

Über das Auftreten von Nebeln bei chemischen Reaktionen

Von

Viktor Rothmund

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1918)

So häufig man auch bei chemischen Reaktionen die Bildung von Nebeln beobachtet hat, sind doch die Fragen nach der Zusammensetzung und den Eigenschaften derselben, nach den Bedingungen, unter denen sie entstehen und nach der Ursache ihrer Beständigkeit zum größten Teile ungelöst. Am bekanntesten sind die Nebel, die bei der Einwirkung von flüchtigen Säuren auf Ammoniak entstehen sowie diejenigen, die bei der langsamen Oxydation des Phosphors auftreten. Ferner hat man bei der Einwirkung von Ozon auf gewisse Reduktionsmittel, wie Lösungen von Jodkalium oder schwefliger Säure, Nebelbildung beobachtet, diese Erscheinung aber meistens rein chemisch zu deuten versucht. Namentlich G. Meißner,¹ der diese Nebel sehr eingehend untersucht hat, hat die Ansicht ausgesprochen, daß ihre Bildung auf eine dritte Modifikation des Sauerstoffes, das von Schönbein angenommene Antozon, welches zum Ozon in elektrisch polarem Gegensatz stehen soll, zurückzuführen sei. Auch

¹ Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover, Hahn'sche Hofbuchhandlung, 1863. — Neue Untersuchungen über den elektrisierten Sauerstoff. Göttingen, in der Dieterich'schen Hofbuchhandlung, 1869.

spätere Arbeiten, die sich mit diesen Nebeln beschäftigen, sind meistens in der Absicht unternommen worden, zu entscheiden, ob diese merkwürdige Nebelbildung von dem Antozon herrührt oder nicht. Deshalb möchte ich, bevor ich auf die Frage nach der Ursache der Beständigkeit dieser Nebel eingehe, einen Überblick über die Geschichte des Antozons geben, die, wenn auch mit der vorliegenden Untersuchung nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehend, doch in mehrfacher Hinsicht interessant ist.

Geschichte des Antozons.¹

Die Entdeckung des Ozons durch Schönbein erfolgte im Jahre 1839. Von einer dazu im polaren Gegensatz stehenden dritten Sauerstoffmodifikation ist erst sehr viel später die Rede, nämlich zuerst in einem Brief an Faraday vom 17. September 1857² und in einer Abhandlung aus dem folgenden Jahre.³ Ausführlicher hat er seine Anschauungen hierüber in dem dritten Abschnitt seiner fortgesetzten Untersuchungen über den Sauerstoff dargelegt, der überschrieben ist: »Über die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Sauerstoffsäuren und die chemisch-gegenständlichen Zustände des thätigen Sauerstoffs.«⁴ Zwischen den verschiedenen Gruppen von Superoxyden, zum Teil auch von Oxyden und Sauerstoffsäuren besteht nach der dort entwickelten Ansicht ein grundsätzlicher Unterschied. Die einen, deren wichtigste Vertreter die Superoxyde des Bleies, Mangans usw. und die freien Halogene sind, welch letztere

¹ Vgl. Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon. Halle, 1879. C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig, 1904. G. Bodländer, Über langsame Verbrennung. Sammlung chemisch-technischer Vorträge, III, 11 und 12. Stuttgart, 1899. G. A. W. Kahlbaum und Ed. Schaer, Christian Friedrich Schönbein. 6. Heft der Monographien aus der Geschichte der Chemie. Leipzig, 1901. L. Birkenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds. 7. Band der Sammlung: Die chemische Analyse. Stuttgart, 1909. E. Fonrobert, Das Ozon. Stuttgart, 1916.

² Kahlbaum, A. a. O., p. 85.

³ J. f. pr. Chem., 75, 97 (1858).

⁴ Pogg. Ann., 105, 268 (1858); J. f. pr. Chem., 77, 129 (1859).

er in Übereinstimmung mit der Ansicht von Berthollet, an der auch Berzelius lange Zeit festgehalten hat, als Oxyde eines unbekannten Grundstoffes ansieht, verhalten sich in ihrer oxydierenden Wirkung ähnlich wie das Ozon und werden daher Ozonide genannt; sie enthalten negativen Sauerstoff \ominus . Zu der anderen Gruppe, den »Antozoniden«, die positiven Sauerstoff \oplus enthalten, gehören das Wasserstoffperoxyd und die Peroxyde der Alkalimetalle und der alkalischen Erden. Sie geben die Reaktionen der Ozonide nicht, z. B. entwickeln sie mit Salzsäure kein Chlor, sondern die zu ihnen zu rechnenden Salze bilden mit Mineralsäuren Wasserstoffperoxyd. Besonders charakteristisch ist aber die Reaktion, die beim Zusammentreffen zweier Stoffe der verschiedenen Klassen eintritt. Aus Bleisuperoxyd und Wasserstoffperoxyd z. B. entsteht Sauerstoff, und zwar gewöhnlicher Sauerstoff, indem aus jedem der beiden Stoffe die Hälfte des in ihm enthaltenen Sauerstoffes abgespalten wird und die entgegengesetzten Ladungen sich neutralisieren. Daß bei solchen Reaktionen, wenigstens in den meisten Fällen, die nach der Theorie zu erwartende stöchiometrische Beziehung zwischen den von jedem der beiden Oxyde abgegebenen Sauerstoffmengen besteht, haben F. Wöhler¹ und H. Brodie² nachgewiesen. Letzterer hatte schon im Jahre 1850 Ansichten entwickelt, die denjenigen Schönbein's nahestehen, sich aber später auf Grund seiner Versuche gegen dieselben ausgesprochen.

Diese Theorie der »Polarisation des Sauerstoffs« führte Schönbein³ auch zur Erklärung der bei der jetzt sogenannten Autoxydation auftretenden Erscheinungen. Die von ihm schon früher entdeckte Entstehung von Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation von Phosphor, Metallen oder anderen oxydierbaren Stoffen ist auf Grund seiner Vorstellung

¹ Lieb. Ann., 91, 127 (1854).

² Phil. Trans. 1850, Part. II, 759; Jahresber. 1850, p. 248, 296; Lond. Roy. Soc. Proc., XI, 442 (1861). Jahresber. 1861, p. 104. Pogg. Ann. d. Phys., 120, 294 (1863).

³ Pogg. Ann., 108, 471 (1859); 112, 445 (1861). J. f. pr. Chem., 78, 63 (1859); 93, 24 (1864).

leicht zu verstehen: Der neutrale Sauerstoff wird chemisch polarisiert, d. h. er tritt in seinen beiden gegensätzlichen Zuständen als \ominus und \oplus gleichzeitig auf; durch den ersteren wird der Phosphor oder das Metall, durch den letzteren das Wasser zu Wasserstoffperoxyd oxydiert. Während man gewöhnlich das letztere nur in Spuren vorfindet, konnte er zeigen, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen auf ein Mol oxydierenden Sauerstoff ein Mol Peroxyd gebildet wird, wie es seine Theorie verlangt.

Während die Anschauungen Schönbein's von vielen Forschern, wie Clausius,¹ Meißner,² O. Loew,³ Böhe⁴ und Schaer,⁵ angenommen und weitergebildet wurden, sind von mehreren anderen Seiten Erscheinungen gefunden worden, die sich nicht mit ihnen in Einklang bringen ließen, so von Riche⁶ die Entwicklung von Ozon aus Wasserstoffperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure und von Brodie⁷ die Bildung von Chlor aus Wasserstoffperoxyd und konzentrierter Salzsäure, die dann durch Weltzien⁸ und Engler und Nasse⁹ bestätigt wurde. Weltzien hat zuerst der Theorie Schönbein's eine andere Auffassung gegenübergestellt. Er erklärte das verschiedene Verhalten der beiden Klassen von Oxyden durch eine Verschiedenheit ihrer Struktur und wandte sich gegen die auf Thénard zurückgehende Auffassung des Wasserstoffperoxyds als oxydiertes Wasser. Der bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd frei werdende Sauerstoff stammt nach seiner Ansicht nicht, wie Schönbein annahm, zur Hälfte aus dem Ozonid und dem Antozonid, sondern allein aus dem letzteren. So ist die gefundene stöchiometrische Beziehung

¹ Pogg. Ann., 103, 644 (1858); 121, 250 (1864),

² A. a. O.

³ Zeitschr. f. Ch. (2), VI, 609 (1870); Ch. Zentralbl., 1870, 821.

⁴ Ber. d. d. chem. Ges., 6, 439 (1873).

⁵ Ber. d. d. chem. Ges., 6, 406 (1873).

⁶ Bull. soc. chim., S. v. 11. Mai (1860).

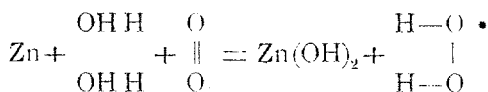
⁷ A. a. O.

⁸ Lieb. Ann., 115, 121 (1860); 138, 129 (1864).

⁹ Lieb. Ann., 154, 215 (1870).

zwischen der Menge des reduzierten Oxydes und des entwickelten Sauerstoffes ebenfalls erklärbar.

Später sind dann die Erscheinungen der Autoxydation mehr in den Vordergrund getreten und von vielen Seiten ist versucht worden, aus ihnen Aufschlüsse über die Beziehungen zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoffperoxyd und daran anschließend über die Konstitution des letzteren zu gewinnen. In erster Linie ist hier Moritz Traube¹ zu nennen, dessen zahlreiche sorgfältige Untersuchungen über die Autoxydation sehr viel zur Aufklärung der Erscheinungen beigetragen haben. Er erklärt dieselben auf Grund der folgenden Vorstellung, die der von Weltzien entwickelten ähnlich ist. Wenn etwa Zink bei Gegenwart von Wasser durch freien Sauerstoff oxydiert wird, so findet folgende Reaktion statt:



Es wird also durch den naszierenden Wasserstoff der molekulare Sauerstoff zu Peroxyd reduziert. Die Mehrzahl der Forscher auf diesem Gebiet, Engler und seine Mitarbeiter,² Nef³ und Haber⁴ haben sich der Ansicht von M. Traube angeschlossen oder Vorstellungen entwickelt, die sich in den Hauptpunkten mit ihr berühren, so daß sie heute, wenigstens soweit sie die Vorgänge der einfachen nassen Autoxydation betrifft, als die herrschende angesehen werden darf.

¹ Ber. d. d. chem. Ges., 15, 659, 2421, 2434 (1882); 18, 1877, 1887, 1890, 1894 (1885); 19, 111, 1115 (1886); 22, 1496 (1889).

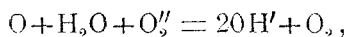
² Engler und Wild, Verh. des naturw. Vereins Karlsruhe, 13, 72 (1896); Ber. d. d. chem. Ges., 30, 1669 (1897). Engler und Weißberg, Ber. d. d. chem. Ges., 31, 3046 (1898); 33, 1097 (1900). Engler, Ber. d. d. chem. Ges., 33, 1090 (1900); 36, 2642 (1903). Engler und Frankenstein, Ber. d. d. chem. Ges., 34, 2934 (1901). Engler und L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem., 29, 1 (1902).

³ Lieb. Ann., 298, 294 (1897).

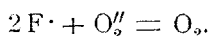
⁴ Zeitschr. f. phys. Chem., 34, 513 (1900); 35, 81 und 608 (1900). Zeitschr. f. Elektrochemie, 7, 441 (1901).

Das klarste Bild von den Vorgängen der Autoxydation scheint mir in den Ausführungen von Haber gegeben zu sein. Er faßt seine Anschauung in folgenden Worten zusammen: »Der Sauerstoff lagert sich stets als Ganzes, als Molekül an. Bei trockenen Prozessen lagert er sich an den oxydablen Körper an, bei den typischen nassen hingegen an zwei Wasserstoffionen, welche ihre Ladung abgeben, während zwei positive Ladungen von dem oxydablen Stoff aufgenommen werden.«

Demnach sind die Antozonide oder Holoxyde, wie sie M. Traube nennt, als Reduktionsprodukte der Sauerstoffmolekel und als Peroxydate, d. h. als Salze des Ions O_2'' anzusehen.¹ Bei der Einwirkung eines Oxydationsmittels wird dann das Anion entladen und geht in freien Sauerstoff über, wie etwa Chlor aus einem Chlorid freigemacht wird. Die Reaktion entspricht der Gleichung:



worin O der vom Oxydationsmittel, dem Ozonid, abgegebene Sauerstoff, O_2'' das Anion des Antozonides ist. Man kann dafür auch schreiben, da die Oxydationsmittel positive Ladungen abgebende Stoffe sind:



Bei der Autoxydation tritt, wenigstens bei einer einfachen nassen Reaktion, der umgekehrte Vorgang ein.

So kommt man auch wieder auf einen Ladungsübergang vom Sauerstoff des Ozonides auf den des Antozonides und somit auf eine an die Auffassung von Schönbein erinnernde Vorstellung. An der Annahme einer Spaltung des freien Sauerstoffs in zwei entgegengesetzt geladene Atome ist aber auch in neuerer Zeit von mehreren Seiten festgehalten

¹ G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie, 7, 622 (1901); H. Th. Calvert, Zeitschr. f. phys. Chem., 38, 513 (1901); R. Luther und N. Schilow, Zeitschr. f. phys. Chem., 46, 811 (1903); A. Antropoff, J. f. pr. Chem., 77, 310 (1908).

worden;¹ sie ist, wie auch Haber hervorgehoben hat, mit der anderen Anschauung nicht unvereinbar.

Wie man sich aber auch zu der Frage stellen mag, wird man den Scharfblick Schönbein's bewundern müssen; er hat zuerst die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Klassen von Oxyden erkannt und durch eine Reihe von schönen Versuchen bewiesen, er hat ihre Beziehungen zu den Erscheinungen der Autoxydation gesehen und alle diese merkwürdigen Vorgänge in seiner Theorie zusammengefaßt.

Hier soll aber in erster Linie nicht von diesem gebundenen positiven oder negativen Sauerstoff die Rede sein, sondern von dem, was man für das freie Antozon angesehen hat.

Der negative Sauerstoff, der in den Ozoniden enthalten sein soll, \ddot{O} wie ihn Schönbein bezeichnet, war auch im freien Zustand als Ozon bekannt. Es lag nun für ihn nahe, auch nach der dritten Modifikation, dem freien Antozon \ddot{O} , zu suchen. Er glaubte, dieses Antozon aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure erhalten zu haben. Schon Houzeau² hatte bemerkt, daß das bei dieser Reaktion entwickelte Gas zwar die Reaktionen des Ozons gibt, sich aber doch in einigen Punkten von ihm unterscheidet. Schönbein³ gibt an, daß es die Empfindung von Ekel bei ihm erregt, welche Wirkung das Ozon nicht hat; wird es in Wasser geleitet, so bläut diese Lösung allein Jodkaliumstärke nicht, beim Zusatz eines Tropfens einer Eisenvitriollösung tritt aber sofort Bläuung ein; ferner entfärbt sie eine saure Kaliumpermanganatlösung und gibt auch andere Reaktionen des Wasserstoffperoxyds. Schönbein schließt aus diesem Verhalten, daß das Gas das »Antozon« sei. Dasselbe oxydiert das Wasser

¹ F. Richarz, Ber. d. d. chem. Ges., 21, 1675 (1888). R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann., 40, 195 (1890). Th. Ewan, Zeitschr. f. phys. Chem., 16, 342 (1895); J. H. van 't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem., 16, 411 (1895); Verh. d. d. Naturf.-Vers. in Frankfurt, II, 107 (1897). W. P. Jorissen, Zeitschr. f. phys. Chem., 22, 51 (1897); Ber. d. d. chem. Ges., 30, 1951 (1897).

² C. R., 40, 947 (1855); 43, 34 (1856). Pogg. Ann., 95, 484 (1855); 99, 165 (1856). J. f. pr. Chem., 70, 340 (1857).

³ J. f. pr. Chem., 83, 86 (1861).

zu Wasserstoffperoxyd, enthält aber selbst den letzteren Stoff nicht, denn er ist nach der Ansicht von Schönbein nicht flüchtig. Diese unrichtige Annahme, an der auch andere Autoren der damaligen Zeit festgehalten haben, hat viel dazu beigetragen, die richtige Erkenntnis dieser Vorgänge zu erschweren.

Durch die Untersuchungen von Weltzien,¹ v. Babo² und Engler und Nasse¹ ist dann nachgewiesen worden, daß es sich bei dem fraglichen Gas nicht um eine neue Modifikation des Sauerstoffs handelt und daß die Eigentümlichkeiten, durch die es sich vom Ozon unterscheidet, auf seinen Gehalt an Wasserstoffperoxyd zurückzuführen sind.

Auch ein natürliches Vorkommen des freien Antozons glaubte Schönbein³ entdeckt zu haben; er hat darüber in begeisterten Worten an seinen Freund Zerkow berichtet. Gewisse gefärbte Varietäten des Flußspates, die bei Wölserndorf in der Oberpfalz und bei Quincié (Saône) vorkommen, zeigen nämlich beim Zerknischen einen starken, an Chlor oder Ozon erinnernden Geruch; derselbe ist so intensiv, daß er bei den Bergleuten oft Übelkeit hervorruft. Diese merkwürdige Eigentümlichkeit des »Stinkflusses« war schon lange bekannt; Kenngott⁴ und Schrötter⁵ vermuteten in diesem Flußspat Ozon, Wyruboff⁶ Kohlenwasserstoffe, Schafhäutl⁷ unterchlorige Säure, F. Wöhler⁸ und O. Löw⁹ freies Fluor. Später haben H. Becquerel und H. Moissan¹⁰ durch eine sorgfältige Untersuchung am Flußspat von Quincié diese letztere Annahme als richtig erwiesen.

¹ A. a. O.

² Lieb. Ann., Suppl. Bd. II, 291 (1863).

³ J. f. pr. Chem., 83, 95 (1861). G. A. W. Kahlbaum, Monographien aus der Geschichte der Chemie. Leipzig, 1901, 6. Heft, p. 95.

⁴ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 10, 296 (1853).

⁵ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 41, 725 (1860).

⁶ Bull. soc. chim., 5, 334 (1866).

⁷ Lieb. Ann., 46, 345 (1843).

⁸ Brief an Liebig (25. September 1861). Briefwechsel, Bd. II, p. 107. Kahlbaum, A. a. O., p. 96.

⁹ Ber. d. d. chem. Ges., 14, 1144 (1881).

¹⁰ C. R., 111, 669 (1890).

Einen anderen Nachweis für die Existenz des freien Antozons glaubte G. Meißner¹ durch seine schon erwähnten ausführlichen Untersuchungen erbracht zu haben. Er hat zuerst die interessante Beobachtung gemacht, daß, wenn man Ozon durch Jodkaliumlösung, schweflige Säure oder einige andere Reduktionsmittel leitet, Nebel auftreten. Diese sind recht beständig und verschwinden in einem Kolben erst nach einer halben bis dreiviertel Stunden. Über die Entstehung und die Eigenschaften dieser Nebel hat Meißner eine Fülle von eingehenden Beobachtungen angestellt, von denen sich allerdings einige bei späteren Untersuchungen als nicht richtig erwiesen haben. Ohne auf die Frage, wie sich vom physikalischen Standpunkt aus die Entstehung und Beständigkeit dieser Nebel erklären läßt, näher einzugehen, hat Meißner nur die chemische Seite der Erscheinung beachtet und in ihr einen Beweis für die Existenz einer neuen Sauerstoffmodifikation gesehen, die er zuerst »Atmizon« benannte, später aber als identisch mit dem Antozon Schönbein's ansah und auch so benannte. Zu dieser eigentümlichen Ansicht verführte ihn die Beobachtung, daß Nebel von ganz gleichen Eigenschaften entstehen, wenn man das Ozon auf verschiedene Reduktionsmittel einwirken läßt; das Reduktionsmittel hat also, so schließt er, mit der Nebelbildung direkt gar nichts zu tun, sondern bewirkt nur die Entfernung des Ozons aus dem Gasstrom, so daß das Atmizon oder Antozon allein übrig bleibt. Letzteres ist hauptsächlich durch seine Fähigkeit, Nebel zu bilden, erkennbar, außerdem dadurch, daß es das Wasser zu Wasserstoffperoxyd oxydiert, was das Ozon nicht tut. Um diese Vorstellung mit den Tatsachen in Einklang zu bringen, ist dann noch eine weitere Annahme erforderlich. Da die Nebel erst erscheinen, nachdem das Ozon durch das Reduktionsmittel zerstört worden ist, mußte Meißner annehmen, daß durch die Anwesenheit von Ozon die Fähigkeit des Antozons, Nebel zu bilden, vernichtet oder wenigstens stark herabgesetzt wird. Bei vielen Reduktionsmitteln, wie den Arseniten der Alkalien oder dem Merkuronitrat,

¹ A. a. O.

konnte er keine Nebelbildung beobachten. Diese Stoffe absorbieren also nicht nur das Ozon, sondern auch das Antozon. Von Weltzien,¹ v. Babo¹ und Engler und Nasse¹ ist die Auffassung von Meißner mit Recht bestritten worden. Sie haben vor allem darauf hingewiesen, daß seine Annahme, das Antozon sei schon im elektrisierten Sauerstoff vorhanden, nicht haltbar ist. Besonders deutlich zeigt dies der folgende von Engler und Nasse ausgeführte Versuch: Wenn man den ozonhaltigen Sauerstoffstrom zuerst durch Jodkaliumlösung, dann über Zinknatrium leitet, so zeigt er noch die Fähigkeit, mit Wasser Nebel zu bilden, also zerstört das Zinknatrium das »Antozon« nicht; wenn man aber den Gasstrom direkt auf Zinknatrium einwirken läßt, so verschwindet das Ozon, gleichzeitig aber auch die Nebelbildung. Letztere kann daher nicht einem Stoff zugeschrieben werden, der schon im ozonisierten Sauerstoff enthalten war, sondern muß durch etwas bedingt sein, das erst durch die Reaktion des Ozons mit dem Jodkalium entsteht. v. Babo und Weltzien haben es als wahrscheinlich angesehen, daß dieser Stoff wenigstens in den meisten Fällen nichts anderes ist als Wasserstoffperoxyd. Viel bestimmter haben Engler und Nasse diese Ansicht ausgesprochen, nachdem sie in vielen Fällen gefunden hatten, daß die Nebel die Reaktionen des Wasserstoffperoxyds zeigen. In einer späteren, gemeinschaftlich mit Wild ausgeführten Arbeit hat dann Engler² diese Ansicht zum Teil zurückgenommen; es hat sich nämlich gezeigt, daß die Nebel zwar in vielen Fällen Wasserstoffperoxyd enthalten, daß dies aber nicht immer der Fall ist, und daß sich in ihnen je nach dem angewandten Reduktionsmittel ganz verschiedene Stoffe vorfinden, so bei Jodkalium Jodsäure, bei schwefliger Säure Schwefelsäure; bei Metallen sollen sie aus Oxyden derselben, bei Pyrogallol nur aus Wasser bestehen.

Seitdem ist das Antozon als eigene Substanz aus der Literatur fast vollkommen verschwunden, aber die Frage,

¹ A. a. O.

² Ber. d. d. chem. Ges., 29, 1929 (1896).

warum sich bei der Einwirkung von Ozon auf gewisse Reduktionsmittel Nebel bilden, war damit nicht gelöst. Die von v. Babo und Engler und Nasse hierfür gegebenen Erklärungen, auf die unten noch näher eingegangen werden wird, sind zu unbestimmt.

Eigenschaften der Ozonnebel.

Die Nebel, die bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium, schweflige Säure und verschiedene andere Reduktionsmittel erhalten werden, stimmen in ihrem ganzen Verhalten vollkommen mit den Nebeln überein, die bei anderen chemischen Vorgängen, z. B. bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Chlorwasserstoff, auftreten. Sie sind sehr beständig, sinken mit geringer Geschwindigkeit zu Boden und verschwinden erst nach längerer Zeit. Beim Hindurchleiten durch Watte oder Glaswolle werden sie zurückgehalten. Durch Trocknungsmittel werden sie ebenfalls für das Auge zum Verschwinden gebracht, doch treten sie dann beim Zusammentreffen mit Wasser oder an feuchter Luft wieder auf. Wenn sie über sehr konzentrierten Lösungen entstehen, sind sie zunächst schwach; wenn man aber dann den nebelhaltigen Gasstrom durch oder über Wasser leitet, zeigen sie sich erheblich verstärkt.

Was die chemische Natur der Ozonnebel betrifft, so ist durch die erwähnten Untersuchungen von v. Babo, Weltzien, Engler und seinen Mitarbeitern nachgewiesen worden, daß sie nicht einer dritten Modifikation des Sauerstoffs ihre Entstehung verdanken, sondern daß sich in ihnen die Produkte der Reaktion, also schweflige Säure, Jodsäure usw., unter Umständen auch Wasserstoffperoxyd finden. Über die Frage, ob und in welchem Betrage sie Wasser enthalten, ist aus diesen Arbeiten nichts mit Sicherheit zu entnehmen. Die genannten Forscher nehmen in einigen Fällen an, daß sich in ihnen die Produkte der Reaktion in festem Zustande vorfinden, in anderen, daß diese in Wasser gelöst sind oder auch, daß die Nebel ganz aus Wasser bestehen.

Ozon allein erzeugt, wenn es rein ist, mit Wasser keine Nebel, wie von vielen Seiten nachgewiesen worden ist,¹ sondern es muß sich ein lösliches Reaktionsprodukt bilden. Auch ohne daß das Ozon auf ein Reduktionsmittel einwirkt, können unter Umständen solche Produkte entstehen wie Stickoxyde, wenn der in den Ozonisator eintretende Sauerstoff nicht stickstofffrei ist, oder Wasserstoffperoxyd durch Bestrahlung; in solchen Fällen ist auch Nebelbildung beobachtet worden.

Die Ozonnebel sind nicht elektrisch geladen, wie Townsend² und de Broglie und Brizard³ nachgewiesen haben. Versuche, die ich durch Beobachtung der Nebeltröpfchen im elektrischen Felde bei Dunkelfeldbeleuchtung angestellt habe, führten zu dem gleichen Ergebnis. Nach de Broglie und Brizard sind alle Nebel, die durch einfache chemische Reaktionen bei tiefen Temperaturen entstehen, ungeladen.

Theorien über die Entstehung und die Ursache der Beständigkeit der Nebel.

Es drängt sich nun die Frage auf: Wieso entstehen bei den angeführten Vorgängen Nebel und wieso ist es möglich, daß dieselben in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume so beständig sind?

v. Babo⁴ gibt dafür folgende Erklärung: »Indem eine trockene Ozonblase durch die Jodkalium enthaltende Flüssigkeit geht, nimmt das trockene Gas leicht Wasserdampf auf, der sich in der Gasblase verteilt und diese wenigstens teilweise mit Wassergas sättigt; durch die Wirkung des Ozons

¹ G. Meißner, a. a. O. R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann., 40, 167 und 194 (1890). J. S. Townsend, Proc. Cambr. philos. soc., X, 52 (1899). E. Barkow, Ann. d. Phys., 23, 317 (1907). E. Pringal, Ann. d. Phys., 26, 727 (1908). Leithäuser und R. Pohl, Verh. d. phys. Ges., 10, 253 (1908). W. Bieber, Ann. d. Phys., 39, 1319 (1912). F. Strieder, Ann. d. Phys., 46, 998 (1915).

² A. a. O., p. 58.

³ C. R., 149, 923 (1909). Siehe auch L. Bloch, C. R., 149, 775 (1909); Ann. chim. phys., (8) 22, 370 und 441 (1911).

⁴ A. a. O., p. 295.

wird einestheils Jod freigemacht, andertheils der Wasserdampf oxydiert. Daneben kann, wie vorläufig in dieser Richtung angestellte Versuche andeuten, auch noch eine flüchtige Verbindung von Jod und Ozon entstehen. Diese Bildung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgt aber ebensowohl auf Kosten des flüssigen als des gasförmigen Wassers. Da jedoch das Wasserstoffsuperoxyd nur in flüssigem Zustande bestehen kann, so verdichtet sich der in dem Gas gebildete Teil zu Bläschendampf, also einer in dem Gas suspendierten Flüssigkeit, die eine Zeitlang in dem Gas schweben kann, ohne sich zu zersetzen, da sie sich in einer mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigten Atmosphäre befindet, der Grund einer raschen Zersetzung, die Wasserentziehung, also nicht vorhanden ist.«

Engler und Wild¹ äußern sich über diese Frage in folgender Weise:

»Die Nebel werden hervorgebracht durch bestimmte chemische Verbindungen von meist festem Aggregatzustand, die jedesmal ein Oxydations-, beziehungsweise Zersetzungsprodukt des Desozonisators sind. Dieselben sind theils schon an sich als Nebel sichtbar, theils befinden sie sich in so feiner Verteilung, daß sie für das Auge ebensowenig bemerkbar sind wie z. B. der in der Luft enthaltene Staub; haben diese Verbindungen hygroskopische Eigenschaften, so kondensieren sie sich mit gesättigtem Wasserdampf unter Nebelbildung. Ihrer chemischen Natur nach sind diese Verbindungen je nach dem Desozonisor sehr verschieden; es sind theils neutrale, theils saure Körper, können aber auch basischer Natur sein. Der Grund, weshalb dieselben weder durch Wasser noch durch Alkalien zum Verschwinden gebracht werden können (ein kleiner Teil wird natürlich jedesmal absorbiert), ist in der geringen Bewegungsgeschwindigkeit der in den Gasen in schwebendem Zustand enthaltenen festen Materie zu suchen, infolge welcher nicht sämtliche Teilchen derselben mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, sondern immer nur wenige In die ozonhaltigen

¹ A. a. O., p. 1932.

Sauerstoffblasen diffundiert, von der eine flüchtige oxydable Substanz enthaltenden Lösung etwas von derselben und wird im Innern der ozonhaltigen Sauerstoffblase zu einem festen Körper oxydiert. Infolge ihrer Trägheit gelangen nur die am Rande, an der Peripherie der Gasblase befindlichen Teilchen des festen Körpers in Berührung mit der Flüssigkeit; die in der Mitte befindlichen dagegen nicht; letztere treten daher mit der Gasblase aus der Flüssigkeit aus und werden aus demselben Grunde auch in den folgenden Vorlagen nicht zurückgehalten.«

Diese Erklärungsversuche können schwerlich ganz befriedigen. Es ist nicht einzusehen, weshalb in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume lösliche feste oder flüssige Stoffe suspendiert bleiben können, ohne sich aufzulösen; sie geben keine Antwort auf die Frage, weshalb die Bildung der Nebeltropfen nur bis zu einer bestimmten Größe fortschreitet, wenn die fraglichen Stoffe Wasserdampf aufnehmen.

Wegen der Gleichartigkeit der Nebel bei verschiedenen Reaktionen und wegen der Ähnlichkeit im Aussehen und ganzen Verhalten mit den Nebeln, die nur aus Wasserdampf bestehen, scheint es am wahrscheinlichsten zu sein, daß auch bei den Ozonnebeln der Hauptbestandteil flüssiges Wasser ist und daß die Oxydationsprodukte, die Engler und Wild in ihnen nachgewiesen haben, nur einen kleinen Bruchteil ihrer Masse bilden.

Dabei bleibt aber immer noch die Merkwürdigkeit bestehen, daß die Nebel aus gesättigtem Wasserdampf entstehen können; darin liegt ihre Eigentümlichkeit, die sie von den durch Kondensation aus übersättigtem Wasserdampf entstehenden Nebeln unterscheidet.

Die Theorie, welche J. S. Townsend¹ zur Erklärung der Beständigkeit der Ozonnebel entwickelt hat, erklärt dies auffallende Verhalten; da sie sehr viel bestimmter ist als die angeführten Erklärungsversuche, führt sie erheblich weiter.

Er geht davon aus, daß nach einem bekannten, zuerst von Lord Kelvin² ausgesprochenen Satze die Dampfspannung

¹ Proc. Cambridge philos. soc., X, 52 (1900).

² Proc. Roy. soc, Edinb., 7, 63 (1870).

über einem kleinen Wassertropfen größer ist als über einer ebenen Wasserfläche. Die Vermehrung ist durch die Formel

$$\Delta_1 = \frac{2\sigma}{\rho - \sigma} \cdot \frac{\gamma}{r}$$

gegeben, worin ρ , beziehungsweise σ die Dichten des flüssigen, beziehungsweise dampfförmigen Wassers, γ die Oberflächenspannung und r der Radius des Tropfens ist. Es können daher kleine Tropfen neben einer großen Wasserfläche nicht im Gleichgewicht bestehen, sondern müssen verschwinden. Ist aber irgend eine Ursache wirksam, die die Dampfspannung herabsetzt und beträgt diese Verminderung ebensoviel wie die Vermehrung infolge der Krümmung der Oberfläche, so haben die Tropfen gleichen Dampfdruck wie eine ebene Wasserfläche und sind daher in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume beständig.

Eine Dampfdruckverminderung kann nun durch die Auflösung irgend eines Stoffes in den Tröpfchen bewirkt werden.

Nach der Raoult-van't Hoff'schen Gleichung ist dieselbe:

$$\Delta_2 = \frac{Mci\rho}{1000},$$

worin M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, c die molekulare Konzentration im Liter und i den van't Hoff'schen Faktor, welcher der elektrolytischen Dissoziation Rechnung trägt, bedeutet. Ist $\Delta_1 = \Delta_2$, so wird der Dampfdruck des Tropfens gleich dem Dampfdruck über einer ebenen Fläche des Lösungsmittels sein und der Tropfen daher mit dem gesättigten Dampf desselben im Gleichgewicht stehen.

Es ist dann

$$\frac{Mci\rho}{1000} = \frac{2\sigma\gamma}{(\rho - \sigma)r}$$

oder, wenn wir σ gegen ρ vernachlässigen und die Gasgleichung einführen:

$$r = \frac{2 \cdot 1000\gamma}{\rho \cdot ciRT}.$$

Für Wasserdampf bei $T = 293$ ergibt sich daraus, wenn man die Oberflächenspannung des Wassers $= 74$ annimmt:

$$r = \frac{6.1 \cdot 10^{-6}}{ci} \text{ cm.}$$

Für einen Radius von $5 \cdot 10^{-5}$ ergibt sich so $ci = 0.122$, das entspricht für Schwefelsäure, wenn man sie als vollkommen dissoziiert in drei Ionen annimmt, der Menge von 0.004 auf einen Gewichtsteil Wasser. Denkt man sich das Wasser entfernt, so würde ein Schwefelsäuretropfen vom Radius $6.2 \cdot 10^{-6}$ übrigbleiben.

Townsend hat nur wenige Versuche ausgeführt. Wird ein Gasstrom, der über eine freies Jod enthaltende Lösung gegangen war, mit Ozon zusammengebracht, so bilden sich Nebel, dagegen nicht, wenn der Gasstrom über eine kein freies Jod enthaltende Jodkaliumlösung gestrichen war; Natriumbisulfitlösung gibt unter den gleichen Bedingungen Nebel, neutrale Sulfitlösung nicht. Erwärmen verstärkt die Nebelbildung.

Diese Versuche zeigen, daß nur mit dem aus der Lösung verdampfenden Reduktionsmittel Nebel entstehen, wie auch schon Engler angenommen hatte.

Da die Versuche von Townsend sich nur auf einige wenige Reduktionsmittel erstrecken und nur qualitativer Natur sind, schien mir zur Entscheidung über die Richtigkeit seiner Anschauung eine eingehendere experimentelle Untersuchung erforderlich, über deren Ergebnisse ich an anderer Stelle kurz berichtet habe.¹

Welche Stoffe bilden mit Ozon Nebel?

Wenn auch zur Beantwortung dieser Frage schon von mehreren Forschern, nämlich von Meißner, Engler und Wild und von Townsend² Versuche ausgeführt worden sind, habe ich es doch für nötig gehalten, die Versuche zu wiederholen und zu erweitern. Denn sie widersprechen sich

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie, 23, 170 (1917).

² A. a. O.

häufig; so hat Meißner bei neutralem Natriumsulfit, Kaliummanganat und bei einer alkalischen Lösung von Ferrosulfat und Weinsäure das Auftreten von Nebeln beobachtet, Engler und Wild dagegen nicht; im ersteren Falle hat auch Townsend keine Nebel gesehen. In diesen Fällen, bei denen das Reduktionsmittel nicht flüchtig ist, sollte man nach den von Townsend entwickelten Vorstellungen das Auftreten von Nebeln nicht erwarten; das gleiche gilt für Pyrogallol in alkalischer Lösung und für einige Metalle, wie Blei, Zink, Aluminium, bei denen Meißner und Engler und Wild gleichfalls Nebel beobachtet haben.

Diese qualitativen Versuche habe ich mit einer ganz einfachen Anordnung ausgeführt. Die Nebel sind sofort deutlich zu erkennen, wenn der ozonhaltige Sauerstoff durch oder über die Lösung geht. Ich glaube, daß es gar nicht zweckmäßig ist, hierfür eine besonders empfindliche Versuchsanordnung zu verwenden, da dies leicht dazu führen kann, daß durch Verspritzen von Lösung oder Kondensation infolge von Temperaturschwankungen Nebel vorgetäuscht werden und daß sich dadurch die von den Ergebnissen meiner Versuche in manchen Fällen abweichenden Angaben anderer Forscher erklären.

Elektrolytisch entwickelter Sauerstoff wurde durch Schwefelsäure getrocknet, dann durch einen Siemens'schen Ozonisor geleitet, an dem auf 8000 Volt transformierter Wechselstrom lag, ging nochmals durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und dann durch oder über die zu untersuchende Lösung, die sich ebenfalls in einer kleinen Waschflasche befand. Die Nebel konnten namentlich gegen einen schwarzen Hintergrund sofort mit aller Deutlichkeit wahrgenommen werden. Ob der Gasstrom durch die Lösung streicht oder dicht oberhalb derselben vorbeigeht, erwies sich als gleichgültig.

Nebel wurden gefunden bei

Jodkalium, sauer oder neutral oder mit Natriumcarbonat versetzt;
Jod, fest oder in Wasser gelöst;
schwefliger Säure oder Natriumbisulfit;
Ammoniak;

Ammoniumcarbonat (schwach);
 Ammoniumsulfid;
 Natriumsulfid, angesäuert (schwach);
 Terpentinöl.

Keine Nebel wurden beobachtet bei

Jodkalium, mit Natronlauge versetzt;
 Natriumsulfit, neutral oder alkalisch;
 konzentrierter oder verdünnter Salzsäure;
 Ammoniumchlorid;
 Natriumsulfid;
 Ferrosulfat, neutral oder sauer oder mit Weinsäure und Alkali versetzt;
 Titanosulfat;
 Vanadosulfat;
 Kaliumnitrat, neutral, sauer oder alkalisch;
 Merkuronitrat;
 Stannochlorid, sauer oder alkalisch;
 seleniger Säure;
 Wismut, aus alkalischer Lösung mit Stannochlorid gefällt;
 Kaliummanganat;
 Ferrocyankalium;
 Cerosulfat, neutral oder alkalisch;
 Chromhydroxyd, in Alkali suspendiert;
 Chromochlorid;
 Cuprochlorid, in Salzsäure gelöst;
 Palladiumblech, mit Wasserstoff beladen;
 Palladium, durch Wasserstoff aus alkalischer Lösung gefällt;
 Wasserstoffperoxyd;
 unterphosphoriger Säure;
 Pyrogallol, alkalisch;
 Formaldehyd;
 Benzaldehyd;
 Traubenzuckerlösung.

Diese Ergebnisse stimmen nicht in allen Fällen mit denjenigen anderer Forscher überein. So gibt Meißner an, bei alkalischer Pyrogallollösung, Ferrocyankalium, Kaliummanganat, mit Weinsäure und Alkali versetzter Ferrosulfatlösung und bei alkalischer Natriumsulfitlösung Nebel gefunden zu haben.

Aus meinen Versuchen geht hervor, daß unter der großen Anzahl der untersuchten Reduktionsmittel nur verhältnismäßig wenige mit Ozon Nebel bilden; und zwar sind diese nur solche, aus denen der oxydierbare Stoff sich verflüchtigt und

durch das Ozon zu einem löslichen Produkt oxydiert wird. Dementsprechend bildet Wasserstoffperoxyd, bei dessen Oxydation nur Wasser und Sauerstoff entsteht, keine Nebel. Damit findet die von Engler und Wild und von Townsend ausgesprochene Ansicht eine Bestätigung, daß zum Entstehen der Nebel die Einwirkung des Ozons auf ein gasförmiges Reduktionsmittel erforderlich ist.

Zusammensetzung und Teilchengröße der Ozonnebel.

Eine zahlenmäßige Prüfung der angeführten Theorie der Ursache der Beständigkeit der Nebel läßt sich auf folgende Weise ausführen: Man bestimmt einerseits die Größe der Nebeltröpfchen direkt durch Messung der Fallgeschwindigkeit; andererseits ermittelt man das Verhältniß der Menge des Reaktionsproduktes im Nebel zu der Menge des darin enthaltenen Wassers und hat dann nach der Formel auf p. 16 einen zweiten unabhängigen Weg zur Bestimmung der Teilchengröße.

Natürlich kann es sich nur um Mittelwerte handeln, da ein zwingender Grund, alle Nebelteilchen als gleich groß anzunehmen, nicht besteht.

Beide Bestimmungen sind recht ungenau, so daß man nur eine annähernde Übereinstimmung erwarten darf.

Die Messung der Teilchengröße mittels ihrer Fallgeschwindigkeit habe ich nach der Methode von Townsend¹ und J. J. Thomson² ausgeführt, bei der das Sinken der Fläche, welche den Nebel gegen die darüberliegende Luftschicht abgrenzt, beobachtet wird.

Die Beobachtung der einzelnen Nebeltröpfchen im Mikroskop, die in neuerer Zeit vielfach angewendet wurde, mag vielleicht geeignet erscheinen, um genauere Ergebnisse zu erzielen, doch sind dabei viel eher Störungen zu befürchten. Ich habe mich daher mit der roheren Methode der Messung des Sinkens der Nebelgrenze begnügt; sie ist am einfachsten und zur Ermittlung der Größenordnung ausreichend.

¹ Phil. mag., (5) 45, 125 (1898). Proc. Cambr. philos. soc., IX, 351 (1898).

² Phil. mag., (5) 46, 528 (1898); 48, 557 (1899).

Die Versuchsanordnung war folgende: In einer Glocke mit einer Platinanode wurde elektrolytisch Sauerstoff entwickelt, durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und dann durch einen Rotamesser, eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und durch den Siemens'schen Ozonisor geleitet; an diesen war eine Spannung von 8000 Volt gelegt, die durch einen kleinen Transformator aus dem städtischen Wechselstrom erhalten wurde. Der etwa 9% Ozon enthaltende Sauerstoffstrom wurde noch einmal durch konzentrierte Schwefelsäure, dann durch eine kleine Waschflasche mit der zu untersuchenden Lösung und schließlich durch eine kleine Walter'sche Flasche mit Wasser geleitet. Eine sorgfältige Reinigung durch mehrere Waschflaschen, die sich bei den späteren Versuchen zur Analyse der Nebel als notwendig erwies, ist hier nicht erforderlich und würde, da sie die Nebel weniger dicht macht, die Schärfe der Beobachtung beeinträchtigen; einige Vorversuche zeigten, daß, wie zu erwarten ist, ein erneutes Waschen ohne Einfluß auf die Fallgeschwindigkeit war.

Der nebelhaltige Luftstrom wurde dann in die Nebelkammer geleitet. Sie bestand aus einem Becherglas von etwa 8 cm Durchmesser, dessen Boden mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt war. Etwa 1.6 cm oberhalb des Bodens mündete das Gaseinleitungsrohr, an dem eine das Becherglas fast ganz ausfüllende ebene Glasplatte befestigt war. Das Becherglas war, um Luftströmungen möglichst zu verhindern, mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt. Ich habe versucht, den Raum dadurch stets vollkommen mit Wasserdampf gesättigt zu erhalten, daß ich den Boden des Glases und die untere Fläche der Platte mit einer Gelatineschicht überzog; doch wurde dadurch keine wesentliche Verbesserung erzielt und daher bei den späteren Versuchen davon abgesehen und zur Erhaltung der Sättigung das einfachere Mittel angewandt, den unteren Teil der Platte mit Filtrierpapier zu überkleben, das vor jedem Versuch angefeuchtet wurde.

Die Nebelkammer wurde ganz mit Nebel gefüllt und das Sinken der oberen Grenze mit der Zeit mit Hilfe einer am Glase befestigten Glasskala gemessen. Am deutlichsten war

die Grenze zu erkennen, wenn die Nebel von der Seite beleuchtet und gegen einen schwarzen Hintergrund beobachtet wurden. Die Ablesung mit dem Fernrohr, die auch versucht wurde, trägt kaum zur Erhöhung der Genauigkeit bei, da der wesentlichste Fehler in der geringen Schärfe der Nebelgrenze liegt. Anfangs ist die Grenze sehr scharf, später wird sie immer undeutlicher. Andererseits ist die Messung nach kurzer Zeit wegen des geringen durchfallenen Raumes unsicher. Ich habe es für das Beste gehalten, die Senkung der Nebelgrenze alle ganzen oder halben Minuten zu bestimmen, bis dieselbe undeutlich wird, und das Mittel aus den so bestimmten Fallgeschwindigkeiten zu nehmen.

Bei einer angesäuerten Jodkaliumlösung fand ich so die folgenden Ergebnisse:

Zeit:	0	30	60	90	120	180 Sekunden
Nebelgrenze:	0	1	2	2.5	3	4 mm
Geschwindigkeit:	33	33	28	25	22,	Mittel 28. 10^{-4} cm/sek

und bei angesäuertem Natriumsulfit:

Zeit:	0	30	60	90	120	150	180 Sekunden
Nebelgrenze:	0	0.5	1.5	2	2.5	3	3.5 mm
Geschwindigkeit:	17	25	22	21	20	19,	Mittel 21. 10^{-4} cm/sek.

Der Radius der Tropfen ergibt sich daraus nach der Stokes'schen Formel

$$r = 3 \sqrt{\frac{\mu v}{2dg}} = 0.00093 \sqrt{v}$$

wenn die Dichte der Tropfen $d = 1$ und die innere Reibung der Luft $\mu = 1.9 \cdot 10^{-4}$ gesetzt wird. Demnach ergibt sich

$$\begin{array}{ll} \text{aus } v = 0.0028 & r = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm und} \\ \text{aus } v = 0.0021 & r = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm.} \end{array}$$

Wenn man statt mit der Formel von Stokes mit derjenigen von Cunningham rechnet und darin $f = 1$ setzt, so findet man für die Halbmesser um etwa 8% kleinere Zahlen.

Auf diese Weise fand ich folgende Werte:

Reduktionsmittel	$v \cdot 10^4$	$r \cdot 10^5$ (Stokes)	$r \cdot 10^5$ (Cunningham)
2 n. KJ, 1 n. H_2SO_4	28	4.9	4.5
»	30	5.1	4.6
»	29	5.0	4.6
»	33	5.3	4.9
2 n. KJ, 0.2 n. H_2SO_4	27	4.7	4.3
0.4 n. KJ, 0.4 n. H_2SO_4	27	4.7	4.3
0.4 n. KJ, 2 n. H_2SO_4	23	4.5	4.1
»	28	4.9	4.5
2 n. KJ, neutral	23	4.5	4.1
Ammoniak, konzentriert	18	4.0	3.7
»	28	4.9	4.5
Natriumbisulfit, technisch	25	4.6	4.2
»	21	4.3	4.0
2 n. Na_2SO_3 , 2 n. H_2SO_4	21	4.3	4.0
0.5 n. Na_2SO_3 , 0.5 n. H_2SO_4	17	3.8	3.5
»	27	4.7	4.3
2 n. Na_2SO_3 , 0.5 n. H_2SO_4	19	4.0	3.7
»	23	4.5	4.1
Terpentinöl mit Wasser	18	4.0	3.7
	Mittel:	4.6	4.2

Die Versuche zur Analyse der Nebel, welche nach der oben mitgeteilten Theorie ebenfalls eine Berechnung des Halbmessers der Tropfen ermöglicht, wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Der Apparat zur Ozonerzeugung war der gleiche wie bei den früheren Versuchen; das Gas enthielt wieder etwa neun Gewichtsprozent Ozon. Nachdem es die Waschflasche mit dem Reduktionsmittel durchstrichen hatte, mußte es sehr sorgfältig gewaschen werden. Es wurde zu diesem Zwecke zuerst durch eine kleine Walter'sche Flasche mit verdünnter Natronlauge, dann durch eine Waschflasche, die eine enge, in Wasser tauchende Kapillare enthielt, hierauf durch einen Geißler'schen Kaliapparat und schließlich durch eine Waschflasche mit Glasperlen geleitet; die drei letzten Flaschen waren mit reinem Wasser gefüllt. Es zeigt sich, daß diese Vorrichtungen ausreichend waren, um den Luftstrom von allen mitgeführten Dämpfen zu befreien, da das Hinzufügen einer weiteren

Waschflasche oder eine Verlangsamung des Gasstromes keine erhebliche Änderung des Ergebnisses bewirkte. Es konnte daher bei den definitiven Versuchen von einer weitergehenden Reinigung, die die Menge der Nebel noch mehr vermindert und daher die Messung unsicherer gemacht haben würde, abgesehen werden.

Vor dem eigentlichen Versuch wurde etwa 20 Minuten ozonisierter Sauerstoff durch den Apparat geleitet, um eine gleichmäßige Nebelbildung zu erzielen, dann wurde der mit dem Nebel beladene Gasstrom, dessen am Rotamesser angelesene Geschwindigkeit 20 bis 30 cm^3 in der Minute betrug, in ein hohes, mit einem durchbohrten Uhrglas bedecktes Becherglas geleitet, das 20 cm^3 reines Wasser enthielt; die Mündung des Einleitungsrohres befand sich dicht oberhalb des Wasserspiegels. Nachdem die Nebel 10 bis 20 Minuten durch den Apparat gegangen waren, wurde das Becherglas mindestens eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Nebel sich absetzen konnten, und darauf die elektrische Leitfähigkeit der darin gebildeten Lösung nach der Kohlrausch'schen Methode gemessen; die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers, die nie mehr als $2 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm betrug, wurde abgezogen. Zur Bestimmung des im Nebel enthaltenen Wassers wurde bei sonst gleicher Anordnung an Stelle des Gaseinleitungsrohres ein Chlorcalciumrohr eingesetzt und vor und nach dem Durchleiten der Nebel gewogen. Von der so gefundenen Wassermenge muß natürlich das in Dampfform in dem Gasstrom enthaltene Wasser abgezogen werden, dessen Menge aus dem Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur und der mit dem Rotamesser bestimmten durchgegangenen Gasmenge berechenbar war. Dann habe ich stets, um mich zu überzeugen, daß die Menge und Beschaffenheit des Nebels gleich geblieben war, die Bestimmung der gelösten Substanzmenge wiederholt. Zur Berechnung wurde das Mittel aus beiden Versuchen, die nicht erheblich voneinander abwichen, genommen.

Bei der Berechnung des Gehaltes an gelöster Substanz aus der Leitfähigkeit wurde angenommen, daß dieselbe bei den Sulfiten Schwefelsäure, bei Jod und den Jodiden Jodsäure

ist, woran kaum gezweifelt werden kann. Aus der so ermittelten Konzentration wurde dann mittels der oben abgeleiteten Formel:

$$r = \frac{6 \cdot 1 \cdot 10^{-6}}{c \cdot i} \text{ cm}$$

der Halbmesser der Teilchen berechnet. Für Schwefelsäure wurde $i = 2.4$, für Jodsäure $= 1.75$ gesetzt.

So ergaben sich folgende Werte für die Konzentration in den Nebeltropfen und für ihren Halbmesser:

Reduktionsmittel	c Mol/Liter	$r \cdot 10^5$ (cm)
n. Jodnatrium, $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure	0.037	9.4
$\frac{1}{2}$ n. Jodkalium, $\frac{1}{10}$ n. Bernsteinsäure	0.032	10.8
„ „ „ „	0.038	9.2
3 n. Jodnatrium, neutral	0.058	6.0
Jod in Wasser	0.069	5.0
„ „ „ „	0.085	4.1
Natriumbisulfit	0.060	4.2
„ „ „ „	0.049	5.2
„ „ „ „	0.062	4.1

Die letzten fünf Versuche ergeben im Mittel $4.5 \cdot 10^{-5}$ cm in guter Übereinstimmung mit dem aus der Fallgeschwindigkeit abgeleiteten Mittelwert von 4.6, beziehungsweise $4.1 \cdot 10^{-5}$ cm. Sie liefern eine in Anbetracht der Unsicherheit der Messungen recht befriedigende Bestätigung der entwickelten Ansichten über die Beständigkeit der Nebel und führen auch wieder auf eine gleiche Größenordnung der Nebeltropfen bei verschiedenen Reduktionsmitteln.

Der für neutrale Jodnatriumlösung gefundene Wert ist etwas höher, doch ist in diesem Falle die Messung erheblich unsicherer, da die Lösung nur wenig freies Jod enthält und die Nebel daher sehr viel schwächer sind als bei den übrigen Versuchen.

Dagegen sind die mit saurer Jodidlösung, bei der sehr starke Nebelbildung eintritt, erhaltenen Werte alle ungefähr doppelt so groß, wie die Theorie erwarten läßt. Sie können daher mit derselben nur in Einklang gebracht werden, wenn

man annimmt, daß der bei diesen Versuchen aus der Leitfähigkeit abgeleitete Wert für die Konzentration der in den Tropfen gelösten Stoffe zu klein ist. Das ist nun hier wahrscheinlich der Fall. Denn bei der Einwirkung von Ozon auf saure Jodidlösungen entstehen recht erhebliche Mengen von Wasserstoffperoxyd, die ja auch die jodometrische Ozonbestimmung unter diesen Umständen fehlerhaft machen.¹ Es ist anzunehmen, daß dasselbe auch in den Nebeltropfen anwesend ist und, da es sich der Bestimmung durch die elektrische Leitfähigkeit entzieht, die Konzentration zu klein und der Halbmesser des Tropfens zu groß gefunden wird.

Ich habe versucht, in den Nebeln auch qualitativ die zu erwartenden Reaktionsprodukte nachzuweisen. Für Schwefelsäure und Jodsäure gelingt dies leicht. Dagegen ließ sich durch Titanschwefelsäure kein Peroxyd nachweisen, was jedoch in Anbetracht der geringen Menge, um die es sich hier nur handeln kann, nicht als Gegenbeweis angesehen werden kann. Der Nachweis gelang jedoch auf folgendem Wege: Man versetzt die Lösung, in der sich die Nebel kondensiert hatten, mit Jodkalium, Stärkelösung und wenig Essigsäure; dann wird durch die Jodsäure Jod freigemacht, während das Peroxyd unter diesen Umständen nur sehr langsam mit dem Jodid reagiert. Die Anwesenheit desselben erkennt man an der Nachbläuung nach der Entfärbung mit Thiosulfat, die sehr deutlich schneller erfolgt, als wenn sie durch den Luftsauerstoff allein bewirkt worden wäre. Noch sicherer läßt sich die Anwesenheit des Wasserstoffperoxyds durch Zusatz von etwas Molybdänsäure erkennen, die bekanntlich ein sehr wirksamer, dem Eisen weit überlegener Katalysator für die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodiden ist.² Es tritt dann

¹ Ladenburg und Quasig, Ber. d. d. chem. Ges., 34, 1118 (1901). Luther und Inglis, Zeitschr. f. phys. Chem., 43, 226 (1903). E. Anneler, Dissertation. Zürich, 1905, p. 30. Treadwell und Anneler, Zeitschr. f. anorg. Chem., 48, 86 (1905). V. Rothmund und A. Burgstaller, Sitzungsber. der Kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 12, IIb, 54 (1913); Monatsh. f. Chem., 34, 672 (1913). E. H. Riesenfeld und F. Bencker, Zeitschr. f. anorg. Chem., 98, 196 (1916).

² J. Brode, Zeitschr. f. phys. Chem., 37, 281 (1901).

sofort eine ziemlich starke Blaufärbung ein und zur Wiederaufklärung ist etwa $\frac{1}{10} \text{ cm}^3$ einer $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung erforderlich. Zu einer einigermaßen zuverlässigen quantitativen Bestimmung sind aber die anwesenden Mengen doch nicht ausreichend.

Die Salmiaknebel.

Man hat vielfach gemeint, daß die besprochene Nebelbildung etwas dem Ozon Eigentümliches ist. Da es sich aber gezeigt hat, daß die Ozonnebel keine elektrische Ladung mit sich führen und ihre Beständigkeit aus der Dampfspannungs-erniedrigung durch den gelösten Stoff erklärt werden kann, liegt es nahe, zu vermuten, daß immer, wenn gasförmige Stoffe bei Gegenwart von Feuchtigkeit unter Bildung eines löslichen Produktes aufeinander wirken, Nebel von ähnlichen Eigenschaften auftreten. Natürlich kann es sich nur um Reaktionen handeln, die bei tiefer Temperatur rasch vor sich gehen, und da bleibt dann die Anzahl nicht mehr groß.

Die schon sehr lange bekannten Salmiaknebel sind für eine solche Untersuchung sehr geeignet. Sie sind ebenfalls ungeladen, wie Townsend gefunden hat; ich habe mich durch eigene Versuche auch davon überzeugt.

Sie wurden durch einen Luftstrom erzeugt, der zuerst durch eine Waschflasche mit Ammoniak, dann durch eine solche mit Salzsäure strich und hierauf durch Wasser gewaschen wurde. Die Anordnung zur Messung der Fallgeschwindigkeit und der Konzentration war die gleiche wie bei den Ozonnebeln.

Konzentration der Lösungen	$v \cdot 10^4$	$r \cdot 10^5$ (Stokes)	$r \cdot 10^5$ (Cunningham)
35% HCl, 12.5% NH ₃	31	5.2	4.7
„ „ „	27	4.8	4.3
35% HCl, 23% NH ₃	29	5.0	4.5
9% HCl, 3% NH ₃	26	4.7	4.3
Mittel	28	4.9	4.4

Aus der Analyse der Nebel, die aus 35prozentiger Salzsäure und 12·5prozentigem Ammoniak erzeugt waren, ergab sich bei zwei Versuchen

$$r = 4·9 \text{ und } 5·7·10^{-5} \text{ cm, im Mittel } r = 5·3·10^{-5} \text{ cm,}$$

also wieder der Größenordnung nach Übereinstimmung mit den aus der Fallgeschwindigkeit bei dem gleichen Nebel und dem für die Ozonnebel ermittelten Wert.

Diese Übereinstimmung scheint dafür zu sprechen, daß, wenn sich bei chemischen Reaktionen bei tiefer Temperatur und Gegenwart von Wasserdampf Nebel bilden, die Tropfen unabhängig von der Art der Reaktion und der Konzentration der verwendeten Lösungen von gleicher Größe oder wenigstens gleicher Größenordnung sind, nämlich etwa $5·10^{-5} \text{ cm}$ im Halbmesser. Ein solcher Tropfen enthält rund 20 Millionen Molekeln des gelösten Stoffes.

Andere Nebel.

Auch bei vielen anderen Vorgängen ist das Auftreten von Nebeln beobachtet worden, die sich in gesättigtem Wasserdampf bilden¹ und deren Entstehung und Beständigkeit daher wahrscheinlich auch auf die Bildung von Tropfen der Lösung eines Reaktionsproduktes zurückzuführen ist. In der Regel handelt es sich um geladene Teilchen; die Ladung ist entweder schon bei der Reaktion entstanden oder nachträglich durch Bestrahlung zugeführt worden. Es scheint jedoch, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen geladenen und ungeladenen Nebeln nicht besteht.

Wenn auch die Versuchsbedingungen hier vielfach andere sind als bei meinen Versuchen, sollen doch die wichtigsten Beobachtungen dieser Art hier angeführt werden.

Die bei der Elektrolyse an der Anode erscheinenden Nebel haben nach Townsend² bei positiver Ladung Radien

¹ R. v. Helmholtz, Wied. Ann., 32, 1 (1887). R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann., 40, 161 (1890).

² Proc. Cambr. phil. soc., IX, 257 und 351 (1898).

von $6 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, bei negativer Ladung von $7 \cdot 9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. K. Przibram¹ findet 2·6 bis $10 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

Das »Rauchen« von manchen konzentrierten Lösungen, wie Salz- und Salpetersäure, gehört offenbar auch zu den besprochenen Erscheinungen. Es kann sich nur dann zeigen, wenn der Dampfdruck der betreffenden Lösung durch Aufnahme von Wasserdampf eine Flüssigkeit von kleinerem Dampfdruck bildet.² Konzentriertes Ammoniak zum Beispiel, bei dem dies nicht der Fall ist, raucht nicht an der Luft.

Die durch Bestrahlung geladenen Chlorwasserstoffnebel haben nach Przibram Radien von 3·4 bis $10 \cdot 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

Bei chemischen Reaktionen ist häufig die Bildung von großen Ionen oder neutralen Teilchen beobachtet worden, deren Beständigkeit in vielen Fällen auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein wird. Dazu sind die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors³ und anderer Stoffe entstehenden Teilchen zu zählen. Der Halbmesser der ersteren ist nach Przibram 2·0 bis $8 \cdot 9 \cdot 10 \cdot 5^{-5} \text{ cm}$; für Schwefelqualm wurde 3·5 bis $9 \cdot 7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, für Kampherqualm 5·6 bis $6 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ gefunden.

Hierher gehören wahrscheinlich auch die Beobachtungen über die Entstehung von großen Ionen und neutralen Teilchen bei der Verbrennung von Wasserstoff oder Leuchtgas, während in Kohlenoxyd bei Ausschluß von Wasserdampf die Erscheinung ausbleibt,⁴ sowie die bei der Funkenentladung in

¹ Sitzungsber. der Kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl., Bd. 119, Abt. II a, p. 871 bis 876 (1910).

² W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chem., Leipzig, 1900, p. 190. Die Wirkung konzentrierter Säuren auf gesättigten Wasserdampf haben R. v. Helmholtz und Richarz (a. a. O.) und H. Rebenstorff (Phys. Zeitschr., 6, 101 [1905]) untersucht. Sie finden eine kondensierende Wirkung auffallenderweise auch bei konzentrierter Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 86 $\frac{0}{10}$. Diese Beobachtungen sind wohl auf die Bildung von schwefeliger Säure durch organische Substanzen zurückzuführen.

³ R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. Ausführliche Literaturangaben bei Harms, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik, 1, 291 (1904); E. Bloch, Ann. chim. phys. (8), 4, 25 (1905); L. Bloch, ebenda (8), 22, 370 und 441; 23, 29 (1911).

⁴ de Broglie, Ann. chim. phys. (8), 16, 1 (1909).

feuchter Luft entstehenden Nebel; in letzterem Falle sind Stickoxyde als das wirksame Reaktionsprodukt anzusehen. Die Radien der Teilchen sind 4 bis $10 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ cm.

Nach S. Curie¹ wird durch Radiumemanation ebenfalls eine Kondensation von Wasserdampf hervorgerufen, und zwar auch im gesättigten oder ungesättigten Zustand. Die Erscheinung ist also von der Kondensation durch Ionen zu unterscheiden. Die Ursache dieser Nebelbildung ist nicht sicher aufgeklärt, nach der Annahme von S. Curie handelt es sich auch hier um Nebel, bei denen Oxyde des Stickstoffs oder andere Reaktionsprodukte als Kerne wirken. Auch beim Zusammentreffen der Emanation mit Schwefel, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Äther, Kampher und Jod bilden sich Nebel, die vermutlich die Oxydationsprodukte enthalten. Diese Nebel scheinen jedoch aus viel kleineren Tröpfchen zu bestehen als die von mir untersuchten, da kein Einfluß der Schwerkraft auf sie beobachtet werden konnte und sie einen ganzen Monat bestehen blieben, obwohl die Konzentration der Emanation inzwischen auf den zweihundertsten Teil gesunken war.

Endlich ist von vielen Seiten die Bildung von Nebelkernen oder großen Ionen bei der Bestrahlung von Gasen mit ultravioletttem Licht oder anderen Strahlen untersucht worden.² Es hat sich gezeigt, daß bei diesem Vorgang Kondensationskerne von sehr verschiedener Größe erzeugt werden.

Die größten darunter scheinen mit den hier besprochenen Nebelkernen nahe verwandt zu sein, da sie auch ohne Übersättigung Kondensation hervorzurufen imstande sind. In den

¹ C. R., 145, 1145 (1907); 147, 379 (1908). Radioaktivität, Leipzig, 1912, II. Bd., p. 237.

² C. T. R. Wilson, Phil. Trans A., 192, 403 (1899). Lenard, Ann. d. Phys., 3, 298 (1900). Barkow, ebenda, 23, 317 (1907). Lenard und Ramsauer, Sitzungsber. der Heidelberger Akad., 1910, 31 und 32; 1911, 16 und 24. A. Becker und H. Bärwald, ebenda, 1909. 4. C. Barus, Phys. Zeitschr., 6, 718 (1905); Ann. d. Phys., 24, 225 (1907). A. Becker, ebenda, 36, 209 (1911). St. Sachs, ebenda, 34, 469 (1911). W. Bieber, ebenda, 39, 1313 (1912). F. W. Strong, Report. Amer. chem. Journal, 50, 100 (1913). F. Strieder, Ann. d. Phys., 46, 981 (1915). L. André, ebenda, 52, 1 (1917).

genannten Untersuchungen ist mehrfach die Vermutung ausgesprochen worden, daß ihre Entstehung auf chemische Reaktionen, die bei der Bestrahlung stattfinden und direkt oder indirekt Stickstoffoxyde oder Wasserstoffperoxyd erzeugen, zurückzuführen ist.

Die in der Atmosphäre vorkommenden Nebeltröpfchen sind erheblich größer. Aßmann fand für die kleinsten $60 \cdot 10^{-5}$, für die größten $170 \cdot 10^{-5}$, Käßler 40 bis $800 \cdot 10^{-5}$ cm. Nach Aitken hat man jedoch zwischen Stadt- und Landnebeln zu unterscheiden. Die ersteren bestehen aus sehr kleinen Teilchen. »Besteht zwischen den Kondensationskernen und dem darauf niedergeschlagenen Wasserdampf eine besondere Anziehung, wie dies über den Städten mit ihren Rauch, Säuren und Salze an die Luft abgebenden Feuerstätten der Fall ist, so wird das Wasser derart an dieselben gebunden, daß es auch dann nicht verdampft, wenn die Luft nicht mehr mit Wasserdampf gesättigt ist. In solchen Nebeln kann deshalb die Luft mehr oder weniger weit vom Sättigungspunkt entfernt sein, sie lösen sich schwer auf und behaupten sich hartnäckig.«¹

Die Stadtnebel zeigen also ein ähnliches Verhalten wie die von mir untersuchten Nebel.

Zusammenfassung.

Die bei der Einwirkung von Ozon auf gewisse Reduktionsmittel entstehenden Nebel, die man früher mit dem hypothetischen Antozon in Zusammenhang gebracht hat, bestehen zum größten Teil aus Wasser und aus einer kleinen Menge des Reaktionsproduktes. Sie entstehen nur, wenn das Reduktionsmittel flüchtig ist und sich ein lösliches Reaktionsprodukt bildet.

Die Nebeltröpfchen sind bei den verschiedenen Reaktionen von annähernd gleicher Größe; ihr Halbmesser ist ungefähr $5 \cdot 10^{-5}$ cm.

Sie enthalten der Annahme von Townsend entsprechend so viel von dem Reaktionsprodukt, daß die dadurch hervor-

¹ Hann, Lehrbuch der Meteorologie, Leipzig, 1915, p. 257 bis 260.

gerutene Erniedrigung der Dampfspannung der Erhöhung infolge der Krümmung gleich wird, woraus sich ihre Beständigkeit in gesättigtem Wasserdampf erklärt.

Bei sauren Jodkaliumlösungen ergibt unter diesen Voraussetzungen die Analyse durch die elektrische Leitfähigkeit zu große Werte für den Halbmesser; dies wird durch die gleichzeitige Bildung von Wasserstoffperoxyd erklärt.

Auch bei anderen Vorgängen entstehende Nebel zeigen ein ähnliches Verhalten und in der Regel ungefähr gleiche Größe der Tröpfchen.
