt und unterschied sich nur um höchstens 1%, die JK-Lösung war 0.2-norm.

Tabelle 1.

Stromstärke im Ozonisorator A.	Thiosulfat pro Stunde in ccm	Zuleitung v. O ₃ mit einer Stromstärke von A.	Thiosulfat hierauf titriert pro Stunde in ccm	Differenz in %	Anmerkung bezüglich der O ₃ -Einführung
3	102	3	103	1	eingeleitet in die Capillare
3	247	3	246	-0.5	eingeleitet in den Ozonisorator
3	247	3	247	0	eingeleitet in die Capillare
3	237	3	236	-0.5	"
2	163	2	170	4	eingeleitet in den Ozonisorator
2	156	2	161	3	"
2	156	4	162	4	"
2	153.5	2	159	4	"
2	153.5	4	159	4	"
2	153	2	159	4	eingeleitet in die Capillare
2	116	2	120	3	"

Einfluß der Blasengröße:

kleine Blasen: pro Stunde	153 ccm	} Stromstärke 2 Amp.
mittlere „ „ „	153 „	
große „ „ „	153.6 „	

¹ Außerdem tritt bei höheren JK-Konzentrationen störend die Bildung von J₂O₅ in der Capillare auf.

Einfluß der JK-Konzentration:

0.2-norm. JK:	pro Stunde	153 ccm	} Stromstärke 2 Amp.
1- „ JK:	„ „	152 „	
0.2- „ JK:	„ „	153 „	
1.5- „ JK:	„ „	151 „	

Nach den Ergebnissen obiger Tabelle ist man gezwungen anzunehmen, daß sich unter den Versuchsbedingungen eine um 3—4% zu geringe Ozonkonzentration durch die Titration ergibt, wenn die Stromstärke 2 Amp. beträgt, während die Resultate schon bei einer Stromstärke von 3 Amp. als richtig angesehen werden müssen. Die weiterhin tabellierten Zahlen sind so notiert, wie sie gefunden wurden, die Korrektur aber ist erst am Schlusresultat vermerkt. Ferner folgt aus den Versuchen die Notwendigkeit, sich bei höheren Ozonkonzentrationen jedesmal erst der richtigen Durchleitungsgeschwindigkeit in analoger Weise versichern zu müssen.

Eine Fehlerquelle, der die Methode von TREADWELL und ANNELER nicht ausgesetzt ist, kommt allerdings noch für diese Versuche in Frage. Es ist dies das Auftreten von J_2O_5 -Nebeln, die, fortgerissen, zu einer verminderten Jodausscheidung Anlaß geben würden. Wie indes ENGLER und WILD,¹ ebenso LADENBURG und QUASIG (l. c.) bemerken, ist die Menge von J_2O_5 selbst bei stärkerer Nebelbildung eine minimale, und in Übereinstimmung mit den Angaben dieser Forscher ist auch der Prozentfehler, den die Mitnahme von Jod aus dem Titrationsgefäß verursacht, eine durchaus zu vernachlässigende Größe. Um dies zu prüfen, wurde das Gas, nachdem es die Jodkaliumlösung passiert hatte, durch ein mit Glaswolle gefülltes kleines Röhrchen² geleitet, und nach Zusatz angesäuerter JK-Lösung titriert.

Tabelle 2.
ca. 10 % Ozon.

Konzentration der JK-Lösung	Stromstärke	Ozontitriert Thios. in ccm	J_2O_5 - Abscheidung	Differenz in %
0.2-norm.	3	62	0.1—0.15	0.2—0.3
0.2- „	6	67	0.1	0.2
0.5- „	2	208	0.8	0.4 ³
0.2- „	2	400	1	0.2

¹ Berl. Chem. Ber. 29 (1896), 1929.

² In einem gelegentlich nachgeschalteten zweiten Röhrchen war kein Jod mehr nachweisbar (s. ENGLER und WILD).

³ Hier wurde das Gas in konz. KOH aufgefangen.

Der durch die Nebelbildung verursachte Fehler ist also sehr klein, nur 0.2—0.4% und kompensiert sich wohl zum Teil mit der obenerwähnten, der Titrationsmethode als solcher eigenen Abweichung im Sinne einer etwas zu grossen Jodabscheidung. Sehr gross wird hingegen der Prozentfehler, wenn sich J_2O_5 als fester Körper ausscheidet und nicht mit titriert wird; dies tritt vor allem in konzentrierten JK-Lösungen ein, oder, wenn der Gasstrom unter schwachem Überdruck stofsweise durch weite Röhren (nicht Capillarröhren) in die Jod-Kaliumlösung mündet. Bei einer 0.2-norm. JK-Lösung und Capillarröhren,¹ wie sie auch FISCHER und MASSENEZ gebrauchen, die ebenfalls in diesen Messungen verwendet wurden, wird dieser Fehler vermieden. Es bildet sich dann im Capillarrohr nur ein ganz leichter, in Wasser gut löslicher Anflug des weissen Niederschlages.

Eine zusammenfassende Beurteilung des über die Titration Gesagten ergibt also, dafs unter den nötigen Kautelen bezüglich der Durchleitungsgeschwindigkeit das JK-Verfahren zwar nicht hohen Ansprüchen an Exaktheit genügt, immerhin aber befriedigend verläfslich arbeitet. Man wird als Grenze seiner Genauigkeit annehmen dürfen, dafs bei mehrfachen Bestimmungen ein 1% überschreitender konstanter Fehler mit Sicherheit ausgeschlossen ist, unter Zugrundelegung der Arbeit von TREADWELL und ANNELER. Bezüglich der Ausführung der Titration sei noch bemerkt, dafs die verwendete Thiosulfatlösung auf Bichromat nach VOLHARD² eingestellt war und wiederholt kontrolliert wurde; die Bichromatlösung selbst war mit einer abgewogenen Menge sublimierten Jods über Thiosulfat verglichen; die Mafsgeräte waren geeicht.

Über die Eichung des Calorimeters, Thermometers, Wärmeschutz usw. finden sich die Angaben bei der nun folgenden Beschreibung der Versuchsanordnung.

Versuchsanordnung (vgl. Fig. 1 und 2).

Das Ozon wurde in dem Apparat von FISCHER und MASSENEZ erzeugt, also durch Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 an einem feinen gutgekühlten Platinstreifen (Fig. 1 [1]); durch ein enges Glasrohr, an welches ein mit gefärbtem Wasser gefülltes Manometer ange-

¹ Die Capillarröhren in diesen Versuchen hatten 0.8 mm Durchmesser.

² METZ, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 277.

blasen ist (Fig. 1 [3]) und zwei Quecksilberschlüsse (Fig. 1 [2]) wird die Verbindung zum Trockenapparat (Fig. 1 [4]) hergestellt. Dieser besteht aus zwei aneinander geschmolzenen, flach gelegten Glasröhren, die insgesamt etwa 400 ccm konzentrierter H_2SO_4 enthalten, und durch welche das Gas in feinen Bläschen perlt. Weiterhin führt ein enges Glasrohr zu einem Hahn (Fig. 1 [5]), der die Einführung eines verdünnenden Gases in das System gestattet, und

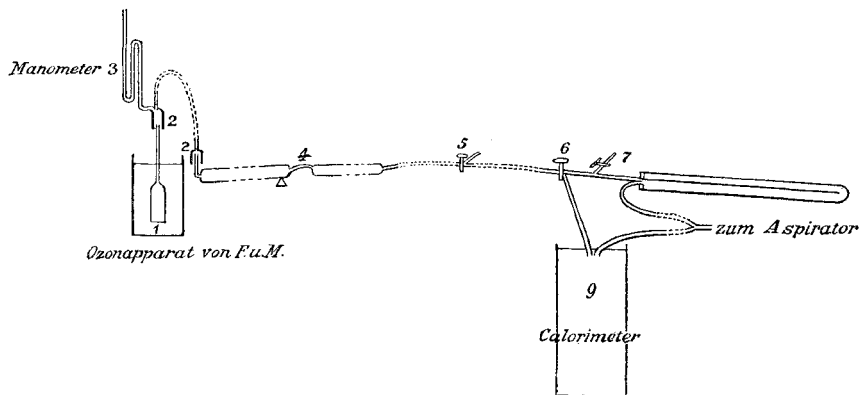


Fig. 1.

zu einem mit ganz wenig Paraffin gefetteten Dreiweghahn (Fig. 1 [6]). Je nach dessen Lage mündet der Gasstrom entweder in das mit IK gefüllte Absorptionsgefäß (Fig. 1 [8]) oder in das Calorimeter (Fig. 1 [7]) und wird schließlich desozonisiert in den Aspirator gesaugt. Die ganze Apparatur ist bis auf die beiden Quecksilberdichtungen, die durch einen Diffusionsraum geschützt sind, verblasen, soweit sie mit ozonisiertem Gas in Kontakt kam.

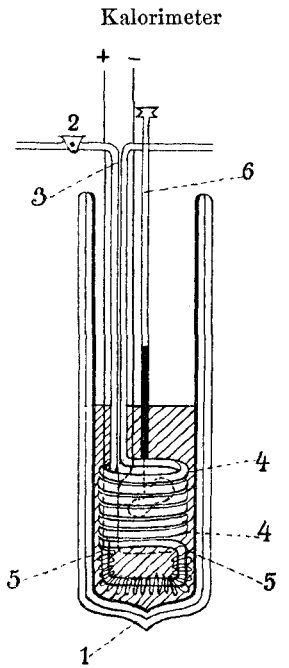
Der Gesamtraum, der dem Gase zwischen Entwicklungsapparat und Dreiweghahn nach Einfüllen der H_2SO_4 zur Verfügung steht, beträgt etwa 150 ccm.

Der FISCHER-MASSENEZ-Ozonapparat gibt bei gleichmäßiger Kühlung eine recht konstante Ozonisierung; bisweilen zeigte sich ein kleiner Gang; da aber die Ozonisierung vor und nach dem Versuch bestimmt wurde, konnten diese Änderungen der Ozonisierung berücksichtigt werden. War vor und nach dem Versuche die Ozonisierung um mehr als 5% verschieden, so wurde der Versuch überhaupt verworfen. In diese 5% gehen noch ein die Fehler der Analyse und der Versuchsmethode selbst. Denn man bestimmte

die Ozonisierung, indem man die reagierende Ozonmenge der Zeit proportional setzte, welche der Gasstrom durch den Apparat fließt. Voraussetzung ist, daß der manometrische Druck, die Temperatur am Anfang und Ende des Versuches, die Stromstärke während des ganzen Versuches konstant geblieben sind. Für letzteres war völlig Gewähr geboten durch Verwendung einer nur für diese Experimente reservierten Akkumulatorenbatterie von 20 Volt Spannung und großer Kapazität, überdies war in den Stromkreis ein Amperemeter eingeschaltet, das noch Schwankungen von 3‰ hätte mit Sicherheit erkennen lassen. Was die Temperatur anlangt, so kann angenommen werden, daß sie während der Versuchsdauer kaum mehr als 2° differiert habe; die hierdurch verursachte Ungenauigkeit beträgt, da etwa 220 ccm Gas durch den Apparat geleitet waren (2 Amp. je 30 Minuten), nur ca. 4‰. Zur genauen Fixierung des Druckes und Volumens dient ferner das schon erwähnte Manometer. Indem man, sofern dies überhaupt nötig war, am Schlusse jedes Versuches die Saugwirkung entsprechend änderte, konnte die Wassersäule bis zu einer gut sichtbaren Marke getrieben, und so das zu Beginn vorhandene Volumen und der ursprüngliche Druck wieder erhalten werden. Von den sehr langsamen barometrischen Schwankungen kann abgesehen werden. Um sich über die Genauigkeit dieses Verfahrens zu orientieren, sei angenommen, daß eine Druckdifferenz von $\frac{1}{2}$ cm Wassersäule nicht ausgeglichen worden sei, was bei noch nicht hinreichender Übung möglich gewesen wäre. Der durch die Druckdifferenz (0.5 mm Hg) bedingte Fehler ist dann noch durchaus zu vernachlässigen, nicht aber der durch die Volumendifferenz verursachte. Denn jede Änderung des Druckes ist mit einer Verschiebung der Einstellungshöhe der Sperrflüssigkeit im Ozonisorator verknüpft, daher auch mit einer Volumenänderung; und da das Aufsaugrohr im Ozonisorator an der der Marke entsprechenden Stelle einen Querschnitt von etwa 3 qcm hatte, betrüge die Volumenänderung 1.5 ccm oder 0.75‰. Die größeren Differenzen in den gemessenen Ozonisierungen bei den ersten Versuchen sind teilweise dem Umstande zuzuschreiben, daß auf die genaue Volumenabgrenzung noch nicht genügend Gewicht gelegt wurde.

Die Ausführung der Versuche geschah nun in folgender Weise. Erst wurde etwa eine Stunde Ozon durch das ganze System geleitet, hierbei war der Dreiweghahn gegen das JK-Gefäß gestellt und Hahn (Fig. 1 [7]) geöffnet, so daß das Gas in die Luft entweichen

konnte; hierbei passierte es noch ein in der Zeichnung fortgelassenes Natronkalkrohr und eine Wassersäule, die so bemessen war, daß der manometrische Druck der Marke am Manometer entsprach. Zu gegebener Zeit wurde Hahn 7 geschlossen und der Aspirator in Gang gesetzt, hierauf, meist nach 30 Minuten, der Dreiweghahn umgelegt und das Gas in das Calorimeter geleitet. Zwischen Calori-



$\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ natürl. Gröfse.

Fig. 2.

meter und Aspirator war noch eine so bemessene Wassersäule eingeschaltet, daß sich der Druck beim Umlegen des Hahnes nicht merklich änderte. Nach abermals 30 Minuten wurde das Gas dann wieder in die inzwischen erneute Jodkaliumlösung geführt und wiederum titriert.

Es erübrigt nun noch die Beschreibung des eigentlichen Calorimetergefäßes. Dieses bestand zunächst aus einem WEINHOLD DEWARSchen Gefäß (Fig. 2 [1]) als Calorimeterhülle, bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. In diese führt vom Dreiweghahn (Fig. 2 [2]) ein Glasrohr von 4 mm Kaliber, das an seinem unteren Ende zweimal rechtwinklig umgebogen ist und in ein $\frac{3}{4}$ m langes spiralförmig gewundenes Kupferrohr mündet. Dieses Rohr hatte einen äußeren Durchmesser von $6\frac{1}{2}$, einen inneren von $4\frac{1}{2}$ mm und ein Volumen von demnach 11 ccm. Daher blieb das desozoneerte und erwärmte Gas bei einer Stromstärke von 2 Amp. 1.5 Minuten, bei

einer Stromstärke von 3 Amp. nur 1 Minute in dem Kupferrohr. Die Desozoneation erfolgte unmittelbar vor dem Eintritt des Gases in das Kupferrohr in dem Glasrohr zwischen den Stellen 5 . . . 5 (Fig. 2), wo sich einige Gramm pulverisierten Natronkalkes befanden. Zur Vermeidung eines toten Raumes waren vor dem Verschmelzen zwischen Dreiweghahn und Natronkalk einige sorgfältig gereinigte Glasrohrenden eingelegt.

Die Temperaturerhöhung wurde mittels eines Beckmannthermometers mit Fernrohr abgelesen (dieses ist in der Figur nicht gezeichnet). Es war möglich noch 0.001° zu schätzen. Eine elektrische Klopfvorrichtung wurde in üblicher Weise benutzt. Die

Eichung des Thermeters und des ganzen Apparates geschah auf elektrischem Wege, wozu ein in der Figur 2 gezeichneter, mit Seide isolierter Manganindraht von 2 m Länge und $9.50 \, \Omega$ Widerstand diente. Die Enden dieses Drahtes waren an 1 mm dicke Kupferdrähte angelötet, die in nicht gezeichneten Glasröhren aus dem Calorimeter führen. Es wurde Strom und Spannung gemessen, ersterer in einem frisch geeichten Präzisionsinstrument von Siemens & Halske, letztere mit dem Kompensationsapparat; die entwickelte Wärmemenge war so dosiert, daß die Temperaturerhöhung von der gleichen Größe wurde wie beim Ozonzerfall selbst, auch wurde in demselben Thermometerabschnitt gearbeitet und die Eichung während der Versuche öfters wiederholt; man ist so bekanntlich von Strahlungs- und Leitungsverlusten weitgehend unabhängig, andererseits bietet die Eichung selbst ein gutes Kriterium für die Genauigkeit der Temperaturablesung.

Außer den vier gläsernen Röhren, die als Zu- und Ableitung für den Gas- und elektrischen Strom dienen, taucht in das Calorimeter neben dem Thermometer ein Rührer. Derselbe war in seinem oberen Teile zur Verminderung der Wärmeleitung aus Glas, der schraubenförmige Rührer selbst aus Metall; es genügte eine sehr geringe Tourenzahl (1 pro Sekunde). Der ganze Apparat war völlig in einen mit Watte gefüllten Kasten eingebaut und auch das WEINHOLDSche Gefäß mit Watte bis nahe an den Wasserspiegel vollgestopft. Infolgedessen blieb die Wärmekapazität des Calorimeters während der ganzen mehrere Wochen dauernden Versuchszeit ungeändert; dagegen gelang es nicht, was bei den zahlreichen notwendigen Kommunikationen ja auch nicht zu erwarten war, einen sehr weitgehenden Abschluß gegen die Außentemperatur zu erzielen. Es war aber möglich, die Zimmertemperatur innerhalb solcher Grenzen konstant zu halten, daß diese Störungen einen nur geringen Fehler bedingen, trotz der überhaupt nur beobachteten Temperaturerhöhung von 0.1° in $\frac{1}{2}$ Stunde. Auch hier dienen die Eichversuche zur Orientierung und Beurteilung der Genauigkeit der Temperaturbestimmung.

Eichung.

Fließt durch t Sekunden ein Strom von A Amp. bei V Volt Spannung, so ist die im Calorimeter produzierte Wärmemenge $Q = 0.239 \cdot A \cdot V \cdot t$, und wenn die hierdurch verursachte Temperatur-

erhöhung in Graden ϑ beträgt, so ergibt sich der Wasserwert des Calorimeters zu

$$W = 239 \cdot \frac{A V t}{\vartheta} \cdot 10^{-6}$$

für 0.001°.

Die Zimmertemperatur wurde während der Versuchsdauer tunlichst konstant erhalten, die unvermeidlichen Temperaturschwankungen äußerten sich wegen der guten Wärmeisolation nur mit ihren linearen Gliedern. Andererseits erfolgte der Wärmeaustausch zwischen Draht und Calorimeter so rasch, daß nach Unterbrechung des Stromes der Temperaturgang sofort geradlinig verlief. Die Temperaturerhöhung wurde auf graphischem Wege ermittelt, der beliebig herausgegriffene Versuch 7 gibt hierfür ein Beispiel.

Tabelle 3.

Versuchsdauer 30 Minuten.

Nr. und Datum des Versuches	Stromstärke A	Zugeführte Energie in g-Calor.	Temperaturerhöhung in °	Wärmewert des Calorimeters pro 0.001°	Abweichung vom Mittelwert in %
1					
25. I. 08.	0.0800	26.1	0.078	0.335	− 0.9
2					
25. I.	0.0700	20.0	0.059	0.339	+ 0.3
3					
25. I.	0.0800	26.1	0.078	0.335	− 0.9
4					
28. I.	0.0850	29.5	0.087	0.339	+ 0.3
5					
28. I.	0.105	45.0	0.132	0.341	+ 0.9
6					
1. II.	0.120	58.8	0.176	0.335	− 0.9
7					
1. II.	0.095	36.9	0.109	0.339	+ 0.3
8					
2. II.	0.075	23.0	0.067	0.343	+ 1.5
9					
2. II.	0.085	29.5	0.087	0.339	+ 0.3
10					
10. II.	0.080	26.1	0.078	0.335	− 0.9

Mittelwert $W = 0.338$ Calorien; mittlerer Fehler 0.3 %

Die so erhaltenen Zahlen für den Wasserwert des Calorimeters sind in der Tabelle 3 auf folgender Seite angeführt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der verschiedenen Versuche eine befriedigende, wenn man bedenkt, daß es sich nur insgesamt um eine

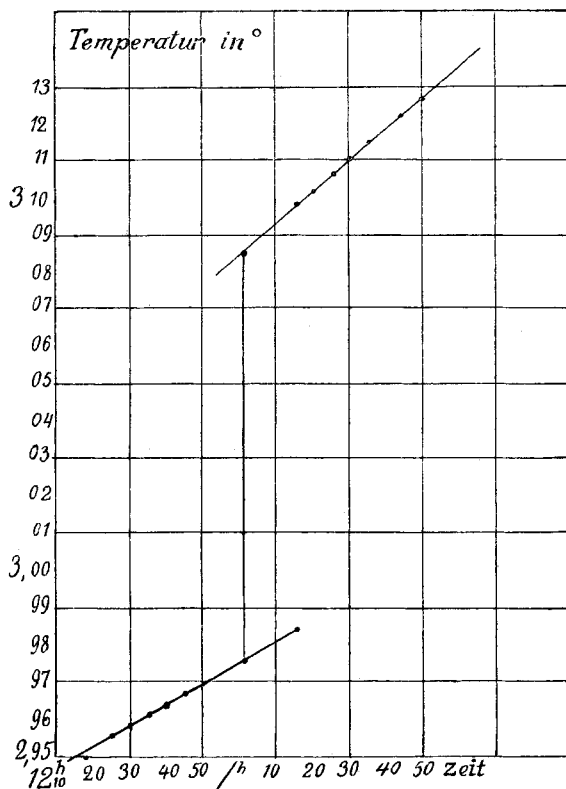


Fig. 3.

Versuch 7. Temp.-Erhöhung 0.109°. Dauer des Durchleitens v. 12^h 16'—1^h 16'.

durchschnittliche Temperaturerhöhung von 0.1° handelt. Als calorimetrischer Wasserwert ergibt sich pro 0.001° $W = 0.338$ Cal. und die Abweichungen vom Mittelwert liegen unter 1% mit Ausnahme eines Versuches, wo der Fehler 1.5% beträgt. Die Fehler der Temperaturmessung für sich überschreiten also im allgemeinen kein Prozent, der mittlere Fehler derselben ist nur 0.3%.

Ozonzerfall.

Es wurde in ähnlicher Weise verfahren wie oben und die Temperatur auf graphischem Wege ermittelt. Nur tritt hier, da der

Ozonzerfall und die Wärmeentwicklung im Inneren des Glasrohres resp. Kupferrohres statt hat, nicht sofort nach Abstellen des Ozonstromes der lineare Verlauf der Temperaturkurve hervor, auch setzt der Temperaturanstieg nicht momentan ein.

Schon nach 5—10 Min. stellt sich aber auch hier ein streng geradliniger Zug der Temperaturzeitkurve ein, so daß die graphische Extrapolation keine Schwierigkeit bietet (Beispiel Fig. 4, Versuch 7 und 8 Ozonzerfall). Die lineare Extrapolation rechtfertigt sich durch

Tabelle 4.

Nr. des Versuches	Datum 1908	Dauer der Versuches	Zerfallene Ozonmenge in g	Titration vor u. nach d. Versuch pro Stunde g Ozon	Beobachtete Temperaturerhöhung	Stromstärke in Amp.	Temperaturerhöhung pro Millimol	Differenz der Ozonisation in %	Abweichung v. Mittelwert in %
1	11. II.	30	0.0575	0.116 0.114	0.120	3	0.100	1.7	-0.5
2	11. II.	30	0.0568	0.114 0.113	0.120	3	0.101	0.7	+0.5
3	11. II.	30	0.0568	0.113 0.114	0.120	3	0.101	0.7	+0.5
4	11. II.	30	0.0573	0.114 0.115	0.120	3	0.100	0.7	-0.5

Mittelwert 0.1005, mittlerer Fehler 0.3 %

Tabelle 5.

1	18. I.	36	0.0518	0.0883 0.0845	0.107	2	0.0992	+4.5	-3.5
2	18. I.	30	0.0414	0.0845 0.0812	0.086	2	0.0998	+4.0	-2.9
3	19. I.	30	0.0421	0.0850 0.0835	0.092	2	0.1050	+1.8	+2.1
4	19. I.	30	0.0415	0.0835 0.0825	0.080	2	0.0925	+1.2	-1.0
5	19. I.	30	0.0409	0.0825 0.0810	0.086	2	0.1010	+1.9	-1.8
6	2. II.	40	0.0526	0.0793 0.0785	0.117	2	0.1070	+1.0	+4.1
7	8. II.	30	0.0407	0.0794 0.0835	0.090	2	0.1060	-5.0	+3.1
8	8. II.	30	0.0429	0.0835 0.0880	0.093	2	0.1040	-5.2	+1.1
9	11. II.	30	0.0325	0.0650 0.0650	0.070	2	0.1030	0	0
10	11. II.	30	0.0328	0.0650 0.0660	0.068	2	0.998	-1.5	-3.5

Mittelwert 0.1028, mittlerer Fehler 1 %¹

¹ Berechnet ohne Versuch 6.

den sehr nahe parallelen Verlauf der Vor- und Nachperiode. Aus demselben Grunde ist es gestattet, die gesuchte Temperaturdifferenz

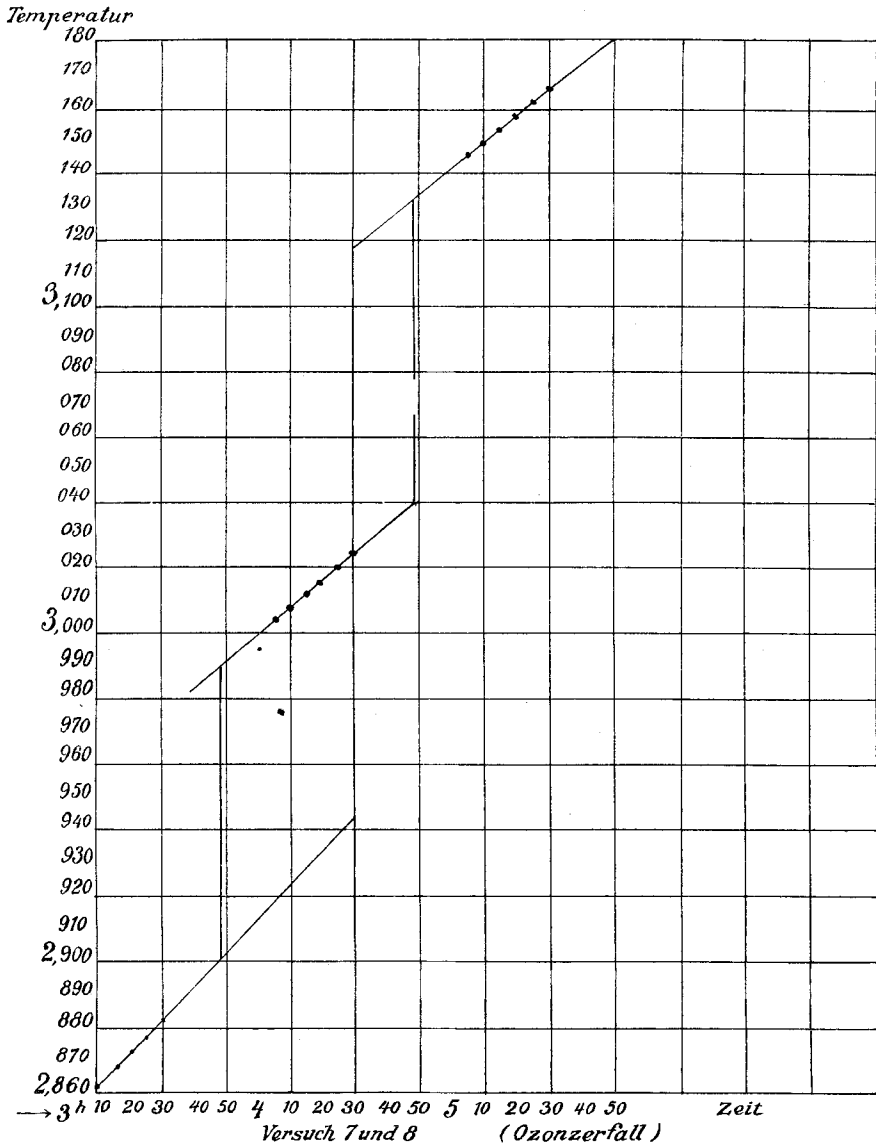


Fig. 4.

für jenen Zeitpunkt zu bestimmen, der in der Mitte des Zeitintervalles liegt, in welchem die Kurve schwach S-förmig gekrümmt ist

(z. B. Versuch 7, Fig. 4, Versuchsdauer 3 Uhr 30 Min. bis 4 Uhr, Ordinatendifferenz 3 Std. 48 Min. gewählt). Die hieraus entspringende Ungenauigkeit ist eine ganz minimale und der mittlere Fehler der Temperaturbestimmung auch beim Ozonzerfall ist kaum höher einzuschätzen, als bei der Eichung. Er dürfte 0.5 % nicht übersteigen.¹

Die mit einer Stromstärke von 2 Amp. ausgeführten Versuche sind in der Tabelle 5 zusammengestellt, die mit 3 Amp. in Tabelle 4. Die letzteren, die zeitlich später angestellt wurden, zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung; die Abweichung vom Mittelwert beträgt nur 0.5 %, obzwar sich in diesem die Fehler der Temperatur- und analytischen Messung addieren. Die Ozonisierung war in dieser Versuchsreihe besonders konstant, ebenso die Aufsentemperatur, die bei der geringen Temperatursteigung im Calorimeter den Verlauf der Temperaturkurven so gut wie ausschliesslich beeinflusst. Es ist daher das Resultat von Tabelle 3 mit doppeltem Gewichte zu zählen.

Die Versuche von Tabelle 5 weisen bedeutend stärkere Abweichungen auf; da die zerfallene Ozonmenge geringer ist, sind sowohl die Fehler der Temperatur wie der Gehaltsermittlung von gröfserem Belang; auch war die Ozonisierung nicht so konstant wie bei Anwendung von 3 Amp., vielmehr läfst sich bei den einzelnen Versuchsreihen ein leichter Gang der Ozonisierung erkennen. Auch fallen die Versuche zeitlich früher, so dafs noch eine geringere Übung in der Handhabung der Apparatur vorauszusetzen ist. Unter diesen Umständen mufs man es als eine befriedigende Bestätigung betrachten, dafs der mit 2 Amp. erhaltene Mittelwert um fast 2.5 % höher gefunden wurde, als der 3 Amp. Wert. Nach den obigen Auseinandersetzungen über die Titration bei verschiedenen Durchleitungsgeschwindigkeiten wäre eine gleichsinnige Abweichung von ca. 4 % zu erwarten gewesen.

Als endgültiges Resultat ergibt sich nunmehr:

Temperaturerhöhung pro Millimol Tabelle 3: 0.1005°, Gewicht 2,
korrigierte Temperaturerhöhung pro Millimol Tabelle 4: 0.0990°,

¹ Durch blinde Versuche wurde festgestellt, dafs Sauerstoff entwickelt mit 3 Amp. Stromstärke und durch den ganzen Apparat geleitet, keine Änderung des Temperaturgradienten im Calorimeter hervorruft. Da Natronkalk Feuchtigkeit unter Wärmeentwicklung bindet, ist diese Feststellung wichtig.

Gewicht 1, mithin unter Berücksichtigung der bei der Desozonisierung zu leistenden äußeren Arbeit nach Tabelle 3.¹

34100 Calorien pro Gramm-Molekül.

Der wahrscheinliche Fehler dieses Resultates beträgt zwar nur 1 %; da es aber wegen der Mängel der Gehaltsbestimmung möglich ist, daß sich ein konstanter Fehler von etwa 0.5—1 % überlagert, kann die Sicherheit des Wertes doch nicht höher als auf $\pm 2\%$ eingeschätzt werden. Der Wert liegt in der Mitte der beiden von MULDER erhaltenen Zahlen, näher an dem scheinbar verlässlicheren Werte des indirekten Verfahrens.

In der folgenden Übersicht sind die bisher gemessenen Zahlen für die Wärmetönung nochmals zusammengestellt.

BERTHELOT 1876 indirekt	29 800 Calorien
MULDER und v. D. MEULEN 1882 indirekt	33 700 Calorien
v. D. MEULEN 1883 indirekt	32 800 Calorien
v. D. MEULEN 1883 direkt	36 500 Calorien
JAHN 1908 direkt	34 100 Calorien.

¹ Wasserwert des Calorimeters 0.338 pro 0.001°. S. 353. Bei Versuch 9 und 10 wurde als Kathode im Ozondarstellungsapparat eine PbO₂-Platte und frische H₂SO₄ benutzt, um die geringe Beimischung von Wasserstoff auszuschließen. PICKEL, *Zeitschr. anorg. Chem.* **38** (1904), 307, hat nachgewiesen, daß Ozon H₂ in Glasgefäßen bei 70—90° unter Wasserbildung reagiert.

Charlottenburg, Phys. Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1908.