

83. Kurt Fischbeck und Helmut Eich: Über die Ozonreaktion bei der Oxydation des Phosphors.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. Januar 1938.)

Über das Wesen der Ozon-Entwicklung bei der Autoxydation des weißen Phosphors an feuchter Luft bestehen trotz mannigfacher Bearbeitung noch Unklarheiten. Unter den quantitativen Messungen über diesen Gegenstand ist nur eine Arbeit von W. E. Downey¹⁾ zu nennen, in der die geringe bei 16.6° und 21.8° erhaltene Ozonmenge in Kaliumjodidlösung aufgefangen und colorimetrisch bestimmt wurde. Die gefundenen Werte sind aber nur im Hinblick auf Downeys eigene Arbeit zu verwerten, weil die Größe der Phosphor-Oberflächen nicht angegeben ist und außerdem die Ozonausbeute sich weder auf die Menge der angewandten Luft noch auf die Menge des umgesetzten Phosphors beziehen läßt.

Wir hielten es für notwendig, eine quantitative jodometrische Bestimmung des Ozons, das bei der Oxydation des Phosphors auftritt, bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten der Luft erneut durchzuführen. Es hat sich dabei ergeben, daß der Reaktionsverlauf an einer Oberfläche von festem weißem Phosphor mit einer Reihe von Zufälligkeiten verknüpft ist, daß dagegen die Autoxydation des Phosphordampfes ein viel klareres Bild ergibt, aus dem die Herkunft der Ozonreaktion zu entnehmen ist.

I) Autoxydation des festen Phosphors.

a) Unter Ausschluß und in Gegenwart von Feuchtigkeit.

Scharf getrocknete oder feuchte Luft von definierter Strömungsgeschwindigkeit wurde nach Anwärmen auf Versuchstemperatur durch ein Gefäß geleitet, in dem sich eine Phosphorstange von ausgemessener Oberfläche befand. Die Reaktionsprodukte wurden in einem Vielkugelrohr von 40 ccm Inhalt aufgefangen, welches 8—9 ccm 3-proz. Jodkalilösung enthielt; Reaktionsgefäß und Vorwärmeschlange befanden sich in einem Thermostaten. Verwendet wurde weißer Phosphor von Merck. Das ausgeschiedene Jod wurde mit n_{50} -Thiosulfat titriert.

Leitete man in dieser Weise scharf getrocknete Luft über den Phosphor, der durch Abtupfen mit Filtrierpapier von anhaftender Feuchtigkeit befreit worden war, so sank im Laufe der Zeit die Ozonmenge in den Abgasen, die bequem in Zeitabständen von 30 Min. gesammelt werden konnte, auf $\frac{1}{10}$ ihres Anfangswertes. Dabei bedeckte sich die Oberfläche des Phosphors mit einer weißen Schicht, die nach dem Herausnehmen zerfloß. Im Spülwasser ließen sich Phosphorsäure und phosphorige Säure nachweisen. Diese Schicht hemmte die Verdampfung des Phosphors und schützte ihn vor dem Angriff des Sauerstoffs; denn auch das Leuchten des Phosphors nahm im trocknen Luftstrom ab.

Schaltete man, nachdem die Ozon-Entwicklung unter der Einwirkung trockner Luft nachgelassen hatte, die Trocknungsrohre ab, um feuchte Luft zuzuführen, so stieg die Ozonentwicklung alsbald wieder an. Tafel 1 zeigt eine Meßreihe, welche zunächst die oben beschriebene Abnahme des Ozons

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1 [1924].

erkennen läßt. Nach der neunten Messung wurde auf feuchte Luft umgeschaltet. Der Wiederanstieg ist zu erkennen, wenn auch der Ausgangswert nicht völlig erreicht wurde. Nach der 16. Ablesung wurde die Phosphorstange mit Wasser übergossen. Danach konnte in der 17. Ablesung der Ausgangswert fast genau wieder gefunden werden. Die hemmende Schicht auf dem Phosphor wurde also durch Feuchtigkeit der Luft zum Teil und durch Berührung mit flüssigem Wasser völlig beseitigt. Die Messungen 14, 15 und 16 in Tafel 1 zeigen ferner, daß bei Anwendung feuchter Luft nach einiger Zeit gleichbleibende Ozonwerte auftreten. Vermutlich kommt ein stationärer Bedeckungsgrad auf der Oberfläche zustande.

Tafel 1. Ozon beim Überleiten von trockner und feuchter Luft über Phosphor.

Messung Nr.	Zeit nach Beginn in Min.	Ozonmenge in je 30 Min. (ccm n_{50} -Thiosulfat)
trockne Luft	1	2.041
	2	1.342
	3	0.815
	4	0.715
	5	0.445
	9	0.112
feuchte Luft	10	0.485
	11	0.658
	12	0.798
	13	0.984
	14	1.241
	15	1.221
	16	1.300
17	540	1.964

b) Abhängigkeit der Ozonbildung von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft.

Die durch jene Deckschichten verursachten Schwierigkeiten in bezug auf die Reproduzierbarkeit der Versuche lassen sich einigermaßen umgehen, wenn man mit feuchter Luft arbeitet und „gealterte“ Phosphor-Oberflächen, d. h. solche verwendet, die längere Zeit einem feuchten Luftstrom ausgesetzt worden sind. Bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit entwickelt sich an solchen Flächen in der Zeiteinheit immer die gleiche Ozonmenge (Tafel 2). Die Gesamtmenge des Ozons im strömenden Gas ist demnach der Zeit proportional.

Tafel 2. Abhängigkeit der Ozonmenge von der Zeit. Phosphor-Oberfläche: 50 qcm, Temp. 15.9°, Druck: 748 mm, 17.7 ccm Luft/Min.

Zeit in Min.....	10	20	30	40
Ozonmenge (n_{50} -Thiosulfat in ccm).....	0.077	0.177	0.342 ²⁾	0.337

Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit bleibt der Ozongehalt der Abgase gleich, so daß die in der Zeiteinheit gebildete Ozonmenge dem Fluß

²⁾ Dieser Wert ist augenscheinlich durch einen Versuchsfehler entstellt.

der Gase proportional wächst (Tafel 3, Abbild. 1). Tafel 3 enthält 2 Meßreihen. Die unter 7, 9, 10 und 11 angegebenen Daten sind gesondert bestimmt. Die Einordnung aller Werte in die Kurve der Abbild. 1 zeigt, daß die Phosphorflächen durch die Alterung tatsächlich in den gleichen Zustand gebracht werden können.

Tafel 3. Abhängigkeit der Ozonmenge von der Luftströmung. Phosphor-Oberfläche: 73.0 qcm, Temp.: 20.0°, Druck: 748 mm.

Nr.	Luft in ccm/Min.	Versuchsdauer in Min.	$n_{/50}$ -Thiosulfat in ccm	$n_{/50}$ -Thiosulfat in ccm/Stde.
1	2.6	144	0.380	0.16
2	7.6	60	0.780	0.78
3	12.7	66	0.990	0.90
4	19.6	48	1.46	1.87
5	20.3	34	1.33	2.38
6	50.5	32	2.24	4.48
7	54.9	10	0.970	5.82
8	75.7	17	2.04	7.20
9	79.3	13	1.77	8.10
10	85.4	11	1.54	8.40
11	105.7	11	2.02	11.02

Bei sehr hohen und sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten verschwand die Ozonreaktion. Wurde die Luft nach Abschalten des Strömungsmessers mit der Wasserstrahlpumpe durch den Apparat gejagt, so traten in einer Flasche, eingeschaltet zwischen dem Phosphorgefäß und dem Auffangrohr, leuchtende Wolken auf; der Reaktionsort lag somit nicht mehr fest.

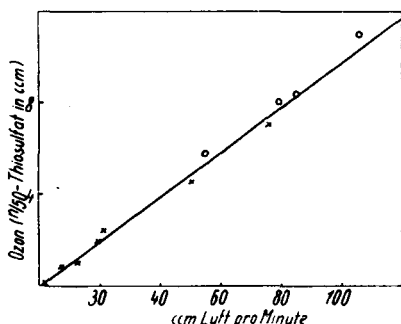
Ähnliche Beobachtungen ließen sich bei sehr schwachem Luftstrom anstellen. Hier hängt das Verschwinden des Ozons sicher mit dem völligen Verbrauch des Sauerstoffs und dem Auftreten reduzierender Reaktionsprodukte zusammen. In Tafel 4 sind die Sauerstoffgehalte der Abgase für verschieden starke Luftströme angegeben. Die Bestimmungen wurden in der Bunte-Bürette mit Natriumhyposulfit ausgeführt.

Tafel 4. Sauerstoffgehalt in strömender Luft bei einer Phosphor-Oberfläche von 73 qcm und einer Temperatur von 16.5°.

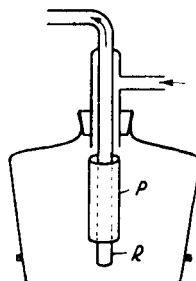
Nr.	Strömungsgeschwind. ccm/Min.	Sauerstoffgehalt in %
1	0.44	0.4
2	1.2	4.6
3	11.3	18.0
4	45.0	19.5
5	45.0	19.8

Der Versuch mit der kleinsten angegebenen Strömungsgeschwindigkeit wurde gesondert durchgeführt. In einem großen Exsiccator (Abbild. 2) wurde auf das Rohr R eine Phosphorschicht P von 60 qcm Oberfläche aufgeschmolzen. Aus einem Gasometer traten in der Minute 0.44 ccm eines Gemisches von

Stickstoff mit 5.2% Sauerstoff nach Durchlaufen einer mit Wasser gefüllten Waschflasche in den Exsiccator ein. Leuchtende Wolken durchzogen den Reaktionsraum, indem sie sich immer wieder unter dem Deckel formten und



Abbild. 1. Die in der Zeiteinheit an festen Phosphor gebildete Ozonmenge ist proportional der Strömungsgeschwindigkeit der Luft.



Abbild. 2.

Anordnung des Phosphors bei sehr geringem Luftstrom.

dann langsam zu Boden sanken. Die Phosphorstange selbst leuchtete nicht. Die Abgase enthielten 0.4% Sauerstoff, eine dem Reaktionsraum selbst entnommene Probe dagegen 0.7%. Die Temperatur bei diesem Versuch schwankte nahe um 15.5°. Ozon war nicht nachzuweisen, die Ozonausbeute sank auf Null herab, wenn der Sauerstoffgehalt des Gases eine Grenze zwischen 6 und 0.4% unterschritt.

c) Der Temperatureinfluß auf die Ozonbildung am Phosphor.

Es erschien uns besonders wichtig, die Abhängigkeit der Ozonbildung von der Temperatur zu erfahren, da das Verschwinden der Ozonreaktion bei erhöhter Temperatur auf einen negativen Temperaturkoeffizienten eines der Teilvorgänge hinweist. In der eingangs beschriebenen Anordnung wurde eine und dieselbe Phosphorstange von 50 qcm Oberfläche solange mit feuchter Luft behandelt, bis bei der betreffenden Temperatur drei aufeinanderfolgende Titrationen gleich ausfielen.

Die Ozon-Entwicklung war nur zwischen etwa 0 und 30° nachweisbar. Um festzustellen, ob das mit dem Dampfdruck oder der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors zusammenhängt, berechneten wir aus unseren Versuchsergebnissen eine „Ausbeutezahl“ des Ozons.

Die Ausbeutezahl A wird berechnet, indem man das aus der Titration berechnete Normalvolumen des Ozons V durch das aus dem Dampfdruck³⁾ berechnete und Raumbedingungen unterworfenene und daher zu reduzierende Phosphordampfvolumen v , welches zur Sättigung nötig ist, sowie durch die Oberfläche des Phosphors F in qcm dividiert. Es seien: x die verbrauchten ccm der n_{50} -Thiosulfatlösung, L die Strömungsgeschwindigkeit in ccm/Min., z die Dauer des Versuchs, p der Dampfdruck des Phosphors in mm Hg, T die absol. Temp. des Versuchs, dann gilt:

$$V = x \times 0.224 \text{ ccm} \quad \text{und} \quad v = p \times L \times z \times 273 / T \times 760 \text{ ccm}$$

$$A = V / v \times F = 0.224 \times x \times 760 \times T / p \times L \times z \times 273 \times F.$$

³⁾ K. Fischbeck u. H. Eich, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **235**, 83 [1937].

Zwei Versuchsreihen wurden durchgeführt (Tafel 5); in der einen wurde mit gealtertem Phosphor, in der anderen mit frischen in Wasser von Versuchstemperatur abgeriebenen Flächen gearbeitet.

Tafel 5. Die „Ausbeutezahl“ des Ozons in Abhängigkeit von der Temperatur.
a) Mit „gealtertem“ Phosphor, b) mit frischen Oberflächen.

a) Temp. °	4	7	13	15	16	18.7	20	23
Ausbeutezahl	Spur	0.031	0.082	0.131	0.124	0.098	0.096	0.033
b) Temp. °	4	9.5	13	16.8	20			
Ausbeutezahl	Spur	0.254	0.308	0.374	0.249			

Wie die absoluten Werte der in der Zeiteinheit entwickelten Ozonmengen durchlaufen die Ausbeutezahlen Höchstwerte. Das Maximum liegt für die „gealterte“ Oberfläche bei 15°, für die gereinigte Phosphorstange zwischen 14 und 16°. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von M. Blondlot⁴⁾, der festgestellt hat, daß über Phosphor geleitete Luft bei 12–13° Jodkaliumstärkepapier sehr stark bläut, weitere Erhöhung der Temperatur die Wirkung aber nicht mehr steigert.

II) Die Ozonreaktion bei der kalten Oxydation des Phosphordampfes.

a) Versuchsanordnung und Vorversuche.

Nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes erwies es sich als notwendig, die Oxydation des Phosphors im homogenen System durchzuführen. Dadurch sollten erstens Störungen durch die Veränderlichkeit der Oberfläche des festen Phosphors ausgeschaltet werden und zweitens sollte entschieden werden, ob das Maximum der „Ozонаusbeutezahl“ auf Vorgänge in der Gasphase zurückgeht! und in welcher Weise die Temperaturabhängigkeit der Ozonbildung tatsächlich verläuft. Schließlich sollte auch die Frage nach der Herkunft des Ozons in den Abgasen diskutiert werden, um daraus ein Bild für den Verlauf der Phosphoroxydation zu gewinnen.

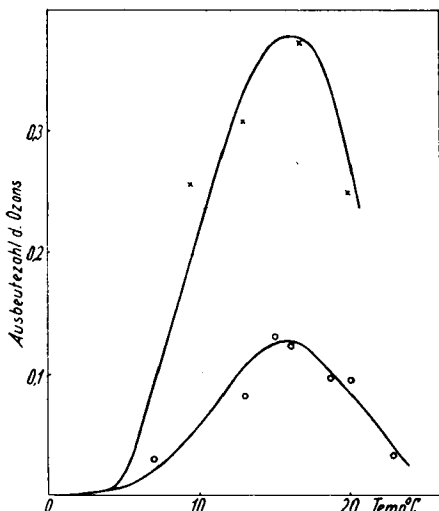
Nach langwierigen Versuchen gelang es, Bedingungen zu finden, bei denen in einer geschlossenen Apparatur die kalte Phosphordampfflamme reproduzierbare Ozonmengen lieferte. Gereinigte Kohlensäure wurde als Trägergas des Phosphordampfes verwendet. Sie trat nach Vorwärmung in einer Glasschlange und Sättigung mit dem Dampf aus einer engen Düse in den Reaktionsraum ein. Durch ein die Düse umschließendes weites Glasrohr strömte gleichzeitig ebenfalls vorgewärmte Luft zu. Die Reaktionszone war als leuchtender langer Faden oder bei lebhafterem Luftstrom als kurzes Flämmchen deutlich sichtbar. Die ganze Anordnung befand sich im Thermostaten. Alle Ozon führenden Gefäße waren durch zweckentsprechend gedichtete Schiffe verschlossen.

Der weiße Phosphor wurde über seinem Pentoxyd im Vak. einmal destilliert. Die Kohlensäure wurde im Kippschen Apparat nach der bekannten Vorschrift von Gattermann (Praxis d. organ. Chemikers) hergestellt und mit Bleiacetat und Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Zur Entfernung von Sauerstoffspuren wurden verschiedene Maßnahmen getroffen. Anfangs reichte ein auf 450° erhitzter Ofen mit Kupfer aus Asbestfasern aus. Später wurde das Gas vor Verwendung auch über flüssigen Phosphor mit

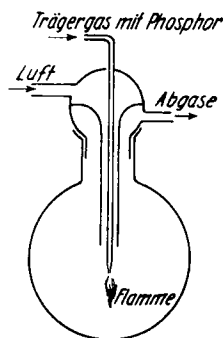
⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **66**, 351 [1868].

nachfolgender Reinigung geleitet. Die Trocknung von Kohlensäure und Luft erfolgte durch Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd in 40 cm langen und 2 cm weiten Röhren.

Anfangs schlugen alle Versuche, die Ozonreaktion in den Verbrennungsgasen innerhalb der Apparatur nachzuweisen, hoffnungslos fehl. Stets aber machte sich das Ozon durch Geruch und Reaktion eindrucksvoll bemerkbar, wenn das phosphorhaltige Trägergas unmittelbar in die freie Atmosphäre trat. Es wurden Versuche zwischen 10 und 30° in verschiedenen weiten und engen Röhren bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten von Luft und Trägergas ausgeführt. Der Luftstrom wurde dem Strom des letzteren in verschiedener Richtung — seitlich, von vorn und von hinten — zugeführt, die Düsen wurden in verschiedener Weite durchprobiert. In keinem Fall aber konnte eine dauernde Ozonreaktion erhalten werden. Keineswegs war Luftmangel die Ursache für das Ausbleiben der Ozonreaktion. Der Sauerstoffüberschuß bei 20°, z. B. bei gleich starken Strömen von Luft und Trägergas betrug rund das 900-fache der zur Bildung von Pentoxyd nötigen Menge; denn der Druck des Phosphor-



Abbild. 3. Die „Ausbeutezahl“ der Ozonbildung an festem Phosphor durchläuft mit steigender Temperatur einen Höchstwert.



Abbild. 4.

Im weiten Kolben liefert die kalte Phosphorflamme eine reproduzierbare Ozonreaktion.

dampfes bei 20° beträgt nur 0.026 mm. Eine Beimengung von Trioxyd des Phosphors, welches aus Sauerstoffspuren der Kohlensäure im Sättigungsgefäß entstehen kann, müßte, wenn hierdurch die Bildung des Ozons unterbunden würde, ebenso die Ozonreaktion beim Austritt des Trägergases an die Atmosphäre wirksam sein. Am Ende all dieser vergeblichen Versuche kamen wir zu der Ansicht, daß die Glaswände schuld seien und ließen die kalte Phosphorflamme in einem recht geräumigen Kolben von 5 l Inhalt (Abbild. 4) brennen. Von da ab fielen die Versuche positiv aus.

Vorversuche ergaben, daß die Ozonbildung sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Feuchtigkeit eintritt. Ferner ergaben die Vorversuche, daß die Ozonreaktion nach Ablauf einiger Stunden allmählich wieder abflaut

und schließlich verschwindet, wenn nicht das Trägergas vor der Sättigung mit Phosphordampf von den letzten Sauerstoffspuren befreit worden ist. Unser Ofen mit Kupferpulver genügte zu diesem Zwecke nicht mehr. Um die Kohlensäure vollständig von Sauerstoff zu reinigen, schalteten wir hinter das Phosphorpentoxydrohr ein auf 50° erwärmtes Phosphorgefäß, dahinter eine gekühlte Falle, die Phosphordampf und Oxyde zurückhalten sollte, dann noch, wie bei den Versuchen im ersten Abschnitt, ein Phosphorgefäß, dessen Temperatur höher war als die des Thermostaten, und das dafür sorgen sollte, daß die Kohlensäure auch tatsächlich an Phosphordampf gesättigt wurde. Nun erst trat die so behandelte Kohlensäure in die im Thermostaten befindliche Schlange ein. Mit dieser Anordnung erzielten wir recht gute Erfolge. Als noch besser erwies es sich aber, das eine Phosphorgefäß direkt hinter dem Kippschen Apparat anzubringen und das Gas anschließend eine 7-proz. Kupfersulfatlösung passieren zu lassen. Daran schlossen sich die 2 Waschflaschen und die übrige Apparatur an. Diese Anordnung bewährte sich. Wir erhielten stets Ozon, auch wenn die Messungen stundenlang dauerten. Und wenn die vorhergehenden Versuche hinsichtlich der Reproduzierbarkeit nicht völlig überzeugten, da die Bedingungen zu oft verändert und die Gefäße immer wieder gereinigt werden mußten, so sind in den nachfolgenden Versuchen diese Zweifel beseitigt; denn wir konnten sowohl sofort, nachdem das Gefäß in den Thermostaten eingesetzt und die Reaktion in Gang gebracht war, als auch nach 10 Stdn., nach einem Tag, nach 1 Woche usw. Ozon nachweisen, ohne daß die Gefäße aufs neue gereinigt oder etwas an der Apparatur geändert werden mußte. Während Unterbrechung der Versuche stand der 5-l-Kolben unter Kohlendioxyd-Druck. Gegen Eindringen von Feuchtigkeit war er durch Phosphorpentoxyd geschützt.

b) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

Wir haben zunächst die Ozonmenge bei gleichbleibenden sonstigen Bedingungen in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt (Tafel 6, Abbild. 5). Die Ozonmenge ist der Zeit proportional. In der Minute entsteht immer die gleiche Menge Ozon. Die Messungen 9 und 10 der Tafel 6 sind 24 Stdn. später unter denselben Bedingungen wie Versuche 1—8 ausgeführt worden. Sie liegen sehr gut auf der Kurve der Abbild. 5. Das beweist, daß ein stationärer Zustand erreicht worden ist.

Tafel 6. Abhängigkeit der Ozonmenge von der Zeit. Temperatur: 22°. Kohlensäureströmungsmesser: 260 ccm/Min. Luftströmungsmesser: 45 ccm/Min.

Nr.	Zeitintervall in Min.	n_{50} -Thiosulfat in ccm	n_{50} -Thiosulfat in ccm/60 Min.
1	12	0.031	0.155
2	12	0.036	0.180
3	15	0.039	0.156
4	15	0.043	0.172
5	20	0.054	0.162
6	30	0.087	0.174
7	40	0.119	0.177
8	60	0.169	0.169
9	30	0.088	0.176
10	20	0.057	0.171

Tafel 6 und Abbild. 6 geben die Ozonmenge in Abhängigkeit von der Stärke des Kohlensäurestromes, d. h. von der pro Zeiteinheit umgesetzten Phosphordampfmenge bei konstanter Luftgeschwindigkeit und Temperatur an. Zwischen den einzelnen Messungen wurde je 1 Stde. mit der in Frage

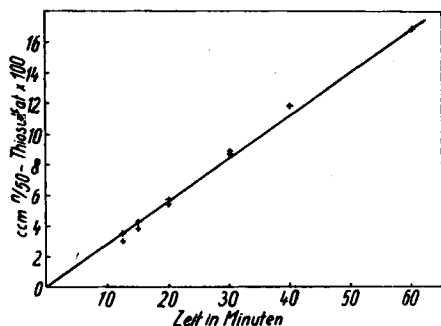


Abbildung 5. Bei konstanter Luft- und Kohlensäureströmung entsteht in der Minute immer die gleiche Menge Ozon.

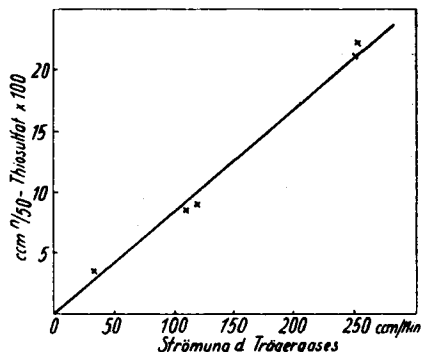


Abbildung 6. Bei konstanter Temperatur und konstantem Luftstrom ist die Ozonmenge der Phosphormenge proportional.

kommenden Kohlensäure-Luft-Mischung durchgespült. Die einzelnen Werte liegen recht gut auf einer Geraden, d. h. also, daß die Ozonmenge pro ccm des eingeführten Phosphordampfes konstant ist.

Tafel 7. Die Ozonmenge in Abhängigkeit von der Phosphordampfmenge. Temp.: 15.0°. Druck: 758 mm. Luftstrom: 45 ccm/Min.

Kohlensäurestrom in ccm/Min.	Zeit in Min.	n/50-Thiosulfat in ccm	n/50-Thiosulfat in ccm/Stde.
35.6	60	0.038	0.038
109.8	30	0.043	0.086
119.1	30	0.046	0.092
253.2	30	0.111	0.222
251.0	30	0.104	0.208

Die Stärke des Luftstromes bei gleichbleibender Strömung des Trägergases ist in ziemlich weiten Grenzen auf die Menge des Ozons ohne Einfluß. Man muß nur dafür sorgen, daß genügend Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist. Wir arbeiteten so, daß die abziehenden Gase mindestens 5% Sauerstoff enthielten. Betrug der Gehalt an Sauerstoff im Abgas weniger als ungefähr 1.5%, so trat keine Ozonreaktion mehr auf. Statt dessen wurde Jodjodkaliumlösung vom Abgas reduziert.

Bei sehr großer Luft- und Kohlensäure-Strömungsgeschwindigkeit wurde die Ozonmenge kleiner. Der Grund hierfür kann der sein, daß Jod aus dem Absorptionsapparat mitgerissen wurde, und dadurch die Ozonmenge kleiner gefunden wurde.

c) Einfluß der Temperatur.

Schließlich bestimmten wir die Abhängigkeit der Ozonentwicklung von der Temperatur bei festliegenden Strömungsgeschwindigkeiten von Luft- und Gasstrom. Für diese Versuche läßt sich im Gegensatz zu der unter Ic beschriebenen Auswertung der Reaktion im heterogenen System eine wirkliche Ozonausbeute η berechnen. Die gefundenen Ozonmengen wurden zu diesem Zweck auf die in der gleichen Zeit zur Umsetzung gebrachten Menge des Phosphordampfes bezogen. Es bedeuten: x die in 60 Min. gefundenen ccm $n/_{50}$ -Thiosulfat, L das Volumen der mit Phosphordampf gesättigten Kohlensäure, das in der Minute einströmte, z die Versuchszeit, d. h. 60 Min., T die Temperatur des Thermostaten, P den Dampfdruck des Phosphors bei der Versuchstemperatur in mm. Dann ist die wahre Ozonausbeute pro Mol umgesetzten Phosphors:

$$\eta = \frac{x \times 0.224 \times 760 \times T \times 100}{L \times z \times 273 \times P} \%.$$

Die Ergebnisse der Versuche und die Auswertung sind in Tafel 8 zusammengestellt. Bei einzelnen Temperaturen wurden die Strömungsgeschwindigkeiten von Luft und Trägergas variiert, um zu beweisen, daß die Ausbeute innerhalb gewisser Grenzen davon unabhängig ist.

Tafel 8.

Ozonausbeute in bezug auf den umgesetzten Phosphordampf.

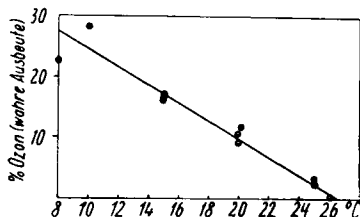
t°	x ccm	L ccm/Min.	P mm	η %
8	0.052	109.0	0.0062	22.6
10	0.060	73.0	0.0085	28.4
15	0.061	70.4	0.016	16.2
15	0.102	109.8	0.016	17.0
15	0.098	119.1	0.016	16.5
20	0.064	66.0	0.027	10.9
20	0.096	116.0	0.027	9.4
20	0.104	102.0	0.027	11.5
25	0.039	116.0	0.043	2.4
25	0.060	132.0	0.043	3.1
26	0.000	108.0	0.056	0

Die Ozonmenge, die der Apparat pro ccm Kohlensäure in der Zeiteinheit lieferte, x/Lz , nahm von 20° aus sowohl mit steigender als auch mit fallender Temperatur ab. Aber die Ozonausbeute, die auf die Menge des eingeführten Phosphordampfes bezogen ist, sank mit steigender Temperatur im ganzen Meßbereich (Abbild. 7).

Oberhalb 25° konnte kein Ozon mehr nachgewiesen werden. Dieser Effekt ist nicht etwa durch die mit der Temperatur ansteigende Konzentration des Phosphordampfes im Trägergas bedingt. Wenn Kohlensäure außerhalb des Thermostaten bei 20° mit Phosphordampf gesättigt wurde und danach dem Reaktionskolben zugeführt wurde, welcher auf 26° gehalten wurde, so blieben bereits nach 10 Min. Reaktion und Geruch des Ozons in den Ab-

gasen aus. Es bildete sich also auch bei geringerem Phosphorpartialdruck oberhalb 25° kein Ozon mehr.

Ab 25° nahm die Konzentration des Ozons mit fallender Temperatur zu. Bei der heterogenen Reaktion durchlief die Ozonausbeute einen Höchstwert bei 15° . Bei der reinen Gasreaktion trat ein solches Maximum anscheinend nicht auf. Zwar ergab eine Messung bei 8° eine kleinere Ausbeute als bei 10° , aber infolge der kleiner werdenden Phosphordampfdrucke wurden die absoluten Ozonmengen immer geringer und dadurch die Meßfehler immer größer. Messungen bei 5 und 0° , die für die Frage nach einem Maximum entscheidend waren, konnten überhaupt nicht mehr ausgeführt werden, weil sich die Ozonmengen titrimetrisch nicht mehr bestimmen ließen.



Abbild. 7. Die Ozonausbeute der kalten Phosphordampf-Flamme sinkt mit steigender Temperatur.

d) Ozon oder Peroxyd?

Bei unseren Versuchen wurden die gesamten Reaktionsprodukte, die zum Teil als Rauch vorlagen, durch die Jodkalilösung geleitet. C. C. Miller⁵⁾ hat festgestellt, daß die Endprodukte der langsamen Oxydation des Phosphors dessen Tetroxyd und Pentoxyd sind. Das Tetroxyd (P_2O_4) aber bildet in wäßriger Lösung Phosphorsäure und Phosphorige Säure. Das durch Ozon aus Kaliumjodid freigemachte Jod kann durch letztere wieder reduziert werden. Diese Reaktion verläuft aber in saurer Lösung sehr langsam, so daß man trotz Anwesenheit des Tetroxyds aus dem gefundenen Jod auf die Ozonmenge schließen darf. Wir wollten trotzdem einmal die festen Oxyde beseitigen, um zu prüfen, ob dadurch die Ozonreaktion stärker würde. Zwischen Reaktionskolben und Auffanggefäß wurde ein stark gekühltes U-Rohr mit gereinigter trockener Glaswolle eingeschaltet. Zu unserer Überraschung konnte im Auffanggefäß kein Ozon mehr erhalten werden. Zwischen Reaktionskolben und dem U-Rohr dagegen war die Ozonreaktion einwandfrei.

Besondere Versuche zeigten, daß Ozon allein weder von der Glaswolle zurückgehalten noch von ihr merklich adsorbiert wurde. Die zum Auffangen benutzte Glaswolle wurde unmittelbar nach dem Versuch mit Jodkalium-Stärkelösung versetzt und angesäuert. Es trat nach einigen Sekunden eine intensive Blaufärbung auf. Eine Vergleichsprobe mit Glaswolle, die nicht den Reaktionsgasen ausgesetzt worden war, gab erst nach einer Minute eine hellrote Färbung, die allmählich dunkler wurde und schließlich in Blauviolett überging. Nach diesen Versuchen handelt es sich offenbar nicht um Ozon allein, sondern um ein kondensierbares, peroxydartiges Reaktionsprodukt, welches der Urheber der Ozonreaktion ist. Übrigens erwies sich die Kühlung des U-Rohres als überflüssig, da das Peroxyd auch zwischen 10 und 25° mit Glaswolle zu fassen ist. Versuche hingegen, das Peroxyd durch Kondensation ohne Glaswolle niederzuschlagen, mißlangen. Ein mit festem Titansulfat gefülltes Röhrchen war ebenfalls geeignet, das Peroxyd

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1929 II; 1823.

aufzufangen. Nach 15-stdg. Durchleiten ergab das Titansulfat beim Versetzen mit Wasser eine schwache, aber deutliche Gelbfärbung.

Das Peroxyd kann ein Zwischenprodukt bei der Oxydation des Phosphors sein, es kann aber auch in einer Nebenreaktion entstehen. Wir nehmen das erstere an und denken, daß Ozon durch Reaktion des Peroxyds mit Sauerstoff gebildet wird. Downey⁶⁾ glaubt nachgewiesen zu haben, daß bei der Luminescenz des Phosphors Ozon aus Sauerstoff durch kurzwelliges Licht gebildet wird. Downey gibt an, in Sauerstoff Ozon gefunden zu haben, in welchen das Luminescenzlicht des Phosphors durch ein Fluorit- oder Quarzfenster eingestrahlt wurde. In einer etwas anderen Anordnung gelang es uns jedoch nicht, auf solchem Wege Ozon zu erhalten. Das innere, 2,5 cm weite Rohr eines Liebig-Kühlers aus Quarz, von 8 cm Länge, wurde mit Phosphor gefüllt, dessen Oberfläche etwa 16 qcm betrug. Durch den Mantelraum des Quarzkühlers leiteten wir langsam trockne Luft, ein anderes Mal mit Kohlensäure verdünnte Luft. Innerhalb von 24 Stdn. war in dieser kein Ozon festzustellen, wenn der Phosphor im Innenrohr durch Überleiten von Luft zum hellen Leuchten gebracht wurde. Das Ozon muß demnach auf chemischem Wege entstehen. Wir bezweifeln auch, daß das Phosphorlicht Strahlen enthält, die kurzwellig und intensiv genug sind, um molekularen Sauerstoff in Ozon überzuführen, das dann seinerseits ein Peroxyd des Phosphors erzeugen könnte. Messungen von Petrikaln⁷⁾ und Aufnahmen, die in unserem Institut auf die Anregung des einen von uns, von Rumpf⁸⁾ unter der Leitung von Hrn. Prof. Mecke durchgeführt worden sind, zeigen, daß diese Vermutung richtig ist.

III) Betrachtungen über den Mechanismus der Phosphoroxxydation.

Wir schlagen im folgenden ein Bild für den Ablauf der kalten Phosphoroxxydation vor, das bei weiterem Arbeiten auf diesem Gebiete als Leitlinie dienen kann. Dieses Bild des Reaktionsablaufs geht auf den Befund zurück, daß die Ozonreaktion mit steigender Temperatur abnimmt. Dissoziationsprodukte eines intermediären Stoffes müssen es sein, die mit steigender Temperatur zunehmen und die Reaktionsfolge zugunsten reduzierender Bestandteile abbiegen. Das Primärprodukt muß die Zusammensetzung PO haben. Die Existenz dieses Stoffes, welcher die Luminescenz hervorruft, wurde in der oben genannten Arbeit von Rumpf⁸⁾ auf Grund des Emissionsspektrums mit Sicherheit nachgewiesen. Nach Ansicht von Weizel⁹⁾ beweisen auch die von Petrikaln¹⁰⁾ aufgenommenen Spektren von leuchtendem Phosphor die Existenz des PO. Die gefundenen Banden können nicht, wie Petrikaln annimmt, dem Phosphortrioxxyd zugeschrieben werden. Durch Addition von 1 Mol. Sauerstoff könnte das von P. W. Schenk und H. Platz¹¹⁾ erhaltene Peroxyd PO₃ entstehen. Über die Zusammensetzung des bei unseren Versuchen aufgetretenen kondensierbaren Peroxyds können wir nichts aussagen, da es analytisch nicht faßbar war.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1 [1924].

⁷⁾ M. Centnerszwer u. A. Petrikaln, Ztschr. physik. Chem. **80**, 235 [1912].

⁸⁾ Rumpf, Ztschr. physik. Chem., demnächst.

⁹⁾ Wien-Harms, Handb. d. Exper. Physik, Ergänzungswerk Bd. I, W. Weizel, Bandenspektren.

¹⁰⁾ Ztschr. Physik **51**, 395 [1928].

¹¹⁾ Naturwiss. **24**, 651 [1936].

Indem 1 Mol. PO mit PO_3 reagiert, würde das von Miller¹²⁾ bei der langsamen Phosphoroxydation gefundene P_2O_4 entstehen. In Analogie zu N_2O_4 wird mit steigender Temperatur eine zunehmende Dissoziation zu PO_2 eintreten. Durch Reaktion zwischen PO_3 und PO_2 entsteht P_2O_5 . Außerdem kann bei Sauerstoffmangel und bei höherer Temperatur P_2O_3 aus PO_2 und PO entstehen. Schließlich ist die Bildung von Ozon möglich aus PO_3 und O_2 . Das Schema des Reaktionsablaufs ergibt sich dann in folgender Weise, wobei durchweg einfache bimolekulare Reaktionen angesetzt sind.

- 1) $\text{P}_4 + 2\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_4$ Annahme ohne Beleg; sehr rasche Anlagerung bis zum Gleichgewicht.
- 2) $\text{P}_4\text{O}_4 \rightarrow 4\text{PO}$ Rascher Zerfall unter Leuchten. PO spektroskopisch nachgewiesen.
- 3) $\text{PO} + \text{O}_2 = \text{PO}_3$ PO_3 wurde von Schenk und Platz¹¹⁾ aus P_2O_5 und Sauerstoff mittels Entladung erhalten.
- 3a) $\text{PO}_3 + \text{O}_2 = \text{PO}_2 + \text{O}_3$... Mögliche Folgereaktion, welche freies Ozon liefern kann.
- 4) $\text{PO} + \text{PO}_3 = \text{P}_2\text{O}_4$ P_2O_4 von Miller als Hauptprodukt der langsamen Oxydation des Phosphors erfaßt. Dieses reagiert unterhalb 25° nicht mit Ozon.
- 5) $\text{P}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{PO}_2$ Gleichgewicht. Für die Dissoziation in PO_2 -Moleküle gibt es keinen Beleg. P_4O_4 ist fest, PO_2 ist gasförmig angenommen. Hier teilt sich der Ablauf.

$\swarrow \searrow$
 6) 7)
- 6) $\text{PO}_2 + \text{PO}_3 = \text{P}_2\text{O}_5$ 6) ist das Ende des ersten Zweiges und liefert das Nebenprodukt P_2O_5 .
- 7) $\text{PO}_2 + \text{PO} = \text{P}_2\text{O}_3$ 7) führt zu dem reaktionsfähigen dampfförmigen P_2O_3 .
- 8) $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{PO}_3 = \text{P}_2\text{O}_4 + \text{PO}_2$.. Solange peroxydartige Körper vorhanden sind, kann P_2O_3 nicht auftreten.
- 9) $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_3 = \text{P}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$.

Wir fanden erstens, daß die Phosphoroxydation ebenso in Abwesenheit von Wasser unter Bildung von Ozon bzw. Peroxyd verläuft wie in Gegenwart von Wasserdampf. Das ist auf Grund unseres Ablaufschemas ohne weiteres verständlich.

Zweitens läßt sich die Tatsache begründen, daß ein Rest des Peroxyds oder Ozons im Reaktionsprodukt erhalten bleibt. Wenn auf Grund der dritten Umsetzung bei Überschuß von Sauerstoff mehr PO_3 als PO im Gas vorhanden ist, kann das PO_3 von dem restlichen PO nicht mehr vollständig abgebaut werden, und es bleibt eine gewisse Menge von PO_3 erhalten, die sich zwar noch mit Sauerstoff zu Ozon und PO_2 umsetzen kann und als PO_3 oder Ozon die Ozonreaktion im abströmenden Gas ergibt.

An sich kann das Peroxyd zwar noch mit dem PO_2 , dem Dissoziationsprodukt des P_2O_4 , reagieren und unter Bildung von Pentoxyd verschwinden. Solange aber der Partialdruck des PO_2 , d. h. der Dissoziationsdruck von P_2O_4 klein ist, übersteht ein Teil des Peroxyds auch diese Reaktion. Das ist bei tiefen Temperaturen der Fall, denn die Hauptmenge des P_2O_4 liegt in Form von Rauch vor.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928 II, 1847.

Drittens: das Verschwinden des Peroxyds oder Ozons oberhalb 25° wird dadurch erklärt, daß der PO_2 -Partialdruck mit steigender Temperatur hinreichend groß wird und dieses Dissoziationsprodukt nach Gleich. 6) das Peroxyd abbaut. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung fand Miller^{5) 12)}, daß oberhalb 25° eine Reaktion zwischen P_2O_4 und Ozon eintritt, und daß dieses unterhalb 25° gegen Ozon beständig ist. Nach unseren Messungen liegt die Grenze der Ozonreaktion bei der Oxydation von festem Phosphor oberhalb 24°, bei der Oxydation von Phosphordampf oberhalb 26°.

Viertens: Bemerkenswert ist ferner das spontane Verschwinden der Peroxydreaktion mit sinkendem Sauerstoffgehalt, noch ehe dieser so klein geworden ist, daß tatsächlich eine unvollkommene Verbrennung zu erwarten ist. Bei kleinem Sauerstoffgehalt wird das Peroxyd nach Gleich. 3 weniger rasch gebildet als bei großem Überschuß. Es ist zu erwarten, daß dann PO in einiger Menge auftritt und nach Gleich. 4) das PO_3 durch das PO vollständig abgefangen wird. Das PO_3 kann in dem abströmenden Gas nicht mehr auftreten, infolgedessen kann unter diesen Umständen auch aus überschüssigem PO nach Gleich. 7) Phosphortrioxyd entstehen. Oberhalb der kritischen Sauerstoffkonzentration dagegen unterbleibt die Bildung von Phosphortrioxyd, da alles in Reaktion 3) übrigbleibende PO nach Gleich. 4) umgesetzt wird. Das Phosphortrioxyd P_2O_3 , das an feuchter Luft durch seinen Geruch kenntlich wird, kann nur auftreten, wenn der Sauerstoffgehalt so klein wird, daß die Peroxyde in den vorhergehenden Reaktionen etwas PO übrig lassen. Kennzeichnend war es, daß immer, wenn die kritische Sauerstoffkonzentration unterschritten wurde oder die kritische Temperaturgrenze überschritten wurde, die abströmenden Gase an Stelle der oxydierenden Peroxyde oder Ozons stark reduzierende Oxyde mitführten, durch welche vorgeschaltete Jodjodkalilösungen rasch entfärbt werden konnten.

Es darf nicht übersehen werden, daß diese Überlegungen sich nicht auf ein abgeschlossenes System beziehen, sondern die Verhältnisse im strömenden Gas darstellen.

84. Carl Fred. Holmboe: Die Energieumsetzung der katalytischen Reaktion von fetten Ölen mit Wasserstoff.

(Aus Riis, V. Aker (Norwegen), eingegangen am 20. Januar 1938.)

Die Hydrierung einer chemisch reinen, einheitlichen Säure mittels eines Katalysators von gegebener Menge und unveränderlicher Aktivität verläuft bei konstantem Druck und konstanter Temperatur monomolekular. Wird in der Zeit t die Wasserstoffmenge V_t absorbiert, und entspricht V_{\max} der maximalen Wasserstoffmenge, welche von der Säure absorbiert werden kann, so besteht folgende Beziehung:

$$\frac{dV_t}{dt} = \alpha_H (V_{\max} - V_t).$$

In dieser Gleichung ist α_H die Aktivitätskonstante. Es folgt nun durch Integration:

$$\alpha_H = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\max} - V_t}.$$

Da die Wasserstoffaufnahme der Jodaufnahme proportional ist, kann man