

The Isothermal Distillation of Gases  
at low temperatures and its application to  
Gas Analysis.

-----  
by  
J. K. H. Inglis.



## P A R T I.

### The Isothermal Distillation of Nitrogen and Oxygen and of Argon and Oxygen.

Many investigations have been made in order to find the relation connecting the composition of the vapour with the composition of the liquid, when a mixture of two liquids is distilled isothermally, (see Young's "Fractional Distillation", Macmillan & Co. where a full summary of the literature on this subject may be found); and it has been shown that in some cases the relation takes the simple form  $r_v = k \cdot r_l$ , where  $r_v$  is the ratio of the two substances in the vapour,  $r_l$  the corresponding ratio in the liquid and  $k$  a constant. In most cases however  $k$  is not an absolute constant but varies slightly with the molecular composition of the liquid and we thus get mixtures a) which have a maximum vapour pressure b) which have a minimum pressure and c) although having neither maximum or minimum vapour pressure do not satisfy the above relation. These different cases have been very fully investigated by Zawidzki and others at ordinary temperatures; but the only paper dealing with distillation at low temperatures is one by

Mr. E.C.C. Baly (Phil.Mag. [1900] V. vol.49. p.517) who carried out a series of distillations of liquid air under a pressure of one atmosphere. In isobaric distillations however the conditions are not so simple as they are when the temperature is constant; so at Mr. Baly's suggestion I decided to complete his work by making a series of isothermal distillations at low temperatures and I received considerable help from him in the early experiments when we hoped to make the research a joint one.

Many forms of apparatus have been devised for carrying out distillations isothermally but none of them was suitable for work at low temperatures. Moreover most of the forms used are open to the objection that care is not taken to ensure that the vapour is in complete equilibrium with the liquid; and in addition considerable error may be introduced by back condensation &c. The apparatus used by Zawidzki [Zeit.f.phys.Chemic vol.XXXV p.129] avoids most of these sources of error; but even in this case, since the sample of distillate is obtained by distilling over a small quantity of the liquid, the composition of the liquid may change during this operation and so introduce error. Such an error would be of considerably greater importance in dealing with liquefied gases; for in this case one cannot work with such large quantities of liquid as Zawidzki used. But this error and many others may be eliminated by circulating the vapour



through and through the liquid until no further change in either takes place; and then collecting and analysing a portion of the vapour which has in this way been brought into equilibrium with the liquid.

With such an arrangement it was necessary to keep the temperature of the distillation bulb very constant for a considerable time and an accurate means of measuring the temperature was also required. The distillation bulb was therefore immersed in a long cylindrical vacuum vessel containing about 600 c.c. of liquid air and the pressure under which this air was boiling was varied by means of a Fleuss pump so as to keep the temperature constant. To measure the temperature a bulb containing liquid oxygen and connected to a manometer was immersed in the liquid air so that the manometer registered the vapour pressure of pure oxygen at the temperature of the distillation bulb. With this arrangement the Fleuss pump was worked at such a rate that the manometer showed a constant pressure. In the different experiments this pressure amounted to either 100, 200, or 300 mm and the variation of pressure seldom exceeded 0.5 mm. This variation corresponds to a temperature difference of  $0.03^{\circ}\text{C}$ ,  $0.02^{\circ}\text{C}$  and  $0.01^{\circ}\text{C}$  in the three different cases. These pressures according to Travers (Phil. Trans. 200. p. 105) correspond to  $74.7^{\circ}$ ,  $79.07^{\circ}$  and  $82.09^{\circ}$  Absolute measured on the Hydrogen scale.



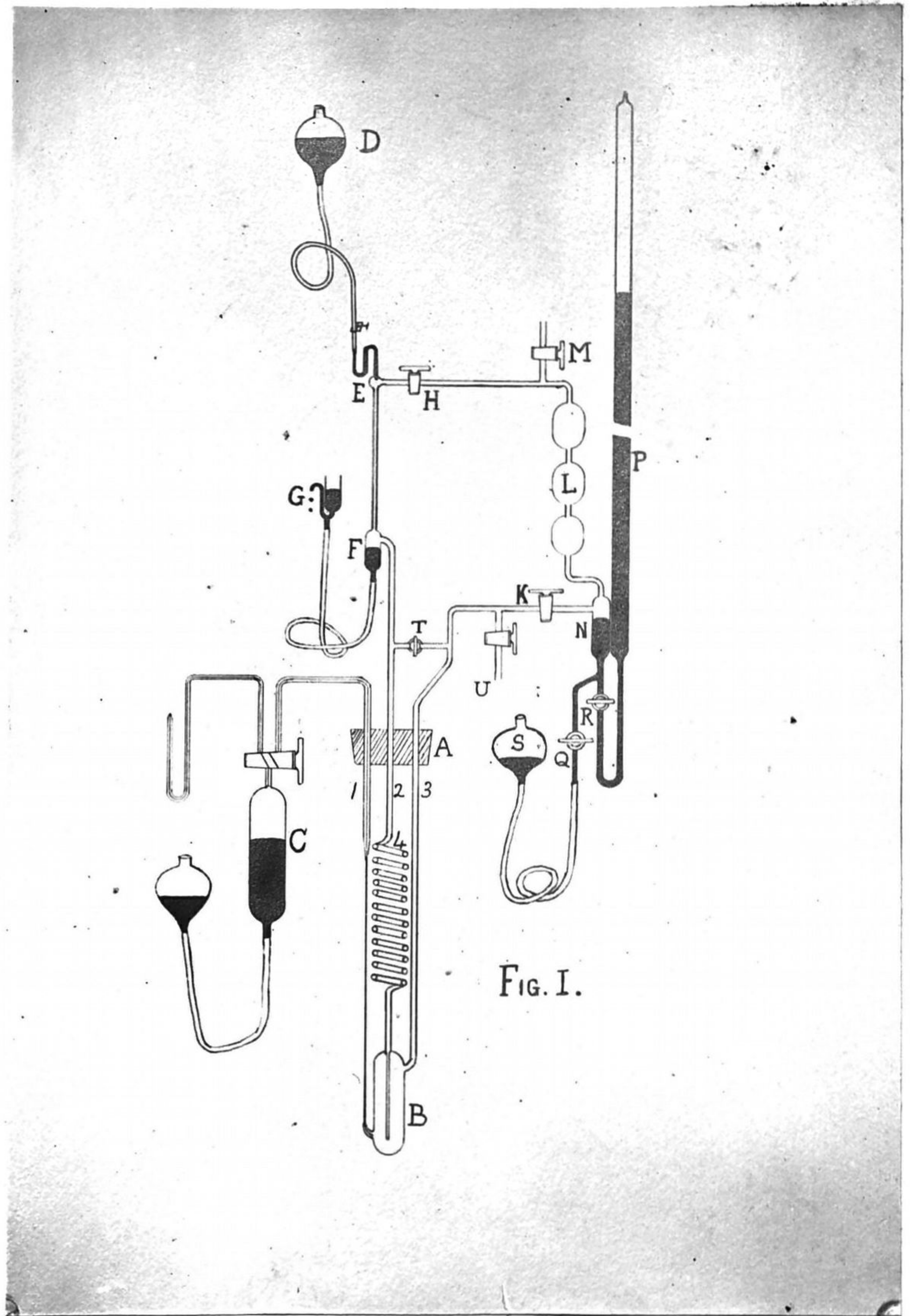


FIG. I.

PART. I.

FIG 1



The apparatus used for carrying out the distillations is shown diagrammatically in Fig. I the liquid oxygen bulb and the corresponding manometer being omitted. The rubber cork A, which fits the mouth of the vacuum vessel containing the liquid air has passing through it the liquid oxygen bulb and several tubes of which three 1.2.3 are joined to the distillation bulb B and another, not shown in the figure, leads to the Fleuss pump. In an experiment B is half filled with the mixture to be distilled, and the vapour after being thoroughly cooled by the spiral 4. is blown through the liquid in B, the tube 3 then carrying the vapour on into the circuit. The tube I is joined to the bulb B quite close to the bottom and for a considerable part of its length consists of an extremely fine capillary drawn out of an ordinary piece of capillary tubing. This tube is also connected to a gasholder C so that when the reservoir of C is lowered liquid is sucked up the fine capillary to a warm part above the liquid air and there boils as a whole and is collected in the gasholder. The circulation of the vapour is carried out by means of the mercury circulator DEFG of the pattern described by Collie [Journ. Chem. Soc. 1889.p.110] Mercury flows from the reservoir D through a rubber tube furnished with a screw clip and then falls in drops down the tube EF. As each drop falls it drives on the gas



contained in the tube EF and pumps gas in the direction KLHE. <sup>In</sup> ~~By~~ <sup>way</sup> this <sup>^</sup> the circulator pumps the vapour up the tube 3 and blows it down 2 and thus sends it round and round the circuit. The mercury after it falls down the circulator is collected at the exit G, the height of which above or below F is adjusted so as to keep the surface of the mercury just below the side tube leading from F.

The sample of vapour is collected in the bulbs L through which the vapour is circulated; by closing the taps H.K. this sample of vapour is shut off from communication with the liquid in B and can be collected by opening the tap M which leads to a Töpler pump. The pressure under which the liquid is boiling can be measured in two different ways. It can either be calculated from the difference in height of the mercury surfaces in F and G and the height of the barometer; or it may be measured directly by means of the closed manometer N.P. The shorter open limb N of this manometer can be shut off from the closed limb P by means of the tap R. By means of the taps Q.R. and the reservoir S the amount of mercury in the manometer can be so regulated that when R is open the mercury surface in N is close below the side tube coming from the tap H. In this way dead space is as far as possible avoided. This manometer could be used for pressures up to 770 mm. and the manometer G F was used only for pressures



greater than this. Readings of the manometer NP were made during the circulation so that one could see when the reading became constant; but the final readings were taken by means of a telescope after the circulator had been stopped and after the tap T connecting the tubes 2.3 had been opened. It was found convenient to close the tap R a moment after T had been opened and before the readings were taken.

The gases were stored over water in ordinary glass gas-holders - the argon alone being kept over mercury - and after passing through Soda lime and phosphorus pentoxide tubes were admitted to the apparatus by means of the tap U. As regards the gases themselves, the oxygen was in all cases obtained by the decomposition of potassium permanganate. The nitrogen was prepared by heating a mixture of solutions of ammonium sulphate and potassium nitrite and was fractionated by means of liquid air before being passed into the gasholders. A small quantity of oxygen was then added and the gas left standing over water. In this way any traces of nitric oxide were turned into nitrous or nitric acids which dissolved in the water, and the small quantity of oxygen 0.5% remaining did not matter as mixtures of nitrogen and oxygen were to be used. The argon used, which was kindly supplied to me by Sir Wm. Ramsay, was purified by



means of a hot mixture of quicklime and magnesium and was fractionated with liquid air to remove traces of helium and neon. Its spectrum showed that it was extremely pure.

The analyses in each case were carried out by measuring off 10 - 13 c.c. of the gas and then removing the oxygen by means of a pellet of yellow phosphorus. A measurement of the volume of the residual gas then gave the molecular composition. Tests showed that analyses carried out in this way did not have a greater error than 0.1% which was sufficiently accurate.

Two parts of the apparatus needed exhaustive testing before one could be sure of the results. The method of taking the sample of the liquid was based on the assumption that by taking a fine enough capillary the liquid would evaporate as a whole and would not fractionate itself. The first capillaries employed were found to give very variable and therefore untrustworthy samples; but by inserting a fine drawn out capillary as drawn in Fig.1. concordant results were obtained. These tests were carried out as follows. About five litres of dry air were condensed in the bulb B - and samples of the liquid, which half-filled the bulb were then taken and analysed. The percentages of nitrogen found were 78.77, 78.52, 78.74, 78.66 and 78.84 which results, omitting the second one, give 78.75% as a mean the deviation of the second one from this mean being 0.2%. But



all the results are lower than the true percentage of nitrogen in the air which was found to be 79.06% 78.99% in two consecutive experiments. This difference can be explained as follows. When the air was condensed the spiral 4 and the part of the bulb B above the liquid were filled with vapour which was in equilibrium with the liquid and which therefore did not have the same composition as the air. The vapour in fact contained an excess of nitrogen so that the liquid contained too high a proportion of oxygen. The vapour also being at a temperature of less than 80° Abs. the deadspace contained nearly four times as much gas as the same space would at ordinary temperatures. Thus 25 cc of dead space represented 100 cc of vapour measured at ordinary temperatures. This vapour contained about 5.5% of oxygen so that the dead space contained  $94.5 - 4 \times 5.5 = 72.5$  cc. of nitrogen above the proper amount for the oxygen. This amount of nitrogen is to be deducted from five litres of air; and this brings down the true percentage in the liquid to 78.69% which is sufficiently near the mean value 78.75% found by experiment. It is certainly surprising that the amount of deadspace can make so great a difference in the composition of the liquid; but it is of course due to the temperature of the deadspace being so low and to the great difference in the vapour pressures of nitrogen and oxygen. These tests show therefore that the sample of the liquid can be taken pretty



accurately the error being certainly not more than 0.3% and usually not more than 0.1%.

The sampling of the vapour offered no possibility of error but it was necessary to ascertain how long the circulation must be carried on in order to obtain true equilibrium between the vapour and the liquid. About five litres of a mixture of nitrogen and oxygen containing about 75% of nitrogen were condensed in the bulb B and after ten minutes circulation (the circulator pumped the gas at the rate of about 50.c.c. a minute) samples of the liquid and vapour were taken. Circulation was then carried on for a further fifteen minutes and fresh samples taken and again for a further twenty minutes and a third pair of samples taken. The tubes K L H were then pumped out and while some more of the mixture was being taken into B through the tap U the tap K was opened thus filling the bulbs L with the mixture; a second series of experiments was then made exactly as at first. The results are given in Table I.

TABLE I.

Time of circulation.	10 min.	15 min.	20 min.	10 min.	15 min.	20 min.
% of Nitrogen in liquid.	74.9	75.0	74.4	74.8	74.3	74.4
% of Nitrogen in vapour.	93.1	93.0	92.7	93.0	92.8	93.0



These experiments show that the liquid sampling was not very reliable but the experiments were made before the method of liquid sampling had been perfected. The vapour samples show slight variations and equilibrium is apparently reached after ten minutes circulation; so a minimum of twelve minutes was fixed upon as being sufficient to ensure equilibrium. It should be remembered that the percentage of nitrogen in the liquid sample must steadily fall; for the vapour is richer in nitrogen than the liquid and some of the vapour is removed in taking each sample of the vapour. This to a certain extent explains the lower value obtained for the third samples i.e. after twenty minutes circulation in each case.

The apparatus having thus shown itself accurate and convenient for working, two series of distillations were undertaken. In the first of these, the results of which are given in Table II, twenty three mixtures of nitrogen and oxygen were distilled at that temperature ( $74.7^{\circ}$  Abs.) at which the vapour pressure of pure oxygen is 100 mm; and the total pressure, the composition of the vapour, and the composition of the liquid were determined. In the second series, which was carried out at  $79.07^{\circ}$  Abs where the vapour pressure of pure oxygen is 200 mm, only eleven mixtures were taken; the results are given in Table III.



TABLE II.

$$P_{N_2} / P_{O_2} = 5.31 \quad C = 6.60 - 0.028 m.$$

Temp. 74.7° Abs. Pure oxygen has vapour pressure = 100.0 mm.

No.	% N <sub>2</sub> in liquid.	% N <sub>2</sub> in Vapour. found.	calc.	diff.	Total Pressure. found.	smoothed.	diff.	Part. Press Nitrogen.	Part. Press Oxygen.
1	0.0	0.0	0		100.0	100.0	<sup>2</sup>	0.0	100.0
2	5.3	25.5	26.5	-1.0	130.6	130.0	+ .5	34.5	95.5
3	7.3	34.3	33.6	+ .7	140.7	141.0	- .2	47.5	93.5
4	11.4	44.5	44.7	- .2	162.9	162.7	+ .1	72.7	90.0
5	16.6	55.5	55.0	+ .5	190.2	190.0	+ .1	104.5	85.5
6	21.0	61.4	61.5	- .1	211.2	210.5	+ .3	129.5	81.0
7	25.6	66.5	66.9	- .4	232.2	232.7	+ .1	155.7	77.0
8	30.5	71.2	71.6	- .4	254.5	255.0	- .2	182.5	72.5
9	33.4	73.6	73.9	- .3	267.1	267.8	- .2	197.9	69.9
10	37.5	76.8	76.7	+ .1	284.8	285.0	- .1	218.6	66.4
11	41.8	80.0	79.7	+ .3	304.2	303.7	+ .2	242.0	61.7
12	44.5	81.5	81.1	+ .4	315.6	315.0	+ .2	255.4	59.6
13	48.4	83.0	83.1	- .1	330.1	330.5	- .1	274.6	55.9
14	52.2	84.6	84.6	0	346.4	346.7	- .1	293.3	53.4
15	56.4	86.4	86.6	- .2	361.1	363.0	- .5	314.3	48.7
16	57.3	87.2	87.0	+ .2	366.0	366.5	- .1	318.8	47.7
17	63.1	89.2	89.2	0	388.7	390.0	- .3	347.9	42.1
18	68.6	91.0	91.1	- .1	408.5	411.2	- .7	374.6	36.6
19	74.8	93.0	93.0	0	432.5	435.5	- .7	405.0	30.5
20	79.2	94.2	94.3	- .1	453.3	453.0	+ .1	427.2	25.8
21	84.0	95.9	95.7	- .2	467.5	471.0	- .8	450.7	20.3
22	88.9	97.0	97.1	- .1	489.7	490.0	- .1	475.8	14.2
23	93.9	98.4	98.4	0	509.8	509.0	+ .2	500.8	8.2
24	99.4	99.9	99.9	0	530.0	529.0	+ .2	528.5	0.5
25	(100.0)	(100.0)	(100)		(531.0)	(531.0)	-	(531)	-



TABLE III.

$$P_{N_2}/P_{O_2} = 4.655 \quad C = 5.48 - .0207 \text{ m.}$$

Temp. 79.070 Abs. Pure oxygen has Vap. Press. = 200.0 mm.

No.	% Nitrogen in liquid.	% Nitrogen found.	% Nitrogen in Vap. calc.	% Nitrogen in Vap. diff.	Total Pressure found.	Total Pressure smoothed.	Total Pressure diff.	Part. Press Nitrogen.	Part. Pre Oxygen.
							%		
1	0	0	0		200	200	-	0	200
2	3.4	16.7	16.0	+ .7	233.2	231.5	+ .7	37.0	194.5
3	10.7	39.2	38.7	+ .5	297.8	295.5	+ .8	114.3	181.2
4	19.7	55.5	55.4	+ .1	371.8	371.5	+ .1	205.8	165.7
5	27.8	65.4	65.4	0	435.7	435.5	+ .0	284.8	150.7
6	40.5	75.8	75.9	-.1	529.7	530.0	-.0	402.2	127.8
7	51.0	82.1	82.1	0	(599) <sup>x</sup>	604.0	-.8	495.5	108.5
8	60.4	86.4	86.6	-.2	660.4	667.0	-1.0	577.6	89.4
9	72.8	91.5	91.3	+ .2	746.0	750.0	-.5	684.7	65.3
0	82.8	94.8	94.8	0	815.5	816.0	-.0	773.6	42.4
1	90.8	97.6	97.2	+ .4	872.5	870.0	+ .3	845.6	24.4
2	99.7	99.7	99.95	-.15	931.0	928.5	+ .2	928.0	0.5
3	(100.0)	(100.0)	-	-	-	931.0		931.0	0

x.

In the case of Exp. 7. the total pressure was by a slip read only during circulation and is therefore certainly too low.



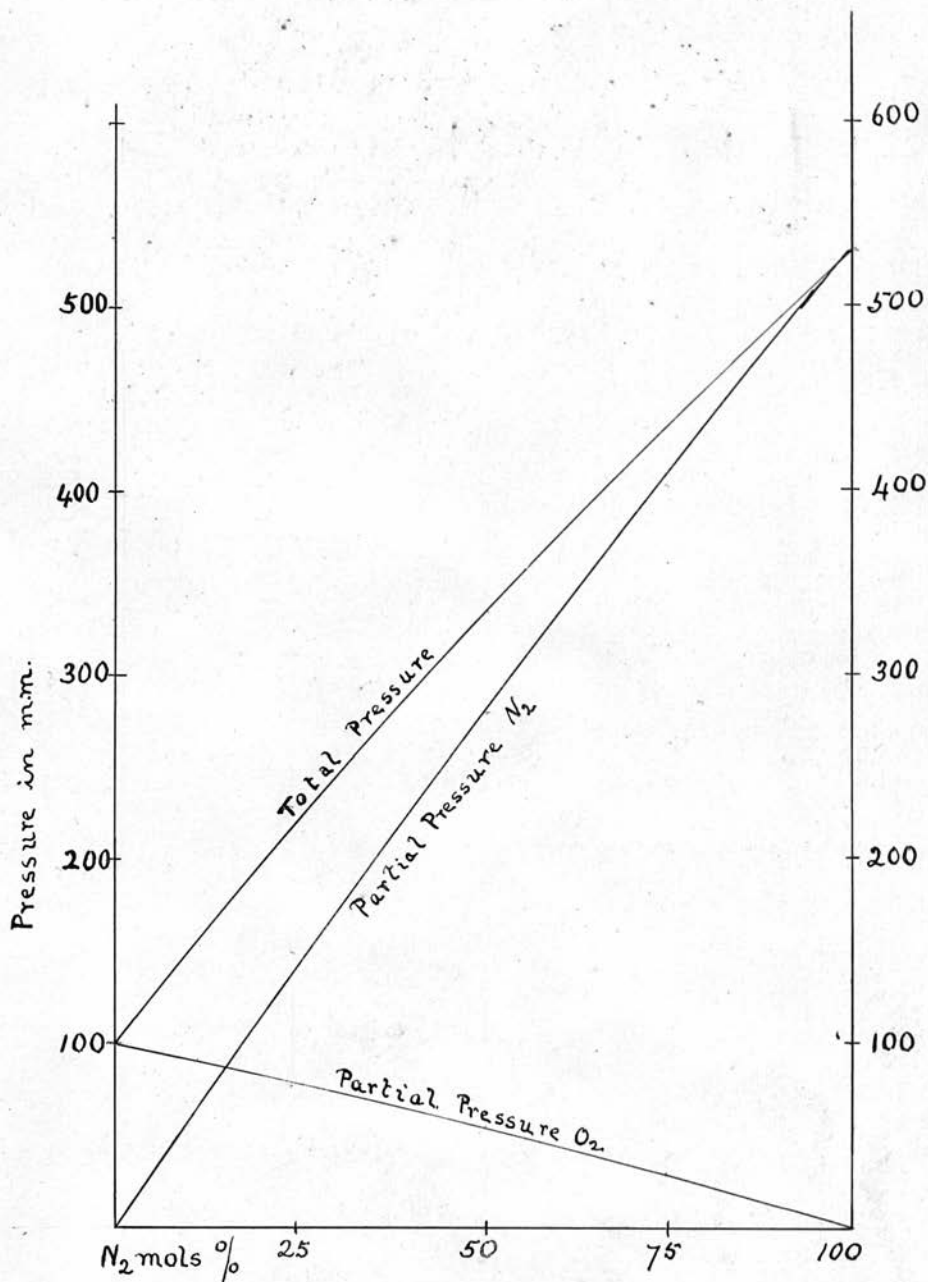
## Discussion of Results.

If the ratio of nitrogen to oxygen in the vapour be compared with the same ratio for the liquid it is found that the quotient of these two ratios is a linear function of the molecular composition of the liquid. Thus taking the results of Table II we find that the experimental values, i.e. those values given in the second and third columns satisfy the relation

$$\frac{\text{ratio } N_2 : O_2 \text{ in vapour}}{\text{ratio } N_2 : O_2 \text{ in liquid}} = 6.60 - 0.028 m.$$

where  $m$  is the molecular percentage of nitrogen in the liquid. Similarly in Table III the value of this same quotient is  $5.48 - 0.0207 m$ . Now by means of these formulae we can calculate the composition of the vapour from the composition of the liquid and these results are given in the fourth column of the tables under the heading "% nitrogen in vapour calculated." It will be seen that the differences from the found values are slight except when the value of  $m$  is small. Now in this case an error of 0.1% in the liquid corresponds to an error of 0.5% in the calculation of the percentage of the vapour: so that the apparently large differences between the calculated and found values correspond to only small errors in the analysis of the liquid. The formulae given can therefore be fairly used to smooth the experimental results.





PART. I. Fig. 2.

Vapour Pressures at  $74.70^\circ \text{Abs.}$



As regards the total pressure, since this could only be smoothed graphically, the results were plotted on squared paper on which 2 mm corresponded to 1% in the liquid, the pressures being plotted full size. A steady curve was then drawn through the experimental points and the "smoothed" values of the total pressure taken from this curve. Comparison of the "smoothed" and "found" values shows a fairly good agreement considering how rapidly the vapour pressure changes with the temperature. From these "smoothed" values of the total pressure and the composition of the vapour, the partial pressures of the nitrogen and the oxygen may be calculated and these results are given in the last columns of the tables.

When now these partial pressures and the total pressure are plotted in the usual way against the molecular composition of the liquid (see Fig.2. for the results of Table II) it is found that the curves obtained though they have only slight curvature are certainly not straight lines - a result which was to be expected from the fact that the relation  $r_v = k r_l$  did not hold. This relation is the mathematical expression of the property "the ratio of the concentrations in the vapour is proportional to the ratio of the concentrations in the liquid." Hence we might expect to find the concentration of either substance



in the liquid proportional to its partial pressure as vapour, this being the relation known as Henry's law. Now the vapour is usually plotted against the molecular percentage and a straight line for the vapour pressure would therefore indicate a proportionality between the vapour pressure and molecular percentage. But since the volume of a gramme molecule of a liquid is a quantity which is not the same for different liquids the molecular percentages are not true concentrations. Hence a straight line in the usual method of plotting would indicate a deviation from Henry's law; and it is therefore evident that the correct method is to plot the partial pressures against the true concentration.

To obtain the true concentration one needs to know the density of each mixture used. But a close approximation to the actual value of the density may be obtained by calculating the density of the mixture from the densities of the pure components assuming that no contraction takes place. Any contraction would of course make this calculated value wrong; but the error thus introduced would be of a higher order than the differences in density of different mixtures of the same two liquids. Measurements of the density of liquid nitrogen and oxygen have been made by Baly and Donnan [Trans.Chem.Soc. 1902.p.907]; and they found the values 0.8225 and 1.2160



respectively at that temperature at which Baly's curve for the vapour pressure of oxygen gives the vapour as 100 mm; and the values 0.8022 and 1.1947 respectively at the temperature corresponding to an oxygen vapour pressure of 200 mm. According to Travers (loc.cit) Baly's measurements of the temperature are erroneous; but the thermometer used being the same in the two cases the densities given are probably correct.

Hence for the results of Table II the volume of one hundred gramme molecules of a mixture containing m molecules per cent of nitrogen will be.

$$\frac{28 m}{0.8225} + \frac{32 (100 - m)}{1.2160} \text{ cc.}$$

and the molecular concentrations will be obtained from the molecular percentages by dividing each molecular percentage by the corresponding value of this expression. Similarly for the results given in Table III the factor is

$$\frac{28 m}{0.8022} + \frac{32 (100 - m)}{1.1947} \text{ cc.}$$

For simplicity however the concentrations can be better stated as grams of the corresponding substance per 100 cc. of the mixture; and the results of Tables II and III are given in this way in Tables IV and V. If Henry's law holds, the quotient obtained by dividing the concentration by the partial pressure should be a constant so the values of this quotient are also given in the Tables



Temperature 74.7° Abs.

No.	Concentration of Nitrogen.	Partial Pressure of Nitrogen.	Concentration of pressure.	Concentration of Oxygen.	Part. Pressure of Oxygen.	$\frac{\text{Conc.}^n}{\text{pressure.}}$	$\frac{\text{Conc. O}_2}{(\text{press O}_2)}$	1.00
1	0.0	0.0	-	121.6 (pure)	100.0	1.216		
2	5.6	34.5	.1624	113.4	95.5	1.187		
3	7.6	47.5	.1600	110.4	93.5	1.180		
4	11.7	72.7	.1602	104.2	90.0	1.158		
5	16.8	104.5	.1608	96.7	85.5	1.131		
6	21.0	129.5	.1622	90.5	81.0	1.117		
7	25.3	155.7	.1625	84.1	77.0	1.093		
8	29.8	182.5	.1633	77.6	72.5	1.070		
9	32.3	197.9	.1630	73.7	69.9	1.055		
10	36.0	218.6	.1647	68.4	66.4	1.031		
11	39.6	242.0	.1637	63.0	61.7	1.022		
12	41.9	255.4	.1641	59.7	59.6	1.001		
13	45.1	274.6	.1642	54.9	55.9	.982		
14	48.2	293.3	.1643	50.4	53.4	.944		
15	51.5	314.3	.1639	45.5	48.7	.934		
16	52.2	318.8	.1637	44.4	47.7	.932		
17	56.6	347.9	.1626	37.8	42.1	.899		
18	60.8	374.6	.1623	31.8	36.6	.868	.630	
19	65.2	405.0	.1610	25.1	30.5	.824	.607	
20	68.3	427.2	.1599	20.5	25.8	.795	.581	
21	71.7	450.7	.1591	15.6	20.3	.769	.586	
22	75.0	475.8	.1576	10.7	14.2	.753	.593	
23	78.3	500.8	.1563	5.8	8.2	.709	.586	
24	81.9	528.5	.1550	(.5	(0.5)	(1.0)		
25	82.3 (pure)	(531.0)	.1550	0	0.0	-		



TABLE V.

Temperature 79°07 Abs.

No.	Concentration of Nitrogen.	Part. Pressure of Nitrogen.	Concentration of press.	Concentration of Oxygen.	Part. Pressure of Oxygen.	Conc <sup>n</sup> . / press.	Conc <sup>n</sup> . / (press)	1.15
1	0	0	-	119.5	200	.597		
2	3.5	37.0	.0951	114.2	194.5	.587		
3	10.8	114.3	.0948	103.4	181.2	.571		
4	19.4	205.8	.0944	90.5	165.7	.546		
5	26.8	284.8	.0941	79.5	150.7	.528		
6	37.7	402.2	.0938	63.3	127.8	.496		
7	46.2	495.5	.0931	50.7	108.5	.467		
8	53.4	577.6	.0924	40.0	89.4	.447	.228	
9	62.3	684.7	.0910	26.6	65.3	.408	.218	
10	69.2	773.6	.0894	16.4	42.4	.387	.221	
11	74.4	845.6	.0880	8.6	24.4	.353	.219	
12	80.0	928.0	.0863	(0.3)	(0.5)	-		
13	80.2	931	.0861	0	0	-		

These two tables show that the solubility of nitrogen in the oxygen obeys Henry's law quite rigidly up to a molecular percentage of nearly 70% but that oxygen does not obey this law. The value of the quotient  $\frac{\text{concentration}}{\text{pressure}}$  for oxygen varies in such a way as to point to association of oxygen molecules when dissolved in nitrogen. Now the surface tensions of liquid oxygen, nitrogen, argon and carbon monoxide were determined by Baly and Donnan (loc.cit) and they concluded that the pure liquids showed no association. But looking at their results more closely we see that the value of the temperature coefficient of the molecular surface energy of oxygen viz: 1.917 is not the same as that found for the other three gases which all have a coefficient nearly equal to 2.003. Baly and Donnan concluded that the probable value of this coefficient at low temperatures was too uncertain for any conclusion to be drawn as to association; but the fact that argon, nitrogen and carbon monoxide all have the same coefficient points to the value of that coefficient being the normal one so that oxygen must be slightly associated. The association calculated from these figures would be  $\left(\frac{2.003}{1.917}\right)^{\frac{3}{2}} = 1.068$ . Now if oxygen is associated so that  $m$  molecules in the vapour become one molecule in the liquid we should have according to Henry's law concentration = const x (pressure)<sup>m</sup>.



But this equation takes no account of any relation between the association and the concentration and therefore at its best can only approximately represent the facts when the concentration is small. In the equation,  $m$  and the constant are both unknown but may be determined very easily by plotting the logarithm of the concentration against the logarithm of the pressure. If now this be done for experiments 23-20 of Table IV (for all of which the concentration of the oxygen is low), it is found that the four points obtained lie close to a straight line the slope of which indicates that the pressure and concentration satisfy the relation, - concentration = const x (press)<sup>1.09</sup> thus indicating an association factor = 1.09. This is of the same order as Baly and Donnans factor 1.068 so that the agreement is satisfactory. Similarly the results of Table V point to an association factor 1.15 but a slight error in the composition of the vapour in experiment 11 in that table would be sufficient to explain the increase from 1.09 to 1.15. Values of the expressions  $\frac{\text{concentration } O_2}{(\text{pressure})^{1.09}}$  and  $\frac{\text{concentration } O_2}{(\text{pressure})^{1.15}}$  are given in Tables IV and V (for low concentrations of oxygen) and the values obtained show how the relation is satisfied. Since the size of the associated oxygen molecule is not known, one cannot introduce the corresponding modifications in the

formula deduced from Henry's law so that the formula used cannot be expected to give good results. In addition to this Richardson (Phil.Mag.[6].7. p.266) has shown that one must consider separately the solubilities of the simple and associated molecules.

The results point therefore to nitrogen obeying Henry's law and to oxygen only obeying it when we allow for association. Now in the results of the many isothermal distillations which have been carried out at ordinary temperatures (see Zawidzki loc.cit) agreement with Henry's law has not been looked for as investigators have only looked for a linear relation between the partial pressure and the molecular percentage. The same difficulty that we have experienced in the calculation of the densities of the mixtures arises here also in calculating the concentrations; but it may be overcome in the same way as before. A few of Zawidzki's results have therefore been recalculated as concentrations and the results showing the relations between concentration and partial pressure are given in the Tables VI' to X.



TABLE VI.

Propylene Bromide &amp; Ethylene Bromide.

85.05° C.

No.	Concentration Prop. Brom.	Pressure Prop. Brom.	Conc. press.	Concentration Ethylene Brom.	Pressure.	Conc. press.
1	0	0	-	203.4	172.6	1.178
2	4.4	3.2	1.38	198.6	167.8	1.183
3	15.5	10.2	1.52	186.3	158.6	1.175
4	31.3	19.9	1.57	169.0	145.1	1.165
5	46.7	29.4	1.59	152.6	132.2	1.152
6	60.7	37.3	1.63	136.9	121.4	1.128
7	63.2	38.1	1.66	134.1	120.8	1.110
8	82.8	52.9	1.56	112.7	101.7	1.108
9	85.1	52.9	1.61	110.2	100.5	1.097
10	105.1	67.7	1.55	88.2	81.9	1.077
11	122.1	79.3	1.54	69.6	64.0	1.088
12	139.5	92.5	1.51	50.5	48.0	1.052
13	153.1	102.5	1.49	35.6	34.3	1.038
14	163.1	110.4	1.48	24.7	23.5	1.051
15	172.0	117.1	1.47	14.9	13.8	1.077
16	175.1	120.1	1.46	11.3	10.1	1.123
17	179.9	123.8	1.45	6.2	4.6	1.359
18	182.7	126.5	1.45	-	-	-
19	185.6	127.2	1.46	-	-	-

TABLE VII.

Benzene &amp; Ethylene Chloride. 49.99°C.

No.	Concentr <sup>n</sup> . Ethylene Chlor.	Pressure.	Conc <sup>n</sup> . pressure.	Concentr <sup>n</sup> . Benzene.	Pressure.	Conc <sup>n</sup> . press.
1	0	0	-	84.5	268	.315
2	16.3	32.0	.511	73.1	231.5	.316
3	32.4	69.2	.469	61.7	189.8	.325
4	33.0	70.5	.468	61.3	188.5	.325
5	46.7	98.9	.472	51.7	156.0	.332
6	59.3	123.6	.480	42.9	127.9	.335
7	75.7	154.9	.489	31.3	92.5	.339
8	88.1	178.1	.495	22.7	65.9	.344
9	109.6	216.9	.505	7.5	21.7	.347
10	120.4	236.2	.510	0	0	-

TABLE VIII.

Carbon Tetrachloride and Ethyl Iodide. 49.99°C.

No.	Conc <sup>n</sup> . Iodide.	Press.	Conc. Press.	Conc <sup>n</sup> . Chloride.	Pressure.	Conc <sup>n</sup> . press.
1	0	0	-	153.4	306.3	.501
2	5.8	15.3	.381	148.6	295.6	.503
3	14.3	38.4	.373	141.7	280.8	.505
4	31.8	80.6	.394	127.3	249.4	.510
5	46.3	110.9	.417	115.4	227.2	.508
6	67.0	153.1	.437	97.4	193.0	.505
7	84.1	183.4	.459	84.3	167.5	.503
8	186.7	354.0	.527	0	0	-



TABLE IX.

Carbon Tétrachloride &amp; Benzène.

49.99°C.

No.	Concentr <sup>n</sup> . Chloride.	Pressure.	Conc. press.	Concent <sup>n</sup> . Benzene.	Pressure.	Conc. press.
1	0	0	-	84.5	268	.315
2	8.4	18.5	.455	79.9	253.4	.315
3	19.3	40.5	.477	73.9	237.1	.312
4	28.9	59.7	.484	68.6	221.8	.309
5	41.0	82.9	.494	62.0	202.5	.306
6	48.0	97.0	.495	58.2	191.3	.304
7	63.7	128.7	.495	49.5	165.8	.299
8	89.0	176.4	.505	35.6	124.6	.286
9	106.5	211.8	.503	26.0	93.4	.279
10	119.8	238.5	.502	18.7	68.3	.273
11	153.4	306.3	.501	0	0	-

TABLE X.

Benzene and Acetic Acid 49.99°C.

No.	Concn. Benzène.	Press.	Conc. Press.	Mol.Wt. Acetic Ac in Vapour.	Concn. Acetic Ac.	Pressure.	Conc. press.
1	84.5	(268.9)	(.314)	—	0	0	—
2	83.3	262.3	.318	83.0	1.44	3.63	.397
3	81.6	258.7	.316	89.1	3.51	6.53	.539
4	81.0	257.2	.315	90.1	4.30	7.25	.593
5	77.4	249.6	.310	94.7	8.56	11.5	.745
6	74.6	244.8	.305	97.1	11.92	14.2	.839
7	69.3	231.8	.299	99.3	18.3	18.4	.994
8	65.9	224.7	.294	100.4	22.4	20.5	1.092
9	57.9	211.2	.274	102.0	32.1	24.8	1.29
10	53.3	200.9	.265	102.5	37.6	27.1	1.39
11	51.4	195.6	.263	103.1	39.8	28.7	1.39
12	33.0	153.2	.215	104.8	62.1	36.3	1.71
13	30.6	147.2	.208	105.0	65.0	36.8	1.77
14	26.6	135.1	.197	105.4	69.8	40.2	1.74
15	11.8	75.3	.157	107.0	87.5	50.7	1.73
16	1.5	13.3	.114	107.9	99.9	54.7	1.83
17	0.5	3.5	.148	107.9	101.1	54.7	1.85
18	0	0	—	—	101.7	(56.5)	(1.80)



In two cases viz propylene <sup>and</sup> ethylene bromides and benzene and ethylene chloride Zawidzki found that the partial pressure of either component of the mixture was proportional to its molecular percentage. Now as will be seen in Tables VI and VII the change from molec. percentage to concentration upsets this relation but the deviation from Henry's law is not very great and any association would be very slight. In the case of mixtures of carbon tetrachloride with ethyl iodide Zawidzki obtained slightly curved partial pressure lines; but it will be seen from Table VIII that the carbon tetrachloride obeys Henry's law very closely while the agreement for ethyl iodide is not so good. Similarly in Table IX carbon tetrachloride and benzene show a fair agreement with Henry's law. It must be remembered that in all these cases the concentration has been calculated from the densities of the two components assuming that no contraction takes place on mixing. Until the densities of these mixtures have been determined a close agreement of the calculated concentrations with the pressures cannot be looked for. It is possible that this explains the fact that in Tables IX and X the quotient for benzene rises with the concentration whereas in Table VII the quotient falls.



But the case of the distillation of acetic acid and benzene the results of which are given in Table X is particularly interesting from the point of view of agreement with Henry's law, Acetic Acid vapour has a molecular weight which shows that the vapour consists of a mixture of simple and double molecules. Now when acetic acid is dissolved in benzene even in the most dilute solutions, the acetic acid consists entirely of double molecules. Hence when acetic acid vapour dissolves in benzene association takes place and this ought to be shown if the partial pressure be plotted against the concentration. From Table X it will be seen that neither the partial pressure of the acetic acid nor that of the benzene is proportional to the concentration and that the association factor in the case of acetic acid is considerable. The association varies with the concentration so that calculations from the partial pressure curve are not very accurate. If the log of  $\text{conc}^n$  be plotted against the log of the partial pressure as before, the slope of the curve at each point may be taken as a measure of the association for that concentration. The result obtained is an association factor 1.50 when the concentration of acetic acid is 3.51 gr per 100 c.c. According to the molecular weight the factor should be 1.35. It will be seen therefore that again the agreement is not close; but since the method of calculation does not take account of the



separate solubilities of the single and double molecules as is really necessary, <sup>a</sup> and better agreement can hardly be looked for.

Zawidski's experiments therefore to a certain extent support the view that the relation between the partial pressure and the concentration can be obtained by means of Henry's law, so that it may be concluded that oxygen is associated when dissolved in nitrogen and also in the pure state.

---

#### Distillation of Argon and Oxygen.

In the separation of two gases from one another by means of fractionation at low temperatures it often happens that at the temperature used the one substance is below its melting point. In this case the relations which hold during distillation are modified by the fact that the total pressure of the saturated solution of the one substance in the other may be greater than the vapour pressure of either pure substance. This happens in the case of argon and oxygen. The melting point of argon is only a little below its boiling point and at the temperature of fairly fresh liquid air argon is a solid with a vapour pressure of over 400 mm. In order to see how a mixture of argon and oxygen behaved when distilled isothermally a few experiments were made at  $82.09^{\circ}$  Abs. with the apparatus already described. As however the quantity of argon available was only 550 c.c. the greatest percentage of argon that could be used was 13.6% by volume. The results of these experiments



are given in Table XI. The vapour pressure of pure oxygen at 82.09 Abs is 300.0 mm, and this value together with the experiments 2.3.4.5. gives five points on the vapour pressure diagram. Experiment 6. was carried out in quite a different way. A quantity of pure argon was prepared and its vapour pressure at 82.09° Abs. was found to be 411.0 mm. On adding a small quantity of oxygen the vapour pressure rose to 420 mm. and it remained equal to this in spite of continued addition of oxygen so long as any of the argon remained solid. Hence 420 mm. is the total pressure above a saturated solution of argon in oxygen at 82.09° Abs. Since the solution is saturated the partial pressure of the argon must be equal to the vapour pressure of solid argon at the same temperature. Hence the partial pressure of the oxygen is  $(420-411.)\text{mm} = 9.0\text{ mm.}$  and the percentage of argon in the vapour is  $\frac{411}{420} \times 100 = 97.8\%$ . Several samples of the saturated solution were collected in the way used earlier for liquid samples and it was found that the composition of the liquid remained constant, however the amount of oxygen added might vary, so long as there was solid argon present. The analysis of the samples showed that the liquid contained 92.7% by vol of argon. Hence we see that the liquid containing 92.7% of argon gave a vapour containing 97.8% of argon and exerted a vapour pressure = 420 mm.



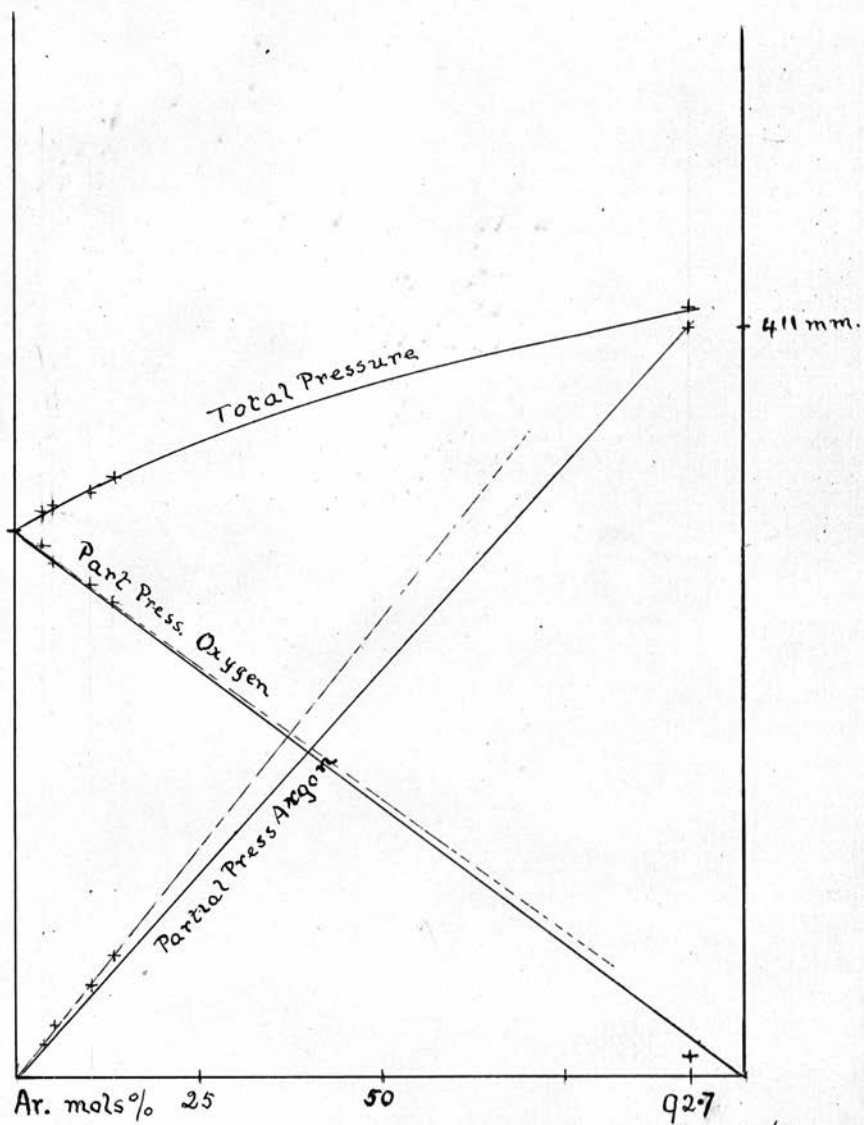
TABLE XI.

## Argon &amp; Oxygen.

Temp. 82.09 Abs.

No.	% Argon in liquid.	% Argon in vapour found.	calc.	Total Pressure found.	smoothed.	Partial Pressure Oxygen.	Partial Pressure Argon.
1	0	0	0	300.0	300.0	300.0	0.0
2	3.30	5.76	-	308.2	307.5	290.5	17.0
3	5.6	9.15	-	310.8	312.0	283.5	28.5
4	10.2	16.0	-	320.1	321.2	269.8	51.4
5	13.6	20.6	-	328.7	327.5	260.0	67.5
6	92.7 <i>saturated</i>	-	97.8	420.0	420.0	9.0	411.0





PART. I. FIG. 3.

Argon and Oxygen at 82.09° Abs.



Since the densities of mixtures of argon and oxygen at 82.09 Abs. are not known and the density of liquid argon at that temperature cannot be measured one cannot plot the pressures against the concentrations. In default of this the pressures may be plotted against the molecular percentages and this has been done in figure 3. The broken lines in this figure are drawn through the points representing the partial pressures for low concentrations of argon; and it will be noticed that they deviate considerably from the full lines which are drawn to show what the partial pressures would be if they were proportional to the molecular percentage. It will be noticed also that the partial pressure of oxygen above the saturated solution is much less than would be expected from analogy with the nitrogen oxygen curve. This shows therefore that the separation of a solid from a liquid in which it is soluble is a much more complicated distillation-process than the separation of two liquids. A simple separation can be obtained however if one can lower the temperature so far that the vapour pressure of the pure solid is negligible compared with the vapour pressure of the other substance. In this case a single distillation effects a complete separation and therefore in practice one always endeavours to obtain this condition of affairs.



## PART II.

The use of fractional distillation as a method for the analysis of gases.

---

Up till the last few years the methods which have been available for the analysis of a mixture of gases, have been those in which the changes in volume of the gases have been measured either when the gases were passed through some liquid which absorbed one of the constituents, or when chemical action between two or more of the constituents was brought about by means of a spark. Now although these methods are quite satisfactory when the percentages of the different constituents are all tolerably large, yet the method is not at all accurate or convenient when the constituents which are to be estimated form only a very small percentage of the whole. Thus, for example, if the percentage of carbon dioxide in the air is to be determined by measuring the contraction that takes place when a given volume of the air is treated with potash, an extremely elaborate and complicated apparatus is necessary in order that the changes in temperature and pressure may be compensated. Hence such a determination is more conveniently carried out by determining, the carbon dioxide itself by chemical



methods; e.g. by absorbing it in standard baryta and titrating the excess of baryta with oxalic acid. But in a case in which the constituent cannot be absorbed in such a way (e.g. nitrous oxide) the analytical methods have almost completely failed.

The discovery of convenient methods for preparing liquid air at a moderate cost, has placed a new method in the hands of the analyst. For many years the chemist has been in the habit of separating liquids from one another by the process of fractional distillation; and since by means of liquid air nearly all gases can be turned into liquids or solids, one has only to devise methods for the convenient fractionation of these solids and liquids in order to produce the desired separation. In the case of the ordinary distillation of liquids the process is usually carried out at constant pressure and the separation of two miscible liquids can be carried out completely only if the line representing the dependence of the boiling point upon the composition of the liquid presents no minimum or maximum. In the case of the distillation of liquefied gases however, it is more convenient to carry out the distillation isothermally; and although the above limitation still remains valid yet the conditions of temperature and pressure can be changed so readily that the separation is more likely to be complete.

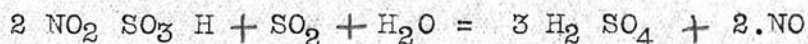


The methods for the fractionation of liquefied gases were first worked out and used by Ramsay and Travers (Proc. Roy. Soc. LXIII. p. 438 LXIV p. 183. Phil. Trans. 1901) in their work on the new gases of the atmosphere; and the fact that krypton and xenon were discovered, although they amount to only one part in several millions by volume, shows what an extremely good separation can be effected by this method. It seemed possible that the same process might be suitable for the solution of some of the difficult problems in gas analysis; and Sir Wm. Ramsay kindly suggested that I should attempt to solve in this way a problem which arises in connection with the chamber process for the manufacture of sulphuric acid. In this manufacture an amount of nitre has to be continually supplied which is equal in weight to about 3% of the total sulphur burnt. A large number of investigators have attempted at different times to discover what becomes of this nitre but their efforts have not been very successful. The result has been that manufacturers have not known to what this loss was due and therefore have not been able to prevent it.

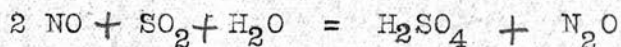
Now whatever view we take of the theory of the reactions in the chambers, the nitre must be considered as being present either as nitric oxide, nitrogen trioxide or nitrogen peroxide and if there is sufficient excess of oxygen the nitre should not



be present as nitric oxide for any length of time. Hence since nitrogen trioxide and peroxide are both soluble in sulphuric acid (C.O.V.) forming nitrosulphonic acid  $\text{NO}_2 \text{ SO}_3 \text{ H}$  (and possibly nitric acid) they should be retained by the acid which passes down the Gay Lussac tower. This acid when it is passed down the Glover tower is denitrated by the sulphur dioxide coming from the burners and the reaction may be written as:-



Hence since the nitric oxide formed passes on into the chambers, all the nitre should be retained in the plant and theoretically no fresh supply should be needed. When it ~~is~~<sup>was</sup> found that in spite of the Gay Lussac towers a steady supply of nitre was necessary two rival theories arose to explain the loss. According to the one theory (Vorster. Dingler's Journal Vol.213. p.506) which was brought forward as an objection to the use of the Glover tower, there took place in this tower in addition to the action already given the following reaction



In this way a proportion of the nitrous gases was supposed to be reduced to nitrous oxide and as this is not absorbed by the sulphuric acid in the Gay Lussac tower and in addition is of no use in the manufacture of sulphuric acid it would be a total Loss. Lunge (Dingler's Journal Vol.225 p.474) showed however



that the conditions under which Vorster carried out his experiments never obtained in the Glover tower and maintained that the loss due to the formation of nitrous oxide could never be very great. The other theory was that the loss took place solely because of incomplete absorption in the Gay Lussac tower. This incomplete absorption might be due (1) to the nitre remaining as nitric oxide and therefore being unabsorbed (2) to insufficient contact between the gases and the sulphuric acid or (3) to the fact that the nitrous vitriol formed would have a certain dissociation pressure and that therefore a certain proportion of the nitrous gases would always remain unabsorbed. But since in the Gay Lussac tower the gases come in contact with a stream of sulphuric acid flowing the opposite way, as they leave the tower they should be in equilibrium with the acid entering the tower viz pure oil of vitriol and therefore should contain no nitrous gases. For many years a controversy raged between the exponents of the "chemical" loss and those of the "mechanical" loss and the question has never been satisfactorily settled. There is no doubt that the chemical loss was at first greatly exaggerated, some chemists (Journ.Soc.Chem.Ind. 1884 p.134 1889 p.167) even saying that the "chemical" loss could account for 31% of the nitre lost. But in the same way Sorel (Traite pp.313,393) declared that the unavoidable mechanical loss amounted to 95% of the whole loss. In all probability the loss was due to both causes.



Since according to both theories the nitre was carried away in the flue leading from the Gay Lussac tower, it might be thought that an analysis of these flue gases would prove which theory was the correct one. But in these flue gases there was a very large proportion of nitrogen and oxygen and therefore analyses were difficult to carry out. Some nitrogen peroxide and some nitric oxide were certainly present but it was difficult to absorb them completely. In addition to this, the flue gas usually contained a small quantity of sulphur dioxide and when the gases were passed through any absorbent a complicated series of side reactions took place between the nitrogen peroxide and the sulphur dioxide and the result was that the analytical data could not be interpreted. In addition to this, there was no absorbent for nitrous oxide when its partial pressure was so small and therefore its presence could not be detected much less estimated. This problem therefore seemed to be one which might be solved by carrying out analyses by means of fractionation at low temperatures.

Since the nitre lost (calculated as sodium nitrate) is equal in weight to about 3% of the sulphur burnt, it is possible, if we assume that the whole nitre lost is carried away in the flue gases, to calculate what proportion by volume this loss represents. In the pyrites burners about 48% of the ore is sulphur which burns to form sulphur dioxide, another 48% is iron



which burns to form ferric oxide and the remaining 4% remains more or less unchanged. Now 32 grams of sulphur will require  $\frac{3}{2} \times 22.4$  litres of oxygen to form sulphur trioxide and 56 grams of iron require  $4 \times 22.4$  litres to form ferric oxide. Hence 100 grams of ore require  $\left(\frac{48}{32} \times \frac{3}{2} \times + \frac{48}{56} \times \frac{3}{4}\right) \times 22.4$  litres of oxygen = 64.8 litres. The flue gases usually contain about 6.5% of oxygen which is 5.5% of the original volume of air. Hence  $21 - 5.5 = 15.5\%$  of the air passing through the burners is the quantity of oxygen used to form sulphur and iron oxides. Therefore each 15.5 volumes of oxygen used means 84.5 vols. of flue gas; i.e. 100 grams of ore mean 353 litres of flue gas.

The loss of nitre corresponding to 100 grams of ore is  $\frac{3 \times 48}{100}$  gr. sodium nitrate which would give a volume of nitric oxide =  $\frac{3 \times 48}{100} \times \frac{22.4}{85}$  litres = .380 litre = 380 cc. The loss of nitre should therefore give rather more than one c.c. of nitric oxide or an equivalent <sup>amount</sup> of any other oxide per litre of flue gas. This calculation shows therefore that if a workable quantity of the nitrogen oxides is to be obtained the volume of gas dealt with must amount to 10-20 litres. Now although this volume of gas can be easily worked with when once condensed to a liquid yet it would not be easy to carry gaseous samples of 10-20 litres from the sulphuric <sup>acid</sup> ~~and~~ works to the laboratory.



It was therefore necessary to carry out the first stages of the fractionation at the works themselves.

The flue gases consist of (1) a mixture of nitrogen and oxygen containing about 6.5% of the latter. This mixture does not liquify under atmospheric pressure at the temperature of liquid air boiling in an open vessel ( $-189^{\circ}\text{C}$ ). (2) nitric oxide. At  $-189^{\circ}\text{C}$  this is a white solid which has a vapour pressure of about 0.75 mm. (3) carbon dioxide coming from the atmosphere (4) nitrous oxide (5) nitrogen trioxide and peroxide (6) sulphur dioxide (7) sulphur trioxide and the vapour of sulphuric acid. These latter substances 3-7 are all non-volatile solids at  $-189^{\circ}\text{C}$  and therefore it should be easy to separate them at that temperature from nitrogen, oxygen and nitric oxides by pumping away these three gases by means of a mercury pump. By this method of course the nitric oxide would be lost; but it seemed worth while to carry out a few experiments to determine the amounts of the other oxides of nitrogen which were present in the flue gases. In order to test the method of separation, a quantity of air containing a known amount of nitrous oxide - the most volatile of the other oxides - was passed through a glass spiral which was cooled to  $-189^{\circ}\text{C}$  by immersing it in liquid air. This spiral could be evacuated by means of a Töpler pump; and after the whole mixture had passed through it, the spiral was evacuated



thus leaving only the solid nitrous oxide behind. The liquid air was then removed and the nitrous oxide pumped off and collected. Its volume was then measured and compared with the volume taken. Two results which are given in Table I show that the amount of nitrous oxide lost is not more than .003% of the whole volume fractionated. Hence this method should give almost the whole of the nitrous oxide &c. contained in the flue gases.

TABLE I.

vol.of air used.	N <sub>2</sub> O taken	N <sub>2</sub> O found.	Vol.% of N <sub>2</sub> O lost
1000.c.c.	1.31 cc.	1.28	.003
1200 c.c.	1.44 cc.	1.42	.002

The analysis of the mixture of substances which could be separated in this way from the flue gases still presented some difficulties. It was impossible to use aqueous absorbents until the sulphur dioxide had been separated from the nitrogen trioxide and peroxide so that this stage of the separation had to be done by means of a second fractionation. It was found that at - 122°C, the melting point of crude ether, only the nitrous oxide and carbon dioxide were volatile so that these two could be separated from the other bodies at that temperature. At - 95°C the sulphur dioxide begins to distill over and at the same time nitrogen trioxide decomposes giving nitric oxide and

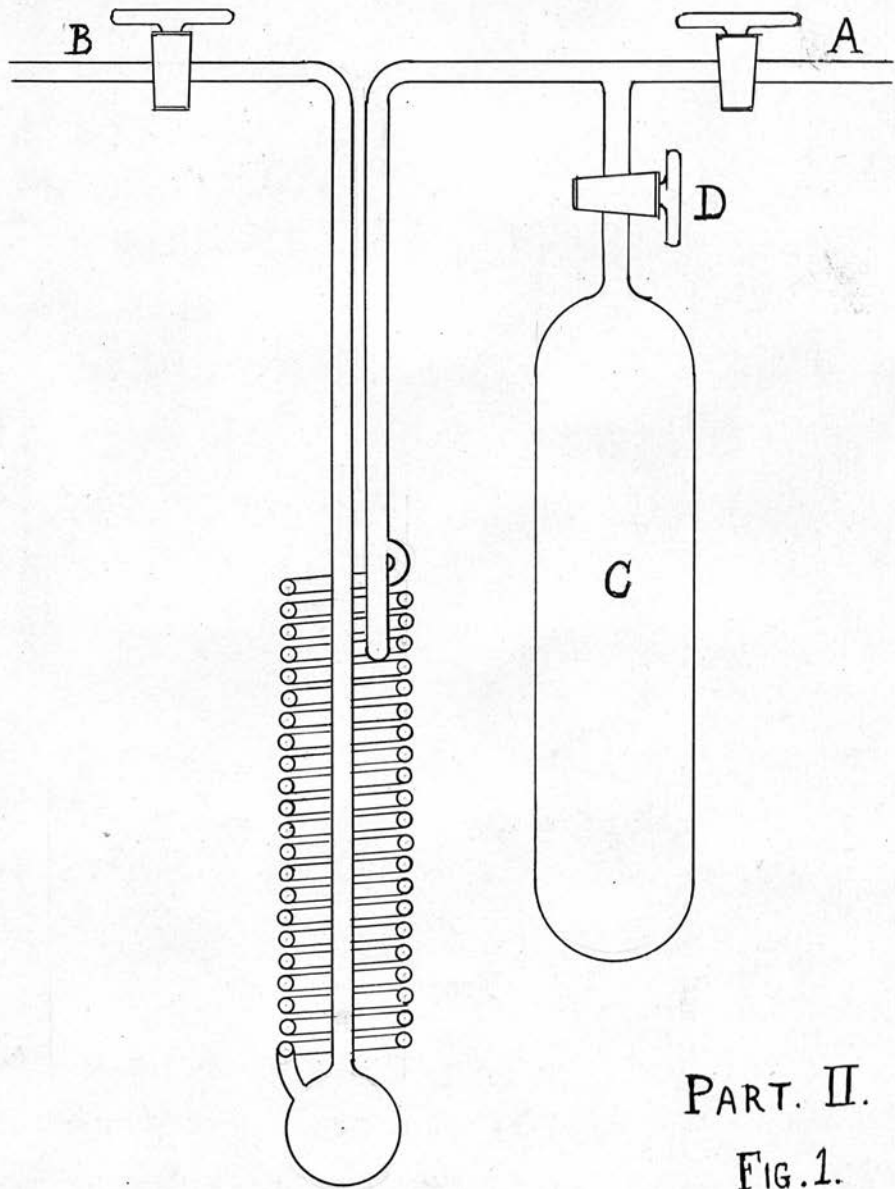


peroxide, of which only the nitric oxide distills over. Hence at  $-95^{\circ}\text{C}$  sulphur dioxide and nitric oxide could be pumped away from the peroxide and separated from one another by a second fractionation at  $-189^{\circ}\text{C}$ . In this way the flue gases were divided into the following fractions:-

1. Nitrogen oxygen and nitric oxide
2. Nitrous oxide and carbon dioxide
3. Nitric oxide (from trioxide)
4. Sulphur dioxide
5. Nitrogen peroxide and sulphuric acid, and possibly nitrosulphonic acid.

The analyses of these different fractions then presented no difficulty. Fraction (2) was measured, then mixed with oxygen (or air) and treated with caustic potash. (The addition of oxygen (or air) lowered the partial pressure of the nitrous oxide and therefore lowered the amount dissolved by the potash). The residue was then again fractionated at  $-189^{\circ}\text{C}$  and the nitrous oxide thus obtained pure. It was then measured and its volume deducted from the original volume, the difference being the volume of the carbon dioxide. Fractions (3) and (4) required only to be measured. Fraction (5) which was left in the spiral after the fractionation was complete was shaken with air and water thus forming sulphuric and nitric acids. The solution formed





PART. II.  
FIG. 1.

cell



was titrated with  $\frac{n}{10}$  barium hydrate and the amount of barium sulphate formed was determined gravimetrically. From the figures thus obtained the amounts of nitrogen peroxide and sulphuric acid could be calculated.

A method for analysing the flue gases having thus been worked out, experiments were made in a sulphuric acid works in order to see what conclusions could be drawn; and Dr. Messel of Spencer Chapman and Messel Ltd. very kindly gave me leave to carry out some analyses at the works in Silvertown. The plant which was tested consisted of two sets of chambers which had one Gay Lussac tower each and a third one in common and the samples were taken directly from the flue which ~~lead~~<sup>led</sup> from this last tower to a large chimney. Two large carboys fitted with corks and tubes and filled with water, served as aspirators the volume of gas taken being equal to the volume of water run out, the pressure being shown by means of a small mercury gauge. The water was run out at the rate of about 5 - 6 litres per hour. In order to cool the gas thoroughly it was passed through a spiral of the design shown in Fig.1. The gas entered by the tap A and passed down the spiral and then out by the tap B. Since the volume at ordinary temperatures and pressures of the gas which would be condensed in the spiral, might be considerably greater than the volume of the spiral, the bulb C was evacuated before each experiment and then the tap D closed. In this way

after the whole volume of gas had been passed through the spiral the taps A.B were closed and then D opened so that the condensed gas could on warming up expand into the bulb C.

The samples of gas were in some cases aspirated directly from the flue through the spiral but in the earlier experiments a wash bottle containing concentrated sulphuric acid was placed between the spiral and the flue. By this means the last traces of nitrogen peroxide and trioxide were removed and all risk of the formation of chamber crystals in the bulbs was avoided. Since however it was found to be impossible to estimate the nitrous gas absorbed by the sulphuric acid - the quantity being so very small - in the later experiments the washing was omitted and the gas taken directly from the flue through the spiral. In the earlier experiments the nitrogen and oxygen remaining in the spiral when the taps A B were closed were not pumped out; and therefore when the gases warmed up any nitric oxide was turned into peroxide. But in the later experiments the spiral was evacuated by means of a small mercury pump while it was still in the liquid air so that any nitric oxide that had been condensed remained unacted upon. The results obtained are given in Table II.



TABLE II.

Experiment	Date.	Volume in litres.	Nitric oxide cc in 10 litres	Carbon dioxide cc in 10L	Nitrous oxide cc in 10L	Sulphur dioxide cc in 10L	Residual acidity	Barium sulphate gr. per 10 litres.	Sulphur dioxide cc in 10L	Residual acidity	Gases washed with C.O.V.	SO <sub>2</sub> gr. per 10 litres.	Nitrogen oxides as NO cc per 10 litres in residue	Total.	Total acidity	Works result
1	June 11	22.8	1.93	6.46	0.12	1.90	-									
2	June 11	20.4	0.94	7.70	0.27	2.57	-									
3	July 1	35.8	0	6.15	0.08	2.52	7.15									
4	July 1	27.0	0.55	6.5	0.06	5.8	5.8									
5	July 13	9.13	1.53	5.32	0.25	1.03	0.87									
6	Oct. 13	13.2	1.56	5.66	0.09	1.37	0.93									
7	Oct. 13	20.0	0	5.65	0.09	0.11	5.61									
8	Nov. 19	20.5	0	5.63	0.23	0	4.6	0.0388	0.0153	2.87	5.33	1.22	1.0			
9	Nov. 19	20.5	0.27	5.63	0.22	0	4.35	.0385	.0131	2.59	5.10	0.99	1.1			
10	Nov. 19	16.4	2.04	4.66	0.11	0	5.05	.0200	.0069	3.00	5.26	1.25	1.2			
11	Nov. 19	15.7	1.71	4.33	0.09	0	2.6	.0203	.0070	1.95	5.84	1.2	1.8			
12	Dec. 22	13.6	1.8	4.65	0.10	0	4.1	.0257	.0088	4.25	7.05	1.2	1.8			
13	Dec. 22	16.5	0.2	5.4	0.18	0	3.9	.0270	.0093	3.54	5.50	1.2	1.8			
14	Dec. 22	17.0	1.08	5.2	0.12	0	4.4	.0286	.0098	4.40	6.24	1.2	1.8			
15	Dec. 22	16.5	1.54	5.9	0.08	0	3.5	.0262	.0090	2.80	5.16	1.2	1.8			

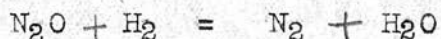
<sup>x</sup> Residual acidity is given as cc of n/10 Baryta per 10 litres.

These fifteen analyses fall into two classes. In the first seven experiments the gases were washed with strong sulphuric acid (C.O.V.) before they passed through the cold spiral; while in the last eight cases the gases passed direct from the flue into the spiral. The effect of this washing was that all the nitrogen peroxide and water vapour were removed and therefore the sulphur dioxide, which was caught in the spiral, remained unacted on when the gases warmed up. In the last eight cases the sulphur dioxide formed chamber crystals in the spiral and bulb and was therefore found as sulphuric acid. An attempt was made to preserve the sulphur dioxide from action by drying the gases with phosphorus pentoxide but this seemed quite ineffective.

In considering the different nitrogen compounds found in the flue gases it will be simplest to begin with the question of nitrous oxide. According to the exponents of the "chemical loss" theory the loss as nitrous oxide should be a considerable proportion of the whole loss. The analyses however at once dispose of this possibility. It is true that nitrous oxide is found but it seldom exceeds 2 parts in 100,000 (equivalent to 4 parts of NO per 100,000); and since the total loss is somewhat greater than 1 part per 1000 calculated as NO the loss as



nitrous oxide does not account for more than 3 or 4% of the whole loss. As such small quantities of nitrous oxide were found its identification was somewhat difficult. It can however be analysed fairly accurately by measuring the contraction that takes place when it is exploded with hydrogen and by measuring the volume of nitrogen generated. The reaction with hydrogen takes place according to the equation



Hence it may be seen that if the substance is nitrous oxide both the contraction and the volume of nitrogen formed should be equal to the volume taken. In Table III are given the results of three analyses which serve to show that gas was really nitrous oxide.

TABLE III.

Volume taken.	Volume of Hydrogen added.	Volume after explosion.	Contraction.	Volume of Nitrogen.
1.03 c.c.	1.51	1.51	1.03	-
.695	1.06	.95	.80	.695
.79	1.39	1.37	.81	-

The analyses of the flue gases show therefore that Lunge was quite right in stating that the loss as nitrous oxide was

very small; (Sulphuric acid and Alkali Vol.I.pp641.708) and there is very little evidence to support a theory of reduction to nitrogen.

Taking next the question of the nitric oxide it is at first sight surprising that any is found. It has already been shown (page 8 ) that the vapour pressure of nitric oxide at  $-189^{\circ}\text{C}$  is too high for it to be separated at that temperature from the flue gases. The conclusion must therefore be drawn that the nitric oxide was not condensed as such but was formed in the bulb. Now in the fractionation the nitric oxide was found at two stages namely in the first fraction when it was obtained mixed with nitrogen and in the later fraction when it was obtained together with the sulphur dioxide; being formed by the decomposition of the trioxide. In the earlier analyses these were not kept separate; but the two parts were analysed separately for all the samples collected on Dec.22. The nitric oxide found as such is given in column A and that obtained from nitrogen trioxide is given in column B. It seems probable then that the nitric oxide was partly condensed with nitrogen peroxide as nitrogen trioxide and that it was partly formed in the bulbs by the action of sulphur dioxide.

From the figures for the residual acidity (stated as cc of  $\text{N}/10$  baryta per 10 litres) and for the barium sulphate



(grams per 10 litres) we may calculate the quantity of sulphuric acid in the residual acidity and also the quantity of acid oxides of nitrogen. The latter is best stated as c.c. of nitric oxide per 10 litres and these figures are given in the table. From these figures, combined with those for the nitric oxide and those for the nitrous oxide (1 cc of  $N_2O$  is equivalent to 2 cc of NO) we may calculate the total amount of nitrogen oxides found. The figures thus obtained vary from 3.10 to 7.05. and in the mean (4.93) account for about half the quantity of nitre lost the total loss being equivalent to 10.8cc of NO per 10 litres.

The conclusion to be drawn therefore from these analyses is that half the nitre is lost as nitrogen peroxide and trioxide so that the loss is mainly mechanical being due to incomplete absorption in the Gay Lussac tower. This conclusion is supported by the experience of many manufacturers who find that if two Gay Lussac towers are used in series instead of a single tower, the second tower catches a not inconsiderable amount of nitrous gases.

From the amounts of nitric oxide nitric peroxide sulphur oxides and carbon dioxide one can easily calculate the "total acidity." The results are given in the column headed

"Total Acidity calculated" the next column giving the result found by the ordinary works method on the same day as my experiments but not at the same time. The agreement between these figures is not particularly good but the results are of the same order. It is to be noted that quite a high proportion of Total Acidity is due to carbon dioxide.

During these experiments one peculiar fact was noticed but not fully explained. In the experiments 5.6 & 7. of Oct. 13. the bulb seemed to contain a colourless gas but when it was cooled with liquid air the solid that separated was red and not white as one would expect. During the fractionation of 5. this red substance got into the pump and at once acted on the mercury. Special precautions were taken in analyses 6 & 7 to isolate this red substance but there seemed to be only a small quantity and it could not be identified. The flue gases on that day however contained a chloride and it seemed possible that the gas was nitrosyl chloride <sup>NOCl</sup>~~NOCl~~. This substance however on being prepared pure condensed to a yellowish white and not a red solid so no definite conclusion can be drawn. It is possible that nitrosyl chloride was present and that its solid solution in the other substances was red; but such a supposition needs further proof. Unfortunately this red substance was not obtained in any other samples.



The above method, though it gives definite results in regard to the nitrous oxide and the peroxide, is, as already stated, unsatisfactory in so far as the nitric oxide cannot be estimated by means of it since its vapour pressure is by no means negligible at  $-189^{\circ}\text{C}$ . In order therefore to get the nitric oxide condensed its partial pressure above the condensed portion must be lowered, and this can be done in two ways, - either by lowering the temperature or by dissolving out the nitric oxide by means of a liquid in which it is very soluble. As nothing was known regarding the solubility of solid Nitric oxide it was decided to try the effect of lowering the temperature; and it was found that its vapour pressure became very low  $<0.1$  mm.. at  $-195^{\circ}\text{C}$  a temperature easily attainable by boiling liquid air under diminished pressure. Hence by working at  $-197^{\circ}\text{C}$ , at which temperature nitrogen and oxygen condense very readily, the vapour pressure of nitric oxide and consequently its loss during fractionation would be negligible. It was therefore decided to make a few analyses by condensing the flue gases and fractionating them at a temperature not higher than  $-197^{\circ}\text{C}$ . In this way it was expected that almost the whole of the nitric oxide would be left behind condensed in the bulb so that an accurate estimation of

the total loss of nitre would be possible. The only difficulty lay in measuring the volume of gas dealt with. Since the condensed gases would have to be fractionated by making them boil in the vacuum of a Fleuss pump there was no means of measuring the volume of gas pumped off so that the measurement had to be made by measuring the volume of the liquid formed at a known temperature; and then from Baly's and Donnan's (J.C.S. Vol.81 p.907) measurements of the densities of liquid nitrogen and oxygen the Volume of gas corresponding to one cubic centimetre of liquid could be calculated on the assumption that no contraction took place on mixing liquid oxygen and nitrogen. Now at  $-197^{\circ}\text{C}$  the densities of these liquids are 1.2104 and 0.8171 respectively. Hence 2240 litres of a mixture containing

$x\%$  of oxygen and  $(100-x)\%$  of nitrogen would give a volume of

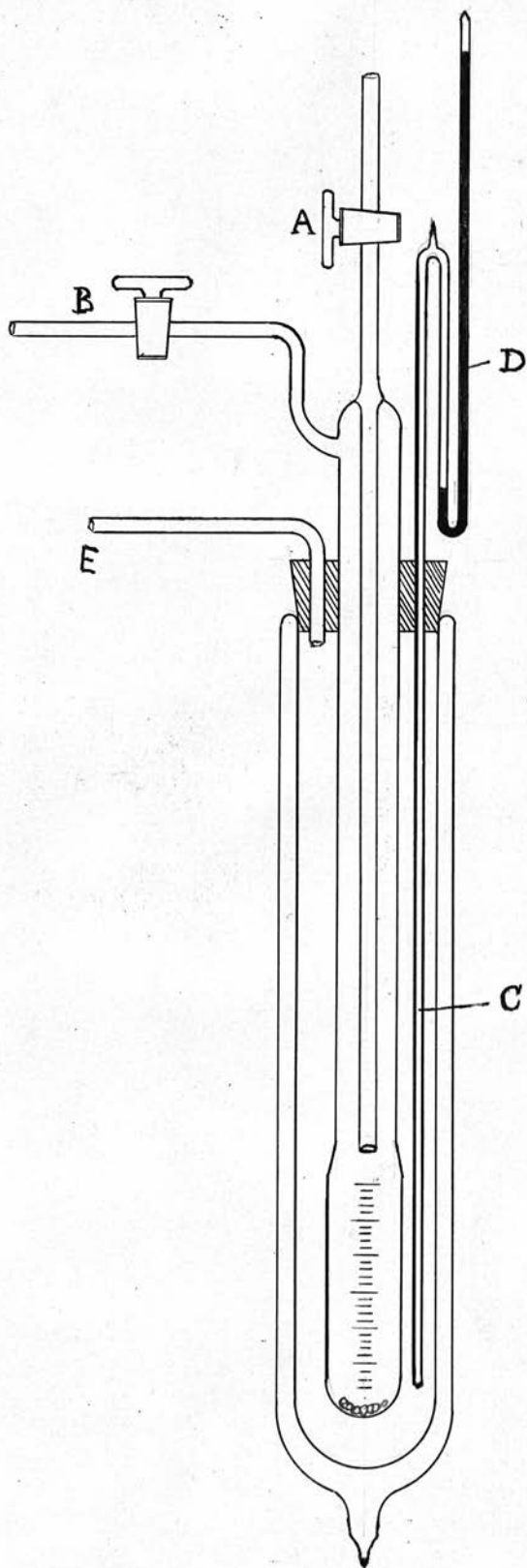
$$\begin{aligned} \text{Liquid} &= \frac{32 \times x}{1.2104} + \frac{28 (100 - x)}{0.8171} \text{ c c} \\ &= 3427 - 7.83x \end{aligned}$$

Now in the flue gases  $x = 6.5\%$

$$\begin{aligned} \therefore 2240 \text{ litres of gas from} & \quad 3376 \text{ c c of liquid} \\ \text{or 1 cc of liquid} & = .663 \text{ litre of gas.} \end{aligned}$$

The bulb used in these experiments is shown in ~~the~~ figure 2. The lower part of the tube was about 20 mm. diameter and 120 mm. long and was graduated in millimetres. In order to make the





PART. II  
FIG. 2.

fractionation effective it was necessary that boiling should be regular and it was found that a few tetrahedra of Platinum such as are used in a Beckmann's Boiling Point Apparatus quite prevented bumping and ensured steady boiling. After these had been introduced into the bulb, the volume of the bulb up to different graduations was determined by running in measured amounts of water. The volumes so obtained were corrected for the contraction that takes place on cooling the bulb to  $-197^{\circ}\text{C}$ .

In order to measure the temperature use was made of a long narrow bulb C filled with oxygen under pressure and communicating with a manometer D. When this bulb was placed in liquid air some of the oxygen condensed to a liquid and the manometer then registered the vapour pressure of the oxygen. By measuring this pressure the temperature could be read off the vapour pressure curve for liquid oxygen. (see Travers Phil. Trans 1903)

In carrying out a fractionation the bulb and thermometer were put through holes in a rubber cork which fitted the mouth of a large cylindrical unsilvered vacuum vessel; and a tube leading to the flue was joined to the bulb at A. The vessel was then filled with liquid air and placed in a larger silvered vacuum vessel also containing liquid air. A Fleuss two cylinder pump (two cylinders working in parallel) was then connected to the tube E. and the pump being set in action the



air in the inner vessel was made to boil vigorously thus lowering the temperature. In this way the temperature was lowered to  $-197^{\circ}\text{C}$  and then the tap A. being opened the flue gas rushed into the bulb and there condensed to a cloudy liquid at the rate of about one litre of gas a minute, the pump being kept working slowly in order to keep down the temperature. When sufficient gas had condensed the tap A was closed and the inner vacuum vessel lifted out of the silvered one. Through the walls of the vessel one could then read off the volume of the liquid in the bulb the temperature indicated by the thermometer being noted also. The Fleuss pump was then connected to the tap B. and this being opened the liquid was made to boil off into the vacuum of the Fleuss pump. By this evaporation the liquid air in the vacuum vessel was continually cooled so that its temperature did not rise. When the whole of the liquid had evaporated the tap B. was closed and the bulb removed from the liquid air. The further analysis of the contents of the bulb was then carried out according to the methods employed in the earlier experiments. Since the condensed nitrogen and oxygen on being fractionated give off a vapour much richer in nitrogen than the liquid, towards the end of the fractionation almost pure oxygen was left behind and the last traces of this were not removed from the bulb. Hence in the subsequent

fractionation nitric oxide was not usually found, as it acted on the excess of oxygen forming nitrogen peroxide. The results of four analyses carried out in this way are given in Table IV.

TABLE IV.

Date.	Number.	c.c. of Liquid	Litres of Gas.	Nitric oxide c.c. per 10 litres	Carbon dioxide cc per 10 litres	Nitrous oxide cc per 10 litres	Residual Acidity $\ddagger$	Barium Sulphate grammes per 10 L	Nitrous Gases as cc of Nitric oxide per 10 L
Sept. 13. Sept. 6.	1	27.3	18.1	0	3.42	0.10	5.74	.0439	4.70
	2	34.0	22.5	0	3.78	0.10	6.21	.0369	7.00
	3	39.3	26.1	0.16	5.14	0.19	11.2	.1090	4.70
	4	29.9	19.9	0	5.16	0.25	7.66	.0745	3.34

$\ddagger$  Residual Acidity is given as c.c. of  $\frac{n}{10}$  Baryta per 10 litres.

The last column in the table shows the total amount of nitrogen oxides found in the flue gases. It will be noticed that the fluctuations are very considerable; but on the whole the results agree with those already found in the earlier experiments. If therefore this method for the estimation of nitric oxide is a sound one the conclusion must be drawn that



only a small quantity of nitric oxide is present in the flue gases and that a considerable proportion of the nitrous gases must be reduced to nitrogen. On the other hand as only four analyses were carried out at the lower temperature, and these analyses show considerable fluctuations, there is hardly sufficient ground for stating that these analyses represent the average composition of the flue gases. Hence since the question of the presence or absence of nitric oxide depends really upon the difference between these analyses and the earlier ones, one cannot safely say that nitric oxide is not present. This question can however be completely settled by carrying out a larger number of analyses at the lower temperature and I hope to be able to do this during spring 1906.

The results of this research may be summed up as follows.

- (1). Only very small quantities of nitrogen peroxide and trioxide are reduced to nitrous oxide in the sulphuric acid chambers.
- (2). About 50% of the total loss of nitre takes place owing to incomplete absorption of the nitrogen trioxide and peroxide in the Gay Lussac tower.

University College,  
London, W.C.

Summary of  
Part II of the thesis

REPRINTED FROM THE JOURNAL OF THE  
**Society of Chemical Industry,**

JUNE 30TH, 1904, PP. 643-645.

---

**LONDON SECTION.**

*Meeting held at Burlington House, on Monday,  
June 6th, 1904.*

MR. WALTER F. REID IN THE CHAIR.

---

**THE LOSS OF NITRE IN THE CHAMBER PROCESS.**

BY

J. K. H. INGLIS.

---

LONDON:  
EYRE AND SPOTTISWOODE, EAST HARDING STREET, E.C.  
1904.





I have also published the following papers:—

1. The action of Silver salts on solutions of Ammonium Permanganate  
Proc. R.S.E. 1902. (jointly with Dr H. Marshall)
2. The Theory of the Aluminium Anode  
Phil Mag. 1903 { jointly with Dr W.W. Taylor }
3. Ueber Ozon als Oxydationsmittel  
Zets. f. physikalische Chemie Vol 43  
(jointly with Dr R. Luther)
4. Notes on Ozone.  
Journ Chem Soc. 1903.
5. Bemerkungen zur Elektrochemie  
der Uebermangansäure  
Zets. f. Elektrochemie. 1903.

J. K. H. I.

[Reprinted from the Journal of the Society of Chemical Industry, June 30th, 1904, pp. 643-645.]

## London Section.

Meeting held at Burlington House, on Monday,  
June 6th, 1904.

MR. WALTER F. REID IN THE CHAIR.

### THE LOSS OF NITRE IN THE CHAMBER PROCESS.

BY J. K. H. INGLIS.

{ account of early experiments }

The question of the loss of nitre in the chamber process has long been the subject of discussion and investigation; but no very satisfactory solution of the question has as yet been obtained. The difficulty in the investigation is threefold. Not only does the total amount of nitrous gases lost amount to only a fraction of a per cent. of the flue gases, but endless complications arise (cf. Carpenter and Linder, this J., Dec. 1902) when the flue gases are treated with aqueous absorbents so that an interpretation of the analysis is very difficult. The third difficulty is that no means have been devised for detecting small quantities of nitrous oxide, which many authorities believe is formed in the chambers and causes the "chemical loss" as opposed to the "mechanical loss," due to incomplete absorption in the Gay-Lussac tower.

Sir W. Ramsay, in his researches on the "Gases of the Atmosphere," found that fractional distillation of liquefied gases at low temperatures gave in many cases a satisfactory separation; and he, therefore, kindly suggested to me that I should attempt analysis of the flue gases by that method. This paper gives a preliminary account of some of the results that have been obtained; but the experiments have not yet been brought to a conclusion.

The flue gases may consist of nitrogen, oxygen, nitric oxide, nitrogen peroxide, nitrous oxide, sulphur dioxide, carbon dioxide, and possibly sulphuric acid vapour. The gases, nitrous oxide, carbon dioxide, and sulphur dioxide, were first of all prepared, and it was found that they could

be almost completely separated from a large volume of air by passing the mixture through a spiral cooled with liquid air to a temperature of about  $-185^{\circ}\text{C}$ . At that temperature these gases and nitrogen peroxide are non-volatile solids, and therefore by exhausting the spiral with a Töpler pump all the nitrogen and oxygen could be removed. At this temperature nitric oxide is also a solid, but it has a slight vapour pressure, so that its separation from nitrogen by this means is not quite complete. But if the vapour pressure of nitric oxide at that temperature is known, the amount lost can be calculated, since its partial pressure in the escaping gas is equal to its vapour pressure. Exact measurements of this vapour pressure have not as yet been made, so that to this extent the research is incomplete. When the nitrogen oxides, carbon dioxide, and sulphur dioxide, sulphuric acid, &c., have been obtained free from nitrogen and oxygen, the further separation is not difficult. It was found that by repeated fractionation at suitable temperatures the substances could be divided into the fractions:—(1) Nitrogen and nitric oxide; (2) Nitrous oxide and carbon dioxide; (3) Sulphur dioxide; (4) Nitrogen peroxide and sulphuric acid. Fractions 1, 2, 3, were measured and then analysed in the ordinary way. The fourth fraction, which remained in the spiral, was washed out with distilled water and titrated with baryta, using phenolphthalein as indicator. The precipitate of barium sulphate was boiled with dilute nitric acid, filtered off and weighed; and then, knowing the total barium hydroxide used and the barium sulphate formed, the amount of nitrogen peroxide could be calculated.

When this method of analysis had been worked out, Dr. Messel very kindly gave me permission to carry out a series of analyses at Messrs. Chapman and Messel's works in Silvertown. I am glad to take this opportunity of thanking him for the facilities and for the advice which he was always ready to give me.

A calculation of the total loss of nitre (3 per cent. of the sulphur burnt) showed that if the total loss occurred as nitric oxide the amount in the flue gases would amount to 0.1 per cent. Hence it was evident that at least 10 or 20 litres of the flue gases must be used for each analysis. As it was obviously impossible to carry samples of 10—20 litres away from the works, the first part of the fractionation was carried out while the sample was being taken. A large aspirator drew the flue gases at the rate of 5 litres per hour

through a spiral which was immersed in liquid air. At each end of the spiral there was a stop-cock, and a side tube led from the spiral through a third stop-cock to a large bulb holding about 130 c.c. Before taking a sample, this bulb was evacuated and the stop-cock turned off: the gases were then led through the spiral, and when sufficient quantity of gas had been taken, the spiral was evacuated by means of a small mercury pump. The first two stop-cocks were then closed and, the third one being opened, the condensed gases were allowed to evaporate into the vacuum. For subsequent analysis, by cooling the spiral again with liquid air the whole of the gas was condensed into the spiral, and the fractionation could then be proceeded with. In the earlier experiments the gases from the flue were led through a wash-bottle containing C.O.V. before passing through the spiral; but in the later experiments this washing was omitted as the small quantity of nitrous gases absorbed by the C.O.V. could not be accurately determined.

The total volume of the flue gases analysed amounted to 284 litres, and the results obtained were fairly constant. In every case a small quantity of nitrous oxide was obtained, amounting to about 0.002 per cent. This quantity is so extremely small that it shows that the "chemical loss" of nitre is negligible in so far as nitrous oxide is concerned. The percentage of sulphur dioxide found was quite appreciable when the gases were washed with C.O.V. (0.02 per cent.), but when the gases were taken directly into the spiral no sulphur dioxide was found. The analyses showed that about 0.02 per cent. of the flue gases was separated as nitric oxide; but it must be remembered that a certain amount of nitric oxide is always lost, owing to its vapour pressure at  $-185^{\circ}$ . This loss may easily amount to 0.02 per cent., but no exact figure can as yet be given. The total amount of nitric oxide is, therefore, about 0.04 per cent. The carbon dioxide found was about 0.05 per cent., this being the amount usually present in the atmosphere. The sulphuric acid found was always constant in parallel experiments, but seemed subject to fluctuations. It seemed to be about 0.008 grm. per 10 litres. The estimation of the nitrogen peroxide was in some ways the most difficult of all. As this gas acts on mercury it was necessary to estimate it by titration, and since it is then determined by difference, the result is not very exact. In addition, traces of nitrogen peroxide usually came over with the sulphur dioxide and got lost through combining with the mercury.



The amount of nitrogen peroxide found was about 0.03 per cent. of the flue gases. Adding to this the probable amount of nitric oxide (0.04 per cent.), we find as the total nitre in the flue gases 0.07 per cent.; whereas the total loss of nitre would be accounted for by 0.1 per cent. Hence, we find that 70 per cent. of the nitre lost is lost partly as nitric oxide, partly as peroxide. The loss of nitre in the process is therefore mainly determined by the efficiency of the Gay-Lussac tower, and is thus mechanical and not chemical loss.

This is the chief result so far obtained in this research, but I hope at a later date to give a further account of my work on this subject.

I have great pleasure in expressing my gratitude to Sir W. Ramsay both for suggesting this research and for the advice and help he has so often given me. I should also like to thank Mr. E. C. Thompson for the help he so willingly rendered me at the works in Silvertown.

#### DISCUSSION.

Dr. MESSEL considered that Mr. Inglis's interesting experiments had finally proved that the loss of nitric acid in the chamber process was purely mechanical and not chemical, unless its reduction to nitrogen was assumed, for which, however, there was no warranty.

Dr. DIVERS said that he had intended to try to show the great improbability of any production in the lead chambers of either the unknown dihydroxylamine-sulphonic acid, as suggested by Raschig, or even of the well-established hydroxylaminedisulphonic acid, or, again, of peroxylaminesulphonic acid (nitrosodisulphonic acid), as quite recently suggested by Trautz, to account for the loss of nitre. But such a demonstration had now become unnecessary, for Mr. Inglis's experiments had clearly settled, as Dr. Messel had just said, that the loss was after all mechanical and not chemical. They disproved the formation of any nitrous oxide, and, by showing the escape of so much of the lost nitre under the form of nitric oxide and peroxide, indirectly proved also the non-formation of nitrogen. From these experiments, therefore, it was to be concluded that hydroxylamine derivatives were not produced in a normally working lead chamber.

Mr. HOGBEAN said that Mr. Inglis had not attempted to deal with the loss in the other departments of the process, the mechanical loss from the running of the acids

in the different towers, and the other sources of loss there might be. He had had the privilege of working with the first Lunge tower erected in this country, and by taking special precautions he had been able to reduce the loss down to nearly one-third of the loss here stated to occur. Any one accustomed to work according to Dr. Lunge would say that it would be almost impossible to bring the consumption of nitre down below 4 parts on the 100 of sulphur; but by working on different lines he diminished that loss down to below 1.3 parts on the 100 of sulphur. He did not think that had been attained elsewhere in this country, and it was a practical proof of the conclusion Mr. Inglis had arrived at, that the loss was entirely mechanical.

Mr. GÜTTMANN congratulated Mr. Inglis on the results obtained by examining these gases. Last week he had listened to a paper by Dr. Raschig, who had taken up again his old theory of the chamber process, and he was very gratified to hear the references made to the work of Prof. Divers and Mr. Haga. Dr. Raschig, in the presence of Prof. Lunge and others, had demonstrated the correctness of his theory by analyses on the large scale. But apart from that he could confirm what Mr. Inglis had found, *viz.*, that the loss in the Gay-Lussac tower was mechanical. He showed, in a paper read in Manchester some time ago, that it was the practice abroad, and occasionally in this country, to erect central or "catch" Gay-Lussac towers, which took up the loss out of three or four ordinary towers; but even then it was found that, owing to differences in temperature and pressure, there was a mechanical loss which could never be avoided in the manufacture of sulphuric acid.

The CHAIRMAN said they must all congratulate the author on such an interesting industrial application of a new scientific fact. It evidently was of the utmost importance to one of our greatest chemical industries that the source of loss had been identified. No doubt when the paper was published, ways might be suggested of getting out of the difficulty; for, although the loss did not appear great in itself, yet when dealing with hundreds of thousands of tons it meant a great deal to the chemical manufacturer.

~~Mr. Inglis, in reply, said with regard to the estimation of the loss of nitric oxide that seemed rather doubtful to many members present, but aided by the other two towers it amounted to at least 50 per cent. If nitric oxide were~~

~~condensed at the temperature of liquid air with a mercury pump, a figure would be obtained which undoubtedly pointed to some loss, and the conclusion he drew at present was that something over 50 or 60 per cent. of the loss was due to nitric oxide or peroxide, which, it was not possible to say, because the nitric peroxide might be formed again by taking up the oxygen from the sulphur dioxide or trioxide. He tried to guard against any reaction in the bulb but it seemed as if some action did take place, and that chamber crystals did form in the bulb.~~

*This reply was corrected in  
a later number of the Journal.*

*J. K. H. G.*



*A Suggested Theory of the Aluminium Anode.* By W. W.  
TAYLOR, M.A., D.Sc., and J. K. H. INGLIS, M.A.,  
B.Sc.\*

**A**LTHOUGH aluminium is one of the metals which decompose water, it is very slowly acted upon by dilute sulphuric acid, even at moderately high temperatures. With dilute hydrochloric acid the action is violent, and it is found that, if a little hydrochloric acid or soluble chloride (*e. g.*, potassium chloride) be added to dilute sulphuric acid, the action is, to all appearance, as violent as with hydrochloric acid of similar concentration.

\* Read November 14th, 1902.

The primary object of this investigation was to find an explanation of this anomalous behaviour of sulphuric acid, and of the effect produced by the addition of chloride. It has long been known\* that, when an aluminium electrode is employed as anode in a solution of a sulphate or of sulphuric acid, there is a very great resistance offered to the current, and that this resistance is due to a film which separates the electrode from the solution. If the aluminium is the cathode, or if other acids are substituted for sulphuric acid, this great resistance does not exist. The film cannot merely act as a dead resistance, for the resistance is different according to the direction of the current. It seems probable, then, that the two phenomena are related, and that the film is also the cause of the slow action of sulphuric acid on aluminium. This paper is an attempt to find an explanation which will satisfactorily account for all these phenomena.

#### Historical Summary.

The behaviour of aluminium as anode in dilute sulphuric acid has been the subject of many investigations, but they have been mainly directed to proving the existence of the abnormalities, and not to finding the cause of them. The earliest measurements appear to have been made by Wheatstone †, who tried to ascertain the position of aluminium in the voltaic series. He found that its position depended on the electrolyte used, and he noticed especially the slight action of nitric acid and of sulphuric acid, and the small current obtained with the latter acid. His experiments were repeated in greater detail by Buff ‡, who observed remarkable peculiarities with dilute sulphuric acid as the electrolyte. He found on electrolysis of dilute sulphuric acid with an aluminium anode and an external battery, that the anode became covered with a dark skin which he supposed to be silicon. Tait § investigated the polarization of the aluminium cell, using a variable polarizing battery. If six Grove's cells formed the polarizing battery, the reverse E.M.F. was 5.20 Daniells; in this case the polarizing E.M.F. was 10.44 D. As his measurements were made with a Thomson electrometer, they were independent of resistance.

The dark skin first observed by Buff was the subject of several investigations made by Beetz ||. He at first supposed

\* Buff, Liebig's *Annalen*, cii. p. 269 (1857).

† Phil. Mag. [4] x. p. 143 (1854).

‡ *Loc. cit.*

§ Phil. Mag. [4] xxxviii. p. 243 (1869).

|| Pogg. *Annalen*, vol. cxxvii. p. 45; vol. clvi. p. 464; 1877, vol. ii. p. 94.

it to be an aluminium suboxide; but, later, came to the conclusion that it is merely the ordinary oxide or hydroxide. More recently Norden\* showed that the film is the ordinary hydroxide,  $Al(OH)_3$ . Lawrie † had previously come to the conclusion, based on experiments upon the effect of amalgamation on the electrochemical behaviour of aluminium, that the peculiarities are due to a layer of oxide or of suboxide.

The subject has also been investigated by several physicists who endeavoured to explain the physical peculiarities. At first the film of oxide was supposed to act as a layer which protected the electrode from the action of the electrolyte; but Oberbeck ‡ and Streintz § suggested that the film acts as a non-conductor, and that the electrode, the film, and the electrolyte form a condenser; and a condenser consisting of two aluminium plates with a solution of a sulphate as electrolyte has been described by Haagn ||. In all these cases a neutral sulphate or sulphuric acid solution formed the electrolyte, Streintz especially mentioning that in nitric acid the behaviour of aluminium is quite normal. The question became one of practical importance when Pollak ¶ and Grätz\*\* independently showed that a cell consisting of one aluminium electrode and one carbon electrode in dilute sulphuric acid could be used to change an alternating current into a direct current, since the phase in which aluminium is the anode is stopped by the cell. Various investigators †† found that currents of 20 volts or even of 100 volts potential can be so transformed. Later researches have not brought to light many new facts, though Wilson †† showed that the transformation is not complete if the period of alternation is less than  $\frac{1}{16}$  second. None of the investigators attempt to explain how this film is produced and maintained. Norden §§, however, gives the following explanation:—When sulphuric acid is electrolysed with an aluminium anode the secondary oxygen produced acts on the anode to form  $Al(OH)_3$ , which

\* *Zeit. für Elektrochemie*, vi. pp. 159, 188 (1899–1900).

† Phil. Mag. [5] xxii. p. 213 (1886).

‡ Wied. *Ann.* xix. p. 625 (1883).

§ Wied. *Ann.* xxxii. p. 116 (1887); xxxiv. p. 751 (1888).

|| *Zeit. für Elektrochemie*, iii. p. 470 (1896–97).

¶ *Compt. Rend.* cxxiv. p. 1443 (1897).

\*\* Wied. *Ann.* lxii. p. 323 (1897).

†† *Bleibblätter*, xxiii. pp. 108, 502, 564, 650; *Elektrotechn. Zeits.* xxi. p. 913.

‡‡ Electrical Review, 1898, p. 371; Proc. Roy. Soc. vol. lxiii. p. 329 (1898).

§§ *Loc. cit.*



is slowly dissolved by the sulphuric acid or by the aluminium sulphate already in solution, and thus the film is continually renewed on one side and dissolved on the other. If hydrochloric acid be used as electrolyte, the free chlorine acts on the aluminium and forms a soluble salt  $\text{AlCl}_3$ , and not a difficultly soluble oxide.—This explanation is hardly sufficient, for no reasons are given for the formation of secondary oxygen; and, further, aluminium sulphate is a fairly soluble salt. Hence a full explanation is still wanting.

#### Experimental Results.

Experiments were made, in the first instance, to ascertain in what way the addition of certain salts to the electrolyte affected the aluminium anode. For this purpose the 12 volt storage-battery of the laboratory was used, and in the circuit were a 3 ohm (approximate) resistance, an ammeter which could be read to 0.01 ampere and up to 3.0 amperes, and the electrolytic cell, all in series; a voltmeter reading to 0.05 volt and up to 15.0 volts was also in parallel circuit with the cell. The cell consisted of a beaker containing a 1/1 molar solution of sulphuric acid and the two electrodes, the one of sheet-aluminium, and the other a spiral of thick platinum wire. The procedure was as follows:—The circuit was closed, with the acid alone as electrolyte, and the readings of the voltmeter and ammeter noted as soon as they became constant. To the acid were added successive small quantities of a solution of the salt under investigation; and, after closing the circuit, readings were noted every few minutes until they again became constant. It was found necessary to use a fresh piece of aluminium each time, as, through the continued action of the weak current, the film on the anode became so thick and resisting that addition of even large quantities of potassium chloride had no influence on the current, although a small quantity only was required when a fresh surface was taken. It was therefore necessary to have the surface in as uniform a condition as possible in order that the experiments should be comparable, and this was most easily ensured by using a fresh surface each time.

*Effect of Chloride and of Bromide.*—The results are given in the following tables.

In the case of ammonium alum solution (Table I.) the effect of potassium bromide was also determined, and after addition of 0.3 c.c. of a 4 molar KBr solution, the current passed freely, though it did not increase so rapidly as after addition of chloride.

TABLE I.

Solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1$  molar.  
 „  $\text{KCl} = 3.9$  molar (saturated).

Voltmeter in open circuit.	Electrolyte.	Voltmeter in closed circuit.	Current in Amperes.
11.7 volt.	25 c.c. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	11.6	0.01
	„ +0.19 c.c. KCl.	11.6	0.02
	„ +0.25 c.c. KCl.	11.6	0.02
	„ +0.33 c.c. KCl.	11.6	0.03
		falling rapidly to 7.1	rising to 1.50
11.7 volt.	25 c.c. saturated ammonium alum solution.....	11.6	<0.01
	„ „ +0.27 c.c. KCl.	9.4	0.76

The experiments were then repeated with more dilute solutions of chloride and bromide.

TABLE II.

Solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1$  molar.  
 „  $\text{KCl} = 0.39$  molar.

Voltmeter in open circuit.	Electrolyte.	Voltmeter in closed circuit.	Current in Amperes.
11.7 volt.	25 c.c. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	11.65	<0.01
	„ +0.97 c.c. KCl.	11.65	0.01
	„ +2.0 c.c. KCl... (fresh surface)...	falling to 7.0	rising to 0.50
	„ „ „	falling rapidly.	rising to 0.80
11.7 volt.	25 c.c. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	11.65	<0.01
	„ +1.0 c.c. KCl...	11.60	0.025 (rising)
	„ +1.2 c.c. KCl...	11.60	0.02 (rising)
	„ +1.4 c.c. KCl...	11.60	0.02 (rising)
	„ +1.6 c.c. KCl...	.....	1.0

In the second of these experiments the currents rose at once to 1.0 ampere after addition of 1.6 c.c. KCl solution, but with smaller concentrations of chloride the current was rather variable, as if the resistance of the film was continually changing. In the case of bromide the current did not increase until 5.0 c.c. of a 0.4 molar KBr solution had been added. It then rose steadily to 0.5 ampere, but the increase was not so rapid as with chloride.

Similar experiments were made with other salts, and the results may be very briefly described.

*Nitrate.*—A 2·6 molar solution of potassium nitrate was used. After addition of 3·0 c.c. of the solution to 25 c.c. of acid, the current at once rose steadily; considerable irregularity was shown after addition of 2·0 c.c. of the nitrate solution.

*Acetate.*—Addition of sodium acetate to sulphuric acid had no effect. In order to attain a considerable concentration of acetions, a saturated solution of sodium sulphate was then used instead of sulphuric acid, but this made no difference.

*Thiocyanate.*—A 2·0 molar solution of potassium thiocyanate was used. Addition of 2·0 to 3·0 c.c. of the solution was found necessary to enable the current to pass readily.

*Chlorate.*—Addition of potassium chlorate was also found to enable the current to pass readily.

As the presence of aluminium salt might, conceivably, influence the results, several of the above experiments were repeated after 1·0 c.c. of 0·5 molar aluminium sulphate solution had been added to the acid, but no differences were found.

These experiments show that the presence of certain ions, even in small concentration, enables a large current to pass through the cell; and it seemed to us probable that the reason is that the film of aluminium hydroxide with which the anode is covered is permeable to certain ions, but impermeable to others\*. If this is so, any anion which can readily pass through the film will enable a current to pass, whilst anions which cannot readily pass through will not enable it to do so. The anomalous behaviour in sulphuric acid would then be due to the impermeability of the film to  $\text{SO}_4''$  ions, and also to  $\text{Al}^{\cdots}$  ions. This explanation is also in accord with the fact that reversal of the current immediately causes a current to pass through the cell, this being due to the permeability of the film to H ions, for it is difficult to suppose that reversal of the current immediately removes the film and subsequent reversal immediately restores it.

We next made a series of experiments to determine the relative rates of diffusion of these ions through a film of aluminium hydroxide. The method adopted is one devised by Walden† and consists in forming a film of gelatine containing ammonium chromate over one end of a glass tube, exposing it to daylight, and then washing out all soluble

\* Cf. Ostwald, *Zeit. f. Phys. Chem.* vi. p. 71 (1890).

† *Zeit. f. Physik Chem.* x. p. 699 (1892).

substances. The tube is then placed in a solution of aluminium salt, and ammonia solution is put inside the tube. In this way a film of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  is formed where the two solutions meet, *i.e.*, in the interior of the gelatine. A solution of the salt under examination is then added to the ammonia solution in the inner tube, and from time to time the outer solution is tested for the salt. From the fact that a film of aluminium hydroxide can be formed in this way, one may conclude that it is impermeable to  $\text{Al}^{\cdots}$  ions, and to  $\text{OH}'$  ions, as otherwise diffusion would continue until one or other of the salts was completely removed.

Having set up a large number of cells we found that KCl, KBr,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ , and KCNS all diffuse through rapidly, though not equally so;  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  diffuses slowly, and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  only to a very slight extent. To confirm this result, more cells were set up, and mixtures of KCl and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KBr and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , were added to the ammonia solution, so that the rates of diffusion through the same film could be observed. The same results were obtained.

It now seemed very probable that the abnormal behaviour of the aluminium anode in sulphuric acid was due to this impermeability. According to Ditte\*, the surface of aluminium is covered with a thin film of hydroxide which preserves it from the further action of the air. If, therefore, a piece of aluminium be made the anode in dilute sulphuric acid, the  $\text{SO}_4''$  ions are unable to pass from the solution through the film to the anode, and similarly  $\text{Al}^{\cdots}$  ions are unable to pass from the anode into the solution. Hence there are no ions to carry the electricity through the film, and no current can pass. A very slight current does pass, and this may be due to  $\text{Al}^{\cdots}$  ions being formed at the anode, H· ions of the water passing at the same time through the film and thus leaving  $\text{OH}'$  ions which form  $\text{Al}(\text{OH})_3$  with the  $\text{Al}^{\cdots}$  ions just formed. This aluminium hydroxide replaces that which may be removed by solution in the acid, and in this way the continuity of the film is maintained.

If  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ , or  $\text{NO}_3'$  ions are present, they can migrate through the film, thus carrying electricity to the anode where they unite with  $\text{Al}^{\cdots}$  and form neutral salts; and this formation of salt behind the film will break it loose, and so enable the current to pass easily. In this way the results obtained admit of an easy and rational explanation.

If this explanation is correct, it should be possible to

\* *Compt. Rend.* cxxvii. p. 919 (1898).



reproduce the peculiarities of the aluminium electrode with a platinum electrode and a film of aluminium hydroxide. There are various ways in which this might be done, but for practical reasons the following was adopted. The cell consisted of two large pieces of platinum foil as electrodes, an inner porous cell containing ammonia solution (1 molar) and an outer glass beaker containing aluminium sulphate solution ( $\frac{1}{8}$  molar). In this way a film of aluminium hydroxide was deposited in the wall of the porous cell.

If the aluminium sulphate solution contained the anode, no current should pass, since  $Al^{+++}$  ions cannot migrate through the film to the cathode, nor  $OH'$  ions to the anode. Addition of  $SO_4''$  ions to the ammonia should have no effect on the current, but addition of  $Cl'$  ions should cause a current to pass. Reversal of the poles, also, should cause a current to pass, for  $NH_4'$  ions can readily pass through the film. With such a cell, and with the 12-volt storage-battery and the same arrangement of apparatus as already described, the following results were obtained :—

Aluminium sulphate solution contained :	Time from closing circuit (minutes).	Voltmeter.	Ammeter.
Anode.	0	11.6	0.20
	60	12.0	0.07
	1140	12.0	0.03
Cathode.	immediately.	11.2	0.20
	45	10.4	0.41
Anode.	10	11.7	0.10
	180	11.95	0.03
Cathode.	1.5	10.8	0.43
Anode. Anode.	6	11.7 (50 volt current used.)	0.13
	immediately.		0.22
	4		0.07
	20		0.04
Cathode.	immediately.	(50 volts.)	0.83 (42ohms in circuit.)

The small current which passes is due to the low conductivity of ammonia solution ; so a similar experiment was made with a solution of sodium carbonate in the porous cell, as sodium hydroxide might act on the film. The only difference found was that the maximum current was much greater.

Aluminium sulphate solution contained :	Time from closing circuit (minutes).	Voltmeter.	Ammeter.
Anode.	0	11.3	0.22
	13	11.8	0.07
	65	11.95	0.04
Cathode.	immediately.	10.3	0.5
	3	9.6	0.8
	4	9.1	1.0
Anode.	9	11.8	0.09
	19	11.9	0.06

In the next experiment also sodium carbonate solution was used, and after the current had fallen to 0.07 ampere, part of the sodium carbonate solution was replaced by a saturated solution of potassium chloride. The current increased steadily, after 60 minutes it was 0.35 ampere. On reversal, the current rose immediately to over 2 amperes.

In a similar experiment, after the current had fallen to 0.08 ampere, half of the sodium carbonate solution was removed, and a saturated solution of potassium sulphate added ; even after 60 minutes there was no change in the current. Ammonia was also used in the inner cell, and half of it replaced by saturated solution of potassium sulphate after the current had decreased to 0.04 ampere. After 60 minutes the current was 0.05 ampere, and after 20 hours it was constant at 0.10 ampere. On reversal it immediately rose to over 2 amperes.

An experiment was also made with solutions of sodium carbonate and aluminium chloride. In this case, after the current had fallen to 0.05 ampere, the poles were reversed and the current increased rapidly (to 0.6 ampere in 1.5 minute) ; but on again reversing, it quickly diminished to its former value.

There is still another way in which the explanation might be tested—by direct measurement of the resistance which the film offers to the passage of different ions. Suppose that solutions of the four salts  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KCl$ , be prepared so that they have the same conductivity at say  $25^\circ C.$ , and that now the two electrodes be separated by a film of  $Al(OH)_3$ ; then the resistances depend upon the rapidity with which the ions can pass through the film, and the four solutions will, in this case, have different conductivities. The differences should, moreover, be of quite a high order.

For in the case of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , neither ion would pass through the film, and the resistance measured should be high; in the case of  $\text{AlCl}_3$ , and of  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , only one ion could pass through, and the resistances should be of the same order, though much smaller than in the first case. The presence of the film should not make much difference to the resistance of the KCl solution, since both ions can pass through; this solution should, therefore, have the smallest resistance.

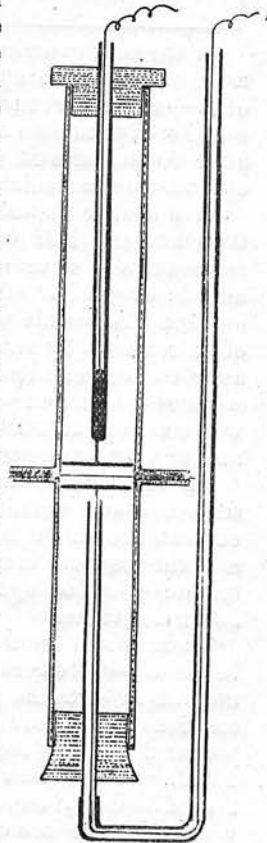
The apparatus which we used consisted of two glass tubes with flanges ground to fit one another. Between the two tubes was placed a piece of filter-paper which had been soaked in a dilute gelatine solution. The flanges were pressed together while the gelatine was hot, so that a close and water-tight junction was made. Dilute solution of aluminium sulphate was poured into one tube which was closed with a rubber stopper provided with an overflow tube; the apparatus was then reversed and a dilute solution of ammonia was poured into the other tube. In this way a film of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  was formed in the gelatinized paper, and after a few hours the whole was carefully washed out with distilled water. One tube was then filled with the solution to be examined, the corresponding electrode adjusted to a definite mark—an overflow tube preventing rupture of the film; the apparatus was then reversed and the other tube filled with the same solution, and the electrode inserted. The whole was placed in a thermostat at  $25^\circ\text{C}$ . and measurements of the resistance made. They were as follows :—

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	289 ohms
$\text{AlCl}_3$	259 ohms
KCl	248 ohms.

These differences are very small, especially as we found the error of adjustment of the electrodes to be considerable.

It is doubtful if it is practicable to determine these differences

Fig. 1.



with an alternating current. There can be no migration of the ions (with a high frequency and small current), and therefore a very small amount of certain salts in the film is sufficient to enable a current to pass; and will, in fact, largely determine the conductivity. Now the formation of the film by the interaction of the two salts necessarily produces such a salt in the film; and this, no doubt, is very difficult to remove completely by mere washing\*.

We propose therefore to repeat the experiments with a more suitable arrangement of electrodes, and with special preparation of the film. We also hope to make measurements of the resistances using continuous currents.

The explanation of the peculiarities of aluminium when used as an anode in solutions of sulphates, which has thus been suggested, may be applied to the phenomena observed in the reaction between aluminium and dilute acids. But it seemed desirable to determine by experiment whether the presence of those ions which have so marked an influence on the anode has a similar influence on the rate of solution of aluminium in sulphuric acid. Accordingly, the following rough determinations were made of the rate of evolution of hydrogen from the acid, both alone, and with addition of certain ions.

Preliminary trial showed that at temperatures of  $80^\circ\text{C}$ . to  $85^\circ\text{C}$ ., and with a 2-molar solution of sulphuric acid, the reaction proceeded at a rate which could be conveniently measured. A thermostat was adjusted to  $85^\circ\text{C}$ ., and all the experiments were made at this temperature. Small flasks of about 80 c.c. capacity, and pieces of sheet aluminium of uniform size and weight (25 mm. square, 0.45 gm.) were used. Each flask contained one piece of the metal and 60 c.c. of a 2-molar sulphuric acid solution, and in addition a known quantity of a concentrated solution of the salt under investigation. The gas evolved was collected in a burette. The salts employed were KCl, KBr,  $\text{KNO}_3$ , and KCNS. The results are summarized below.

*Chloride.*—Four experiments were made to determine the effect of chloride, a 3.9 molar solution of potassium chloride

\* With a direct current this salt is removed from the film by the action of the current. This is probably the reason why, in the series of experiments last described, the current *at first* is so long (20 hours) in reaching a minimum, although afterwards it reaches the same minimum in much less time (about the same time that had elapsed between the two previous commutations).



being used. The intervals of time required for the evolution of 50 c.c. of hydrogen were

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| (1) 60 c.c. acid.              | 180 minutes, diminishing to 150 minutes. |
| (2) 60 c.c. acid + 1 c.c. KCl. | 70 minutes, diminishing to 50 minutes.   |
| (3) 60 c.c. acid + 2 c.c. KCl. | 2 minutes.                               |
| (4) 60 c.c. acid + 4 c.c. KCl. | 2.5 minutes, diminishing to 1.7 minute.  |

These figures show that chloride has a very decided influence on the velocity of the reaction, but it does not seem to play the part of a simple catalysator. One noticeable feature is that when 2 c.c. of the solution have been added, its maximum effect has been almost reached.

The action may be explained as follows—when a piece of aluminium is put into dilute sulphuric acid, it is covered with a film of hydroxide; this film, being impermeable to  $\text{SO}_4^{--}$  ions, is impermeable to  $\text{H}^+$  ions also, for the one ion cannot go anywhere without the other. Thus there is no action between the metal and the acid. The aluminium, however, acts slowly on the water in the film, forming hydrogen and aluminium hydroxide, which maintains the continuity of the film. In this way a slow continuous action takes place. If potassium chloride be added to the acid,  $\text{H}^+$  ions can permeate the membrane, for the  $\text{Cl}^-$  ions can go with them, and the metal thus comes in contact with  $\text{H}^+$  ions. This action breaks up the film and so admits the sulphuric acid to the surface of the metal.

If the concentration of  $\text{Cl}^-$  ions is too small to cause violent action and so destroy the film, they will still have an accelerating influence, but the maximum effect will not be attained.

*Bromide.*—Addition of bromide appears to have very little influence on the velocity of reaction. Four experiments were made, a 4-molar solution of potassium bromide being used. The times of evolution of 50 c.c. of hydrogen were

- |  |              |
|--|--------------|
| (1) 60 c.c. acid                       | 150 minutes. |
| (2) 60 c.c. acid + 2 c.c. KBr.         | 160 "        |
| (3) 60 c.c. acid + 4 c.c. KBr.         | 155 "        |
| (4) 60 c.c. acid (no. 1) + 1 c.c. KBr. | 140 "        |

The fourth experiment was made with the aluminium and acid already used in experiment (1), in order to remove uncertainty as to the uniformity of the surface. Hence the influence of bromide is very slight and the experiments are not sufficient to show whether it accelerates or retards the reaction.

*Nitrate and Thiocyanate.*—These salts were found to have an accelerating effect. With nitrate the reaction was somewhat irregular, and the gas evolved was found to contain nitric oxide. In the case of thiocyanate, hydrogen sulphide was produced in considerable quantity. The results, consequently, are of no value.

Finally, two experiments were made, with acetic acid, and with a mixture of acetic acid and potassium chloride; for according to the theory, presence of chloride should have an accelerating effect. The acetic acid solution was that of maximum conductivity, and the potassium chloride solution was 3.9 molar. The action was very slow and the curves obtained were irregular. In 30 hours 18 c.c. of hydrogen were evolved when acetic acid alone was used, and in the same time 22 c.c. of hydrogen with a mixture of 2 c.c. KCl and 60 c.c. of acetic acid.

These experiments must be regarded as rough preliminary observations, and we wish to return to the subject at a later date.

#### Summary.

1. The influence of chloride, bromide, nitrate, acetate, chlorate, and thiocyanate, in varying concentration, on an aluminium anode in sulphuric acid was investigated.
2. A theory to explain the results was brought forward and tested experimentally.
3. The essential peculiarities of an aluminium anode were reproduced by means of a platinum anode and a film of aluminium hydroxide.
4. Some measurements were made to determine the influence of chloride and of bromide, on the reaction between aluminium and sulphuric acid.

Chemical Laboratory,  
University of Edinburgh.  
October 1902.

NOTES ON OZONE. ESTIMATION, SOLUBILITY, AND  
INTERACTION WITH HYDROGEN PEROXIDE.

BY

JOHN KENNETH HAROLD INGLIS, M.A., B.Sc,  
1851 EXHIBITION SCHOLAR.

---

From the Transactions of the Chemical Society, 1903. Vol. 83





## XCVIII.—Notes on Ozone. Estimation, Solubility, and Interaction with Hydrogen Peroxide.

By JOHN KENNETH HAROLD INGLIS, M.A., B.Sc., 1851 Exhibition Scholar.

THE experiments of Ladenburg (*Ber.*, 1901, 34, 1184) have shown that ozone can be accurately estimated by means of its action on potassium iodide in *neutral* solution, the solution being acidified *after* the action is complete. In this case, a molecule of iodine is formed for each molecule of ozone present. If, however, the ozone acts on an acidified solution of potassium iodide, the amount of iodine set free is greater than would correspond with this ratio; for in this case if the iodide is very dilute three atoms of iodine are formed for each molecule of ozone. Now it has been shown that ozone forms some complex when dissolved in acids (*Zeit. physikal. Chem.*, 1903, 43, 229), and it was thought that the nature of this complex could be determined by a study of the solubility of ozone in water and acids. The object of these experiments was (1) to find a reliable method for the estimation of ozone in acid solution and (2) to study the solubility of ozone in water and acids. At the suggestion of Sir W. Ramsay, some further experiments were made regarding the action of ozone on hydrogen peroxide.

I. *Estimation of Ozone in Acid Solution.*

When these experiments were begun, no data for the estimation of ozone in acid solution had been published. But in a recent paper Ladenburg (*Ber.*, 1903, 36, 115) has shown that ozone can be estimated in acid solution by means of its action on sodium hydrogen sulphite and on arsenious acid. The results obtained by Ladenburg show, however, considerable variation, so that further work on the subject seemed desirable.

Since the extra amount of iodine formed in acid solution was probably due to the hydriodic acid being too easily oxidised by the ozone, it seemed likely that a less easily oxidisable substance, such as hydrobromic acid, would give more regular results. As it was possible that the action of ozone gas on hydrobromic acid would not be the same as that of an acid solution of the gas, Ladenburg's method could not be directly employed. Hence, in order to ascertain the amount of ozone taken the following procedure was adopted. A solution of ozone in water was prepared and equal volumes (50 c.c.) were added to 10 c.c. of (1) water, (2) an acid. To No. 1, potassium iodide was added, followed by a small quantity of acid; to No. 2, potassium bromide, and then, after a short time, potassium iodide. The iodine liberated was then titrated with  $N/100$  sodium thiosulphate, and in this way the same amount of ozone was estimated by means of Ladenburg's method and by means of potassium bromide in acid solution. The water and acid used in these experiments were first of all treated with ozone to destroy any oxidisable matter, and then boiled to drive off the remaining ozone. Usually, five estimations were carried out together, the first and last according to Ladenburg's method and the remaining ones by the bromide method. Table I (p. 1012) shows the number of c.c. of thiosulphate required in each case.

A solution of ozone in  $N$ - $\text{HNO}_3$  gave the following figures:

- (a) Estimation with iodide (in acid solution), 8.75 c.c. and 8.70 c.c.
- (b) Estimation with bromide, 6.30 c.c., 6.40 c.c., 6.45 c.c.

These figures show that the iodide method gives a high result with an acid solution of ozone, and also that the estimation by means of bromide does not give very concordant results; but although every precaution was taken in order to increase the accuracy a closer agreement could not be obtained. Now, the differences between the iodide titres of Table I are not much less than those between the other three titres, and they are all probably due to experimental error, which is unavoidably high owing to the method which has to be adopted. Hence, the conclusion may be drawn that ozone in acid solution acts on potassium bromide according to the equation  $\text{O}_3 + 2\text{HBr} = \text{Br}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .



TABLE I.

Potassium iodide. neutral.	Potassium bromide in acid solution.				Potassium iodide neutral.
	Acid.	1.	2.	3.	
10.50	<i>N</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.13	9.87	9.58	10.50
9.00	<i>N</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.65	8.80	8.65	9.00
11.95	<i>N</i> -HNO <sub>3</sub>	12.05	12.30	12.07	12.55
13.10	<i>N</i> -HNO <sub>3</sub>	13.40	12.80	13.10	13.55
13.00	<i>N</i> -HNO <sub>3</sub>	12.05	12.05	—	12.85
12.85	<i>N</i> -HNO <sub>3</sub>	12.30	11.80	11.50	12.00
12.65	<i>N</i> -HNO <sub>3</sub>	12.40	12.20	12.15	12.15

## II. Solubility of Ozone.

In some experiments carried out by Schöne (*Ber.*, 1873, 6, 1224), it was shown that when ozonised oxygen was passed through distilled water a true equilibrium was not reached since, although the concentration of the dissolved ozone remained constant, the gas did not pass through the solution unchanged, one-fourth of the ozone being decomposed into oxygen. Schöne applied this result to correct Carius' determination of the solubility, not realising that in such a case there can be no question of a solubility, since the apparent solubility would depend on the rate of passage of the gas. It seemed advisable, therefore, to repeat Schöne's experiments in order to decide whether the solubility could be used to ascertain what complex is formed by the ozone in acid solution.

The method employed was as follows: pure dry oxygen, prepared from potassium permanganate, was passed through an ozoniser and thence through (1) a bulb fitted with two taps and having a capacity of 80 c.c.; (2) a gas-washer containing distilled water; (3) a phosphorus pentoxide tube; (4) a second bulb similar to (1). The gas-washer contained a spiral through which the ozone was bubbled;

this arrangement ensuring good stirring and thorough contact of the gas with the solution. The ozone was passed through the apparatus until the concentration of the ozone in the gas-washer was constant. The taps on the two bulbs were then closed, the apparatus disconnected (the different parts were connected by ground glass joints), and the contents of the two bulbs were then analysed by aspiration into neutral potassium iodide, &c., as in Ladenburg's method. If no decomposition had taken place during the passage of the ozone through the solution, the contents of the two bulbs should give identical results on analysis. In order to be certain that any differences found were caused by the action of the water and not by that of the connecting tubes or the phosphorus pentoxide, similar experiments were made in which the gas-washer was omitted. The results are given in Table II.

TABLE II.

	Gas-washer used.				Gas-washer omitted.	
	10.5	12.7	11.4	11.8	8.67	6.00
Percentage of ozone in first bulb ...						
Percentage of ozone in second bulb...	9.9	12.1	10.5	10.1	8.29	5.84

The above results confirm Schöne's experiments and indicate that ozone, when passed through water, is partly decomposed. Hence there can be no question of the solubility of ozone in water, and it is therefore impossible to study the molecular state of dissolved ozone by means of its solubility relationships.

### III. Interaction of Ozone and Hydrogen Peroxide.

Ever since the time of Schönbein (see Dammer, *Handbuch der anorg. Chem.*, Vol. I, p. 434) it has been believed that ozone and hydrogen peroxide mutually destroy one another. Now the odour of ozone is not destroyed by passing it through hydrogen peroxide, and it has been stated recently (*Ber.*, 1902, 35, 2905) that the substances have no action on one another. Sir W. Ramsay suggested to me that the action might possibly be a slow one, and that by mixing solutions of the two substances the rate of their reaction might be determined. A solution of ozone in water was therefore prepared, and equal portions (50 c.c.) were placed in a series of flasks. Each of these was treated with 5 c.c. of a dilute hydrogen peroxide solution (5 c.c. = 14.2 c.c. of  $N/50\text{-KMnO}_4$ ), and then, after different intervals of time, dilute sulphuric acid was added and the amount of unchanged peroxide was estimated by means of permanganate solution, which has no action on ozone.



TABLE III.

Time .....	5 minutes.	20 minutes.	36 minutes.	50 minutes.
Permanganate used .....	11.2 c.c.	12.2 c.c.	12.6 c.c.	12.65 c.c.

These figures would seem to indicate that the amount of peroxide decomposed diminishes as the time increases, but the true explanation is as follows. Although ozone has no action on permanganate, it oxidises a manganous salt to the dioxide, and this dioxide is easily reduced by hydrogen peroxide. Now the permanganate used was so pure that it had no action on pure hydrogen peroxide until a small quantity of manganous sulphate was added (*Zeit. Elektrochem.*, 1903, 9, 226). Hence, during the titration, the manganous salt would act catalytically on the ozone and hydrogen peroxide and so diminish the number of c.c. of permanganate required, and as some of the ozone would undoubtedly slowly escape, the catalytic action, and therefore the apparent amount of decomposition of the peroxide, would diminish as the time increased. As a confirmation of this explanation, it was found that if manganous sulphate was added at once to the mixture of ozone and peroxide and the titration carried out after the lapse of a few minutes, the number of c.c. of permanganate used (10.5 c.c.) was still less than had been the case in the previous experiment.

Another method had therefore to be devised to show that the reaction really took place without a catalytic agent. A current of ozone (free from nitrogen and oxides of nitrogen) was passed through a solution of hydrogen peroxide and the amount of unchanged peroxide was estimated, as before, after definite intervals of time. The concentration of the peroxide chosen was so great that the greatest possible concentration of ozone would not be nearly sufficient to destroy the peroxide originally taken, so that the catalytic effect during titration would necessitate only a small correction. In this way, it was found that the titre of the peroxide diminished from 14.8 to 1.6 in 205 minutes, whereas a similar current of oxygen merely caused this value to diminish from 24.0 to 23.6 in 410 minutes. This result shows that the original experimenters were correct, and that ozone does act slowly on hydrogen peroxide.

In conclusion, I wish to express my thanks to Sir W. Ramsay for the kind interest he has taken in the above experiments and for the advice and help he has given me.

UNIVERSITY COLLEGE,  
LONDON, W.C.

REPRINT FROM THE

PROCEEDINGS

OF THE

ROYAL SOCIETY OF EDINBURGH.

SESSION 1901-1902.

---

---

VOL. XXIV.—PART II.

---

---

The Action of Silver Salts on Solutions of  
Ammonium Persulphate.

By Hugh Marshall, D.Sc., and J. K. H. Inglis,  
M.A., B.Sc.

EDINBURGH :

PUBLISHED BY ROBERT GRANT & SON, 107 PRINCES STREET, AND  
WILLIAMS & NORGATE, 14 HENRIETTA STREET, COVENT GARDEN, LONDON.

MDCCCII.

*Price Sixpence.*



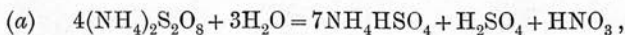


The Action of Silver Salts on Solutions of Ammonium Persulphate. By Hugh Marshall, D.Sc., and J. K. H. Inglis, M.A., B.Sc.

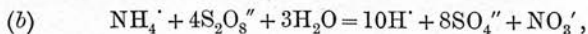
(Read February 17, 1902.)

In a paper already communicated to the Society by one of us\* attention was drawn to the fact that, in presence of a soluble silver salt, ammonium persulphate is decomposed with formation of nitric acid as well as sulphuric acid. The action had at that time been studied only in a roughly quantitative way, and it was therefore thought that a more exact study of the velocity of the reaction, and of the influence exerted by other salts present in solution, might prove of interest, and also throw light on the course which the reaction follows.

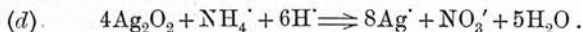
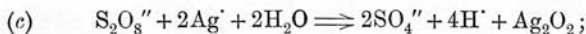
As stated in the paper already referred to, the reaction appears to be expressible by the equation—



but it was found that the rate of change corresponded approximately to that of a monomolecular reaction, indicating that the reaction takes place in several stages, one of which being much slower than the others, determines the velocity. If the above equation is written in the form—



it is evident that the reaction could not be monomolecular. But if the intermediate formation of silver peroxide is assumed (and there are good grounds for the assumption), the reaction is divisible into the two stages represented by the following equations—



Neither of these is actually monomolecular. But we may consider the concentrations of the  $\text{Ag}'$  and the  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  as being constant, if the concentration of the total silver is small compared with the

\* Marshall, *Proceedings*, vol. xxiii. p. 163.

concentration of persulphate; for the silver will then be divided in a practically constant ratio between the two phases  $\text{Ag}'$  and  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . Making this assumption, equation (c) becomes in effect monomolecular, for, if the reaction is irreversible, it is necessary to consider only the members on the left of the equation. The case is quite different with equation (d), for the concentrations both of  $\text{H}'$  and of  $\text{NH}_4'$  vary, that of the former starting from zero and increasing rapidly, while that of the latter diminishes.

Preliminary experiments showed that, as was to be expected, change of temperature has a very marked effect on the rate of change; at  $50^\circ$  the velocity is about eight times greater than it is at  $25^\circ$ . Also, the rate increases nearly, but not quite, proportionally, with increase of concentration of silver. As a result of the preliminary experiments, it was found most convenient to study the reaction in solutions which were 0.5 normal as regards ammonium persulphate and 0.0005 normal as regards silver; the solutions were kept in closed flasks placed in a thermostat at  $25^\circ$ . The choice of salts whose influence on the action could be studied is rather a limited one, halides being, of course, entirely excluded on account of the precipitation of insoluble silver salts.

Six solutions were prepared as indicated in the following table, the quantities stated being dissolved, in each case, in one litre of solution.

- I.  $\frac{1}{4}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{20000}\text{AgNO}_3$
- II.  $\frac{1}{4}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{20000}\text{AgNO}_3 + \frac{1}{2}\text{NaNO}_3$
- III.  $\frac{1}{4}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{20000}\text{AgNO}_3 + \frac{1}{4}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- IV.  $\frac{1}{4}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{20000}\text{AgNO}_3 + \frac{1}{2}\text{NH}_2\text{NO}_3$
- V.  $\frac{1}{4}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{20000}\text{AgNO}_3 + \frac{1}{2}\text{HNO}_3$
- VI.  $\frac{1}{4}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{20000}\text{AgNO}_3 + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{SO}_4$

The course of the reaction was followed by removing, at intervals of twenty-four hours, 5 c.c. of each solution and titrating with  $\text{N}/5$  alkali, using methyl orange as indicator. In presence of silver the indicator is rapidly bleached by the residual persulphate, but the difficulty was overcome by the addition of a drop of sodium chloride solution, which precipitated the silver. In the case of solutions V. and VI. the initial acid concentration was determined



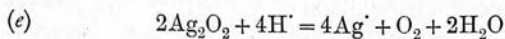
in a similar manner and taken into account in determining the rate of increase. The figures obtained are given in the following table; in the case of solutions V. and VI., A indicates the initial figure.

*Acidity, in c.c. of N/5 alkali required to neutralise 5 c.c. of the solution.*

Time in days.	Sol. I.	Sol. II.	Sol. III.	Sol. IV.	Sol. V.	Sol. VI.
0	...	...	...	...	A	A
1	2·63	2·09	2·21	2·20	A + 2·74	A + 2·66
2	4·86	3·98	4·01	4·11	4·90	4·79
3	6·61	5·58	5·68	5·77	6·71	6·77
4	8·24	6·89	7·19	7·17	8·38	8·30
5	9·54	8·18	8·40	8·42	9·63	9·37
6	10·56	9·25	9·29	9·46	10·60	10·34
7	11·43	10·14	10·22	10·40	11·37	11·29
8	12·11	10·94	11·10	11·21	12·05	12·03
9	12·65	11·53	11·67	11·80	12·53	12·53
10	13·17	12·10	12·23	12·33	12·90	12·94
∞	15·34	15·34	15·32	15·31	14·56	14·82

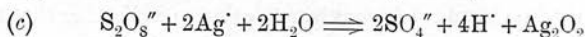
These figures show that the addition of a neutral salt simply retards the action somewhat, but the end point is the same as with persulphate alone. In solutions III. and IV. the  $\text{NH}_4^+$  concentration is doubled, or nearly so, and yet the velocity is not increased; hence equation *b* cannot determine the reaction-velocity. This must therefore be determined by equation *a*, that is, by the action of  $\text{Ag}^+$  on  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , as already deduced on other grounds. The retardation caused by the addition of the various salts would thus be explained, for such an addition would tend to diminish the concentration of the persulphate ions.

The effect of acids, as shown in V. and VI., is specially noteworthy. At first it would appear that the action is accelerated; but the end point is not the same as in the other case, indicating the simultaneous occurrence of some other action which results in the production of less acid. The equation



would represent such an action, and it is evident that in this case an increase of acid concentration would tend to accelerate the change.

Regarding the action as determined by the equation



the expression for the reaction velocity is

$$-\frac{dc}{dt} = K_1 C,$$

where  $C$  denotes the concentration of persulphate ions, the concentration of the silver ions being taken as constant. As the solutions to begin with were only semi-normal as regards ammonium persulphate, the concentration of the persulphate ions may be assumed, with a fair degree of accuracy, to be that of the undecomposed persulphate.

Integration of the above equation gives

$$\log_e \frac{C_o}{C_t} = K_1 t;$$

or, changing to common logarithms (which gives a new constant  $K$ ),

$$\frac{1}{t} \log_{10} \frac{C_o}{C_t} = K;$$

where  $C$  is the initial persulphate concentration, and  $C_t$  is the concentration after a time  $t$ .

If  $x$  is the increase of acid concentration in the time  $t$ , and  $a$  is the increase in infinite time, then

$$\frac{C_o}{C_t} = \frac{a}{a-x}.$$

Hence

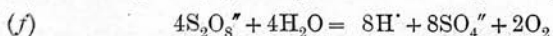
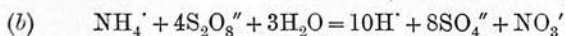
$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K.$$

*Values of  $K$  for the different solutions.*

Time in Days.	Sol. I.	Sol. II.	Sol. III.	Sol. IV.	Sol. V.	Sol. VI.
1	·082	·064	·068	·067	·090	·086
2	·083	·065	·066	·068	·089	·071 (?)
3	·081	·065	·067	·068	·098	·088
4	·084	·065	·069	·069	·093	·088
5	·085	·066	·069	·069	·094	·087
6	·084	·067	·068	·070	·094	·087
7	·085	·067	·068	·071	·094	·089
8	·085	·068	·070	·071	·095	·091
9	·084	·067	·069	·071	·095	·090
10	·085	·068	·070	·071	·094	·090

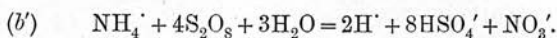


At first sight these results appear very satisfactory, the nearly constant values obtained for any single solution indicating that the reaction was really monomolecular, while the different values for different solutions showed the effect of the various substances added. When the results are examined critically, however, especially those from the two acid solutions V. and VI., difficulties are encountered. In the two cases mentioned the end points are different from the remaining ones and from one another. The discrepancy is greater with nitric acid than with sulphuric acid, as would be expected from the greater ionisation of the former. Though the discrepancies are not very great, they indicate a considerable amount of action other than that resulting in the formation of nitric acid. Examination of the two equations



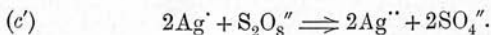
shows that the second action produces only one-fifth less acid than the first. Assuming that in solution I. the ultimate acidity (15·34) was wholly produced by the first action, the acidity which would have been produced by the second action alone would have been 3·07 less than this. In solution V. therefore it may be assumed that one-fourth of the total persulphate had decomposed without producing nitric acid; in the case of the sulphuric acid solution VI., the proportion would be about one-sixth of the total. The higher rate of increase in the acidity in solutions V. and VI. would therefore seem to be due, not to an acceleration of the action producing silver peroxide, but to the superposition of another action (apparently negligible in the other cases) similar to that which takes place in solutions of persulphate free from silver. It might have been expected that the acid gradually produced in, say, solution I. would result in bringing about the second of the above actions; but, if the effect in that case had been appreciable, it is to be presumed that in solutions II., III. and IV., to which neutral salts had been added (and in which, therefore, the concentration of the hydrogen ions would be diminished), the effect would have been less marked, with the result that the final acidities in these cases would have been higher; but this is not the case. Even in solution I. the concentration of hydrogen

ions would probably not be very considerable until the greater portion of the persulphate had been decomposed, owing to the considerable quantity of neutral salt present; so that the former equation (b) might perhaps be replaced by the following one—



While the results of the experiments are in some respects incomplete and inconclusive, there seems little doubt that the speed of the reaction is determined by the formation of silver peroxide, the oxidation of the ammonium ions taking place much more rapidly.

It has been assumed that silver peroxide is actually formed in the above decompositions, but another, and, on the whole, preferable hypothesis is possible. Silver peroxide has never been prepared quite pure, and its exact nature is somewhat doubtful. When prepared from silver nitrate it cannot be obtained free from nitrate; it dissolves in nitric acid, and can be reprecipitated from the solution. It is therefore permissible to assume that silver peroxide is really an exceedingly feebly basic oxide, whose salts are hydrolysed with great ease. If we make the assumption, which involves the possible existence of perargentic ions ('diargention') in minute quantity, the interaction of persulphates and silver salts may be represented as follows—



In absence of oxidisable substances hydrolysis takes place, with separation of perargentic hydroxide, oxide, or basic salt. In presence of ammonium ions, however, the formation of nitric acid takes place, with 'reduction' of the perargentic ions as follows—





BEMERKUNGEN ZUR ELEKTROCHEMIE DER ÜBERMANGANSÄURE<sup>1)</sup>.

Von J. K. H. Inglis, M. A., B. Sc.



In Anbetracht des häufigen Gebrauchs von Permanganaten in chemischen Laboratorien zu Oxydationszwecken ist es von grosser Wichtigkeit, den Einfluss der Anwesenheit anderer Substanzen auf die Oxydationskraft zu kennen. Empirische Regeln sind vielfach aufgestellt worden und werden befolgt, z. B. ist das Hinzufügen von Manganosalzen vorgeschrieben, wenn Ferrosalze bei Gegenwart von Chloriden titriert werden sollen, um eine Oxydation des Chlorides zu Chlor zu verhindern<sup>2)</sup>. Quantitative Messungen über den Einfluss der Manganosalzkonzentration sind jedoch nie gemacht worden, da konstante Resultate nicht erhalten werden konnten.

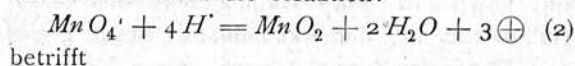
Nach Ostwald kann die Oxydationskraft durch Messung des Oxydationspotentials der Substanz bestimmt werden; Bancroft<sup>3)</sup> und Neumann<sup>4)</sup> haben eine grössere Anzahl solcher Messungen gemacht. Zuerst wurde angenommen, dass das Oxydationspotential unabhängig von der Konzentration sei; die richtige Beziehung zwischen beiden hat Peters<sup>5)</sup> aufgestellt. Im Falle des Permanganates schienen jedoch alle quantitativen Messungen zu versagen, wenn auch eine rohe quantitative Verifizierung der Theorie Crotofino<sup>6)</sup> gelang. Neuerdings hat Haber<sup>7)</sup> die vorliegenden Messungen gesichtet und sie mit den Forderungen der Thermochemie

verglichen. Nun entspricht, wie Luther<sup>1)</sup> gezeigt hat, ein ganz bestimmter Potentialwert jedem Vorgang, der bei der Reduktion eines Oxydationsmittels eintreten kann, und es lassen sich einfache Gleichungen aufstellen, die die Beziehung zwischen den Potentialen, die zu diesen verschiedenen Vorgängen gehören, angeben. Da Uebermangansäure zu Mangansuperoxyd und zu Manganosalz reduziert werden kann, existieren zwei Potentiale, von denen das dem ersten Vorgange entsprechende numerisch den grösseren Wert hat. Bancroft erhielt den Wert 1,76 Volt, und nahm an, dass dieses Potential der Reaktion

$$MnO_4' + 8H' = Mn'' + 4H_2O + 5\oplus \quad (1)$$

entspreche.

Zweck dieser Untersuchung ist nun, zu prüfen, ob dies richtig ist oder ob die Messung Bancrofts nicht die Reaktion:



In Beziehung zu den beiden Gleichungen steht eine dritte:

$$MnO_2 + 4H' = Mn'' + 2H_2O + 2\oplus \quad (3)$$

die genau durch Tower<sup>2)</sup> untersucht wurde; er fand das diesem Vorgang entsprechende Potential zu 1,63 Volt. Unter Benutzung seiner Resultate können wir die den Reaktionen 1 und 2 entsprechenden Potentiale nach Luthers Formel<sup>3)</sup> berechnen, wenn wir den Wert für eines derselben kennen. Deshalb wurde nach Wiederholung einiger Messungen von Tower die Reaktion 2 unter Aenderung der Konzentration

1) Nach eingesandtem Manuskript übersetzt. H. D.

2) Pogg. Ann. **118**, 45, **119**, 225

3) Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 387.

4) ib. **14**, 210.

5) ib. **26**, 193.

6) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **24**, 225.

7) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1043.

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 488, **36**, 385.

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie **18**, 17.

3) l. c.

studiert und wurden gleichzeitig die entsprechenden Potentialänderungen gemessen.

Die Formel von Peters lautet:

$$P_2 = P_2' + \frac{RT}{3F} \ln \frac{C_{MnO_4'} \cdot C^{4H'}}{C_{MnO_2} \cdot C^2_{H_2O}}$$

in der  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und die indizierten  $C$  die Konzentrationen der im Index stehenden Stoffe sind, und  $P_2'$  das Potential, wenn alle  $C = 1$  sind.  $C_{H_2O}$  kann als konstant betrachtet werden, da die Lösungen verdünnt waren; da  $MnO_2$  als fester Niederschlag auf der Elektrode vorhanden ist, ist auch  $C_{MnO_2}$  eine Konstante. Bei Zimmertemperatur lautet obige Formel also:

$$P_2 = P_2' + \frac{0,058}{3} \log C_{MnO_4'} \cdot C^{4H'}$$

eine quantitative Beziehung, die sich prüfen lässt. In ähnlicher Weise können auch die übrigen Reaktionen geprüft werden. Für die Reaktion 3 sind die entsprechenden Messungen schon von Tower gemacht worden; doch um Interpolation seiner Resultate zu vermeiden, wurden sie wiederholt, und zwar mit denselben Konzentrationen, die bei den Messungen für 1 und 2 benutzt wurden.

#### Versuchsergebnisse.

Für sämtliche Potentialmessungen wurde die Poggendorfsche Kompensationsmethode benutzt; ein Akkumulator diente als Arbeitselement an der Wheatstoneschen Brücke, so dass an den Enden des Brückendrahtes 2 Volt waren. Ein Lippmannsches Kapillarelektrometer war Nullinstrument, der Akkumulator wurde gegen ein Kadmium-Normalelement (1,019 Volt) geeicht. Als Normale diente eine Decinormal-Kalomelektrode (0,616 Volt); sie wurde an die zu messende Elektrode mittels eines Hebers, gefüllt mit der entsprechenden Lösung und in gesättigte  $KCl$ -Lösung tauchend, angeschlossen. Die E. M. K. konnte auf 0,001 Volt genau gemessen werden, doch sind die Versuchsfehler etwas grösser anzunehmen.

Zuerst wurde das Potential einer  $MnO_2$ -Elektrode gegen eine mit  $MnSO_4$  versetzte Schwefelsäurelösung gemessen. Die  $MnO_2$ -Elektroden bestanden aus Platinblech, auf welchem elektrolytisch  $MnO_2$  niedergeschlagen war; sie wurde gewaschen und als Anode in Schwefelsäure der elektrolytischen Formierung unter-

worfen, um etwa anhaftendes Manganosalz zu oxydieren. Die erhaltenen Resultate sind:

Tabelle 1.

1 Mol $MnSO_4$ in	100,	1000,	10000 Liter
ergab für 1 Mol $H_2SO_4$			
in 20 Liter	1,551,	1,574,	1,602 Volt,
„ 200 „	1,437,	1,467,	1,490 „

Die Resultate sind vollkommen gleichmässig und gehorchen der Formel:

$$P_3 = P_3' + 0,029 \log \frac{C^{4H'}}{C_{Mn^{2+}}}$$

Das Potential, welches zu dem Vorgang  $MnO_4' \rightarrow MnO_2$  gehört, muss mit Hilfe von  $MnO_2$  in einer sauren Lösung von Permanganat gemessen werden. Da Permanganat empfindlich ist gegen Staub, der aus der Luft hineinkommt, so wurden alle Messungen in einem geschlossenen Gefäss ausgeführt, welches drei Elektroden enthielt und mittels eines Hebers mit der Normalelektrode verbunden war.

Stets wurde das Potential mehrere Mal nach Verlauf je mehrerer Stunden gemessen, und zwar dasjenige aller drei Elektroden; aus den nach Konstantwerden gewonnenen Zahlen wurde das Mittel genommen. In der ersten Versuchsserie wurde die Konzentration des Permanganats konstant gehalten (1 Mol in 100 Liter) und die Konzentration der Schwefelsäure geändert. Tabelle 2 giebt die Resultate wieder.

Tabelle 2.

1 Mol $KMnO_4$ in	100,	100,	100 Liter,
1 „ $H_2SO_4$ „	4,	20,	100 „
Potential, gemessen	1,803,	1,771,	1,731,
„ korrigiert	1,816,	1,776,	1,731.

In der nächsten Versuchsreihe (Tabelle 3) wurde die Schwefelsäurekonzentration konstant gehalten (1 Mol in 20 Liter) und die des Permanganats variiert.

Tabelle 3.

1 Mol $H_2SO_4$ in	20,	20,	20,	20 Liter
1 „ $KMnO_4$ „	20,	50,	100,	500 „
Potential	1,787,	1,781,	1,771,	1,761.

Trägt man die Resultate der Tabelle 3 in ein Koordinatensystem ein, in welchem man statt der Konzentrationen den Logarithmus derselben wählt, so ergibt sich, dass die vier Punkte auf einer vollkommen geraden Linie liegen. Es berechnet sich aus dieser geraden Linie die Gleichung:

$$P_2 = P_2'' + 0,019 \log C_{MnO_4'}$$

während Reaktion 2 die Formel:

$$P_2 = P_2' + \frac{0,58}{3} \log C_{MnO_4'} \cdot C^{4H'}$$

verlangt.

Die Resultate der Tabelle 3 sind also vollkommen mit der Formel in Uebereinstimmung, wenn  $\log C^{4H'}$  als Konstante in den Wert  $P_2'$  einbezogen wird.

Was Tabelle 2 anlangt, so ist zu berücksichtigen, dass allemal die Summe des eigentlichen Elektrodenpotentials und des Potentials an der Berührung der Säure mit der konzentrierten  $KCl$ -Lösung gemessen wird; das Potential an der Berührungsstelle von gesättigter  $KCl$ - und Decinormal-Elektrode kann vernachlässigt werden. Nun ändert sich das Potential „Säure | ges.  $KCl$ “ mit der Säurekonzentration. Nach der Formel von Planck<sup>1)</sup> finden sich die Werte:

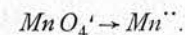
1 Mol  $H_2SO_4$  in 4, 20, 100 Liter, ergibt das Potential zwischen  $H_2SO_4$  und  $KCl$  0,013, 0,005,  $\sim 0$ .

Diese Werte müssen also den gemessenen Werten der Tabelle 2 zuaddiert werden. Die so gewonnenen, „korrigierten“ Werte der Tabelle 2 zeigen eine mittlere Abnahme des Potentials um 0,06 Volt, wenn die Verdünnung um das Zehnfache wächst. Bei zehnfacher Verdünnung nimmt aber die  $H^+$ -Ionenkonzentration weniger ab, als 1:10 wegen des grösseren Dissoziationsgrades bei grösserer Verdünnung. Man erhält so annähernd:

$$P_2 = P_2' + 0,065 \log C_{H'}$$

was annähernd mit dem theoretischen Wert 0,077 stimmt. Es ergibt sich, dass das hier gemessene Potential der Reaktion 2 entspricht.

Wir können nunmehr Luthers Formel anwenden für die Berechnung des Potentials der Reaktion:



Nennen wir dieses Potential  $P_1$ , so ergibt sich:

$$P_1 \cdot 5F = P_2 \cdot 3F + P_3 \cdot 2F,$$

$$P_1 = \frac{3P_2 + 2P_3}{5}$$

1) Wied. Annal. d. Physik 40, 561.

Für eine Lösung:

1 Mol  $H_2SO_4$  in 20 Liter und 1 Mol  $MnSO_4$  in 10000 Liter ist  $P_3 = 1,602$ ,

für 1 Mol  $H_2SO_4$  in 20 Liter und 1 Mol  $KMnO_4$  in 100 Liter ist  $P_2 = 1,771$ ,

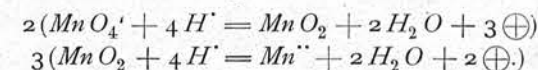
also für  $\frac{1}{20}$  Mol  $H_2SO_4$ ,  $\frac{1}{10000}$  Mol  $MnSO_4$ ,  $\frac{1}{100}$  Mol  $KMnO_4$  in 1 Liter ergibt sich:

$$P_1 = \frac{3 \cdot 1,771 + 2 \cdot 1,602}{5} = 1,703.$$

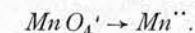
1,703 Volt müsste also eine Platinelektrode in dieser gemischten Lösung aufweisen.

Stellt man solch eine Lösung her, so bildet sich ein brauner Niederschlag, der aus einem hydratisierten Peroxyd besteht und gleichzeitig hydratisiertes (?) Manganooxyd enthält. Dadurch ändert sich aber wieder die Konzentration, und man kann nicht erwarten, den berechneten Potentialwert zu erhalten. Ich fand, dass das Potential zuerst 1,716 war und innerhalb mehrerer Tage auf 1,740 stieg. Eine zweite Lösung mit nur  $\frac{1}{10}$  der oben genannten Manganosulfatmenge, die der Berechnung nach ein Potential von 1,714 haben sollte, gab ebenfalls einen schwachen Niederschlag von  $MnO_2$ , und das Potential stieg von 1,700 auf 1,717 in vier Stunden und dann weiter auf 1,728 in drei Tagen. Demnach stört die Entstehung des Niederschlages die quantitativen Beziehungen, da ein Mehr an Manganosalz statt einer Abnahme des Potentials eine Zunahme desselben hervorruft. Die hier stattfindende Reaktion formuliert Ostwald<sup>1)</sup>:

$2MnO_4' + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$ , wobei das  $MnO_2$  vermutlich durch Hydrolyse eines Manganisalzes entsteht. Diese Reaktion findet so lange statt, bis Gleichgewicht erreicht ist. Sie kann zerlegt werden in:



Die Reaktion verläuft also so lange, bis die beiden Potentiale, die diesen Reaktionen entsprechen, gleich geworden sind, sowohl untereinander, wie auch dem Potential der Reaktion:



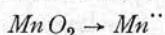
Deshalb müsste in der resultierenden Lösung eine Platinelektrode dasselbe Potential haben, wie eine  $MnO_2$ -Elektrode. Dies ist aber nach angestellten Versuchen nicht der Fall, wofür der Grund leicht zu finden ist. Da die Konzen-

1) Grundlinien der anorgan. Chemie, 606.



tration der  $Mn^{++}$ -Ionen sehr klein ist, ist die Platinelektrode äusserst polarisierbar und giebt deshalb ein zu kleines Potential.

Aus den für die Reaktionen 2 und 3 gemessenen Potentialen kann man die endgültige Konzentration des  $Mn^{++}$  berechnen. Wenn man zu einer Lösung, die  $1/20$  molar in Bezug auf  $H_2SO_4$  und  $1/100$  molar in Bezug auf  $KMnO_4$  ist, nur eine kleine Menge  $MnSO_4$  hinzufügt, so wird die Konzentration von  $H_2SO_4$  und von  $KMnO_4$  praktisch dieselbe bleiben. Nun hat eine  $MnO_2$ -Elektrode in solcher Lösung das Potential 1,771, wenn sie die Reaktion  $MnO_4' \rightarrow MnO_2$  anzeigt. Dasselbe Potential muss sie haben, wenn sie die Reaktion:



misst. Nun ist in einer  $1/20$  molaren  $H_2SO_4$  das Potential 1,602, wenn die  $Mn^{++}$ -Ionen die Konzentration  $10^{-4}$  molar haben. Deshalb er giebt sich die Konzentration für das Potential 1,771 aus der Gleichung:

$$1,771 - 1,602 = 0,029 \log \frac{10^{-4}}{x},$$

$$\log x = -10,$$

$$x = 10^{-10}.$$

Wir können nunmehr begreifen, warum das Potential einer Platinelektrode in einer sauren Lösung von Kaliumpermanganat, die Manganosalze enthält, nicht gemessen werden kann. Denn sie ist höchst polarisierbar, und es findet eine Reaktion statt, die praktisch alle Manganionen aus der Lösung entfernt. Da nun die Konzentration des Manganosalzes in der Grössenordnung  $10^{-10}$  sich bewegt, so genügt eine sehr kleine

Menge oxydabler Substanz, das Gleichgewicht enorm zu verschieben. Und da ferner die Konzentration der Manganionen so klein ist, wird die Elektrode sehr polarisierbar, und das Gleichgewicht wird während der Messung fortwährend verschoben, und da schliesslich das Gleichgewicht verschieden liegt, je nach den verschiedenen Anfangskonzentrationen, kann man nicht erwarten, Werte zu bekommen, die mit der Formel übereinstimmen.

Es erfolgt das Resultat, dass quantitative Zahlen für das Oxydationspotential  $MnO_4' \rightarrow Mn^{++}$  nur durch Berechnung nach der Lutherschen Formel erhalten werden können.

Die obige Berechnung der Konzentration des im Gleichgewicht befindlichen  $Mn^{++}$ -Ions ist von Interesse für die Erscheinungen, die bei einer Titration mittels Permanganat auftreten können. Man bemerkt nämlich häufig, dass der erste Tropfen des zugesetzten Permanganats eine dauernde Farbe hervorruft; wird aber etwas Manganosalz vorher zugesetzt, so verschwindet die Farbe sehr rasch, und die Titration lässt sich glatt ausführen. Dies bedeutet, dass die  $MnO_4'$ -Ionen von selbst nur sehr langsam (vielleicht auch gar nicht) oxydieren können. Erst wenn ein Manganisalz oder ein Salz des vierwertigen Mangans in der Lösung ist, kann die Reaktion vor sich gehen.

Die angeführten Versuche wurden im Chemischen Laboratorium der Universität Edinburgh ausgeführt, und ich möchte an dieser Stelle dem Direktor desselben, Herrn Professor Dr. Crum-Brown, für sein freundliches Interesse meinen besten Dank aussprechen.

Über  
Ozon als Oxydationsmittel.

Von

**R. Luther und J. K. H. Inglis.**

---

Mit 7 Figuren im Text.

---

(Sonderabdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XLIII. 2.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1903.)





# Über Ozon als Oxydationsmittel.

Von

R. Luther und J. K. H. Inglis.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Vorliegende Untersuchung nahm ihren Ausgang von der gelegentlichen Beobachtung, dass die Flüssigkeit in der Nähe der Anode einer elektrolytischen Zelle nach der Elektrolyse die Anwesenheit eines starken Oxydationsmittels erkennen lässt: eine nachträglich eingetauchte Platinelektrode ergab, mit der Kalomelnormalelektrode kombiniert, ein Element von der E. K. von rund 1.1 Volt. Gelöster Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd konnte wegen des hohen Oxydationspotentials nicht in Betracht kommen. Da ferner angenähert die gleiche E. K. nicht bloss bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, sondern auch bei Salpetersäure und Phosphorsäure gefunden wurde, so konnte Perschwefelsäure, resp. Carosche Säure, das gesuchte Oxydationsmittel nicht sein, wie anfangs vermutet wurde. In Alkalien blieb die Erscheinung aus. Dies alles liess vermuten, dass gelöstes Ozon das betreffende Oxydationsmittel sein könnte.

Eine genauere Untersuchung ergab in der Tat, dass es sich um gelöstes Ozon handelte. Über das elektromotorische Verhalten von Ozon lag nur die kurze Bemerkung Schönbeins<sup>1)</sup> vor, dass eine in ozonisiertem Sauerstoff gehaltene trockene Platin- oder Goldplatte, die kurze Zeit in ozonisiertem Sauerstoff getaucht war, sich stark „elektronegativ“<sup>2)</sup> gegen eine gewöhnliche Platinplatte erweist.

<sup>1)</sup> Verh. d. Bas. Ges. 4, 67 (1842).

<sup>2)</sup> Also den positiven Pol des Elementes  $Pt\text{-Ozon} | \text{Flüssigkeit} | Pt\text{-Luft}$  bildet.

Wäre es nicht zweckmässig, mit der alten Volta-Berzeliusschen Bezeichnungsweise zu brechen und z. B. Natrium als ein stark elektronegatives Metall (statt stark elektropositives Metall) zu bezeichnen? Natrium bildet stets den negativen Pol eines galvanischen Elementes; es hat eine grosse Tendenz, positive Ladungen aufzunehmen und in Natriumion überzugehen; die positive Ladung kann umgekehrt dem Natriumion nur sehr schwer entzogen werden —, dies alles sind Eigenschaften, welche einem stark negativen Stoff zukommen, während man mit der Vorstellung eines elektropositiven Stoffes eher die Fähigkeit verknüpft, leicht positive Ladungen abzugeben, resp. negative aufzunehmen.

Über das elektromotorische Verhalten von gelöstem Ozon lagen (bei Beginn der Arbeit) überhaupt keine Angaben vor<sup>1)</sup>. Es wurde

Es ist dies natürlich eine reine Frage der Zweckmässigkeit. Es ist indes (nicht bloss für den Anfänger) mnemotechnisch schwierig, die Tatsache zu merken, dass nach der heutigen Bezeichnungsweise in einem galvanischen Element das „elektrotronegative“ Metall den positiven, das „elektropositive“ Metall den negativen Pol bildet.

Die Voltasche Nomenklatur stammt von seinem „Fundamentalversuch“ her, bei welchem nach unserer jetzigen Auffassung die Ladungen verglichen werden, welche die an die Elektroden angrenzenden Elektrolyt-(Luft-)schichten eines kurzgeschlossenen Elementes von enormem Widerstand annehmen, wie in Fig. 1 angedeutet ist.

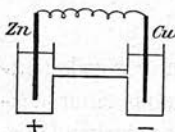


Fig. 1.

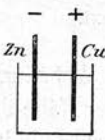


Fig. 2.

Unsere jetzigen Betrachtungen legen wir aber nicht das kurzgeschlossene, sondern das offene Element (von nicht allzu grossem Wider-

stande) als normalem Bezugszustand zu Grunde (Fig. 2).

Die in obigen gemachten Bemerkungen sind keineswegs neu, sondern bereits 1801 von L. A. v. Arnim in etwas anderer Gestalt gemacht worden (vergl. Ostwald, Elektrochemie S. 168).

<sup>1)</sup> Die Arbeit wurde im Herbst 1901 begonnen und war zu einem vorläufigen Abschluss bereits im April 1902 gediehen. Die Resultate sollten auf der Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg mitgeteilt werden, was indes wegen Zeitmangels unterbleiben musste. Die Resultate sind daher nur kurz in der Zeitschrift für Elektrochemie 1902, 645 mitgeteilt. Die Verzögerung der vorliegenden Veröffentlichung wurde verursacht einerseits durch (vorläufig resultatlos gebliebene) Versuche, die etwaige Überführungsrichtung von gelöstem Ozon festzustellen, andererseits durch genauere Feststellung der Titrationsbedingungen von gelöstem Ozon, sowie durch hierdurch bedingte Nachprüfung früher gewonnener Resultate.

Inzwischen erschienen zwei Arbeiten (Gräfenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 297 (1902); Brand, Drudes Ann. 9, 468 (1902), welche sich mit demselben Problem befassen, wie die unsrige, die indes, wie es scheint, die von uns gewonnenen Resultate nur wenig berühren.

Unser Hauptaugenmerk war auf die Bestimmung der Konzentrationsfunktion der E. K. gerichtet, was bei Gräfenberg, wenigstens in seiner vorläufigen Notiz, nicht der Fall ist. Die experimentellen Ergebnisse stimmen im übrigen mit den unsrigen überein. Den theoretischen Auseinandersetzungen können wir indes nicht zustimmen. Die Arbeit Brands, die sich allerdings mit der Abhängigkeit der E. K. von der Ozonkonzentration befasst, scheint im allgemeinen von wesentlich andern Gesichtspunkten aus gemacht zu sein. Die Resultate sind mit den unsrigen nicht direkt vergleichbar, weil die meisten Messungen Brands mit platinirten Elektroden ausgeführt wurden und diese, wie wir (übereinstimmend mit Gräfenberg) gefunden haben, Ozon sehr energisch zerstören, und daher zu niedrige Oxydationspotentiale ergeben, wie das auch Brand findet. Aus demselben Grunde ist vielleicht auch der Wert des Temperaturkoeffizienten nicht ganz sicher. Brand titrierte



daher dieses Problem in Angriff genommen, und zwar war das Hauptaugenmerk auf die Feststellung der Abhängigkeit der E. K. von der Ozon- und Wasserstoffionkonzentration gerichtet. Ehe diese Aufgabe mit einiger Sicherheit gelöst werden konnte, mussten eine ganze Reihe von Vorfragen beantwortet werden, die sich z. T. erst im Verlauf der Arbeit ergaben.

Der Zusammenhang der einzelnen Kapitel der vorliegenden Arbeit erscheint aus diesem Grunde vielleicht etwas locker, und es ist daher zweckmässig, an dieser Stelle in kurzen Zügen den Gedankengang des Inhalts zu geben.

Im Abschnitt I (Vorversuche) werden einige qualitative Fragen über das Verhalten verschiedener Elektroden in Ozonlösungen behandelt. Bei diesen Vorversuchen wurde eine Erscheinung festgestellt, welche in Abschnitt Ia (Einfluss der Gasbeladung auf die E. K.) näher untersucht wird, wobei auch das Mittel angegeben wird, um den Einfluss der „Vorgeschichte“ der Elektrode auf die E. K. zu eliminieren. Im Abschnitt Ib werden noch andere Vorsichtsmassregeln, die zur Erlangung definierter E. K. notwendig sind, angegeben. Im Abschnitt II werden zunächst die a priori wahrscheinlichen Formeln für die Konzentrationsfunktion der E. K. besprochen, worauf in IIa die (vorläufigen) Versuche in dieser Richtung mitgeteilt werden. Da die Versuche noch starke Schwankungen zeigen, und die Ursache der Schwankungen in der ungenauen Gehaltsbestimmung der Ozonlösungen liegt, so werden im Abschnitt IIb die genauen Titrationsbedingungen saurer Ozonlösungen besprochen, wobei ein relativ grosser Raum durch die Mitteilung älterer (aber wenig bekannter) Brodiescher Versuche eingenommen wird. Im Abschnitt IIc sind endlich die genauen Versuche über die Konzentrationsfunktion der E. K. gegeben. Im Abschnitt III werden die Resultate der Messungen und Titrationsen näher diskutiert.

### I. Vorversuche.

Die Vorversuche sollten einige qualitative Fragen beantworten und gleichzeitig Fingerzeige für die zweckmässigste Wahl des Elektrodenmaterials und der übrigen Versuchsbedingungen geben.

Die erste Frage war die, zu entscheiden, ob die beobachtete E. K.

ferner das austretende gasförmige Ozon, was sicher theoretisch richtiger, aber experimentell nicht unbedenklich ist, weil nach unsern Erfahrungen das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase sich nur ausserordentlich langsam herstellt.

Weder Gräfenberg, noch Brand beachteten den Einfluss der Vorbehandlung der Elektroden.

wirklich dem Ozon eigentümlich ist. Wenn dies der Fall war, so musste die E. K. an jeder unangreifbaren und indifferenten Elektrode den gleichen Betrag zeigen und auch bis zu einem gewissen Betrage unabhängig vom Elektrolyten sein.

Beide Forderungen waren experimentell erfüllt, wenn auch grosse unregelmässige Schwankungen unverkennbar waren. Die Unabhängigkeit von Elektrolyten wurde dadurch geprüft, dass elektrolytisch hergestelltes Ozon längere Zeit durch verschiedene Säuren ( $\frac{1}{1}$  normal bis  $\frac{1}{10}$ -normal Schwefel- Salpeter- und Phosphorsäure geleitet wurde, dass in diese Lösungen glatte (mit Chromsäure behandelte und ausgeglühte) Platinelektroden eingesetzt wurden, und dass die E. K. dieser Ozonelektrode gegen eine Kalomelnormalelektrode gemessen wurde. Die Messung wurde nach dem Kompensationsverfahren ausgeführt mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Um eine etwaige Chlorentwicklung zu vermeiden, wurde ein Zwischengefäss mit  $\frac{1}{1}$ -norm. Chlorkaliumlösung benutzt, in welcher einerseits die Mündung der Normalelektrode, andererseits ein durch entfetteten Glashahn verschlossener, mit der betreffenden Säure gefüllter Heber tauchte, welcher die Verbindung mit der Ozonlösung herstellte.

Das ganze Zahlenmaterial hier anzuführen, hat keinen Zweck, da unter gleichen Bedingungen angestellte Versuche gewisse Abweichungen zeigten und später die Quelle dieser Schwankungen entdeckt wurde. Es sei hier nur so viel gesagt, dass im allgemeinen alle Elektrolyten bis auf etwa  $\pm 0.05$  Volt übereinstimmend E. K. ergaben. Eine Abhängigkeit der E. K. von der Ozonkonzentration liess sich zunächst nicht konstatieren. Über die Titrationsmethode des gelösten Ozons siehe weiter unten.

Auch das Zahlenmaterial, welches die Unabhängigkeit der E. K. vom Elektrodenmaterial in groben Zügen bewies, soll nicht ausführlich mitgeteilt werden. Es genügt, das Verhalten der verschiedenen Elektroden kurz zu charakterisieren.

Es wurden glatte und platierte Platin-, Gold-, Bleioxyd- und Manganperoxydelektroden verglichen. Die letztern drei bestanden aus glatten Platinelektroden, die elektrolytisch mit den betreffenden Stoffen bedeckt waren. Die Versuche wurden meist derart ausgeführt, dass mehrere verschiedene Elektroden in die gleiche Lösung tauchten, durch die ein elektrolytisch hergestelltes Gemenge von Ozon und Sauerstoff durchgeleitet wurde.

Da *a priori* anzunehmen ist, dass alle freiwilligen Vorgänge wie Zerfall des Ozons, Reduktion durch Staub, das Oxydationspotential



des Ozons zu klein erscheinen lassen werden, so wurde das Hauptaugenmerk auf die Versuchsbedingungen gerichtet, bei welchen *ceteris paribus* das Oxydationspotential einen möglichst hohen Wert hatte.

Sämtliche Elektroden ergaben angenähert ( $\pm 0.05$  Volt) die gleiche E. K. Dass auch die Blei- und Manganperoxydelektroden das elektromotorische Verhalten des Ozons anzeigten, ergab sich (abgesehen von der Höhe des Oxydationspotentials) aus der Tatsache, dass die ursprüngliche E. K. beim Durchleiten von Ozon stieg.

Die höchsten und übereinstimmendsten Oxydationspotentiale zeigten glatte Platinelektroden. Goldelektroden gaben recht konstante Zahlen, die indes stets geringern Oxydationspotentialen entsprachen, als die an glatten Platinelektroden gefundenen. Mit der Zeit wurden die E. K. sehr schwankend, was stets mit einer sichtbaren Auflösung der Goldschicht Hand in Hand ging<sup>1)</sup>. Mangansuperoxyd wurde von Ozon angegriffen, die Lösung färbte sich rosa und zeigte die Absorptionsstreifen der Permanganate. Die beobachteten E. K. waren unter scheinbar gleichen Bedingungen sehr schwankend. Ebenso schwankend waren die mit Bleiperoxyd erhaltenen Zahlen, obgleich eine chemische Veränderung des Bleiperoxyds nicht nachzuweisen war. Dagegen scheint Bleiperoxyd auch gelöstes Ozon katalytisch zu zersetzen, wenigstens zeigten Bleiperoxydelektroden die Erscheinung, dass beim ruhigen Stehen das Oxydationspotential abnahm, um beim Schütteln oder Umrühren der Lösung vorübergehend zu steigen. Noch stärker war diese Erscheinung bei platinirten Platinelektroden, die im übrigen recht konstante, aber im Vergleich zu glatten Platinelektroden stets niedrigere Oxydationspotentiale zeigten<sup>2)</sup>. Dies deutet unzweifelhaft auf eine Erschöpfung der Lösung an Ozon in der Elektrodenoberfläche, d. h. auf eine Zersetzung des Ozons.

Es war anzunehmen, dass dieser Zerfall auch an glatten Platinelektroden eintritt, obgleich beim Schütteln (besonders nach längerem Verweilen der Elektroden in der Ozonlösung) nur eine kaum merkliche Änderung der E. K. eintrat. Um nun den Zerfall nach Möglichkeit zu verlangsamen, versuchten wir, die glatten Platinelektroden vorher mit dem Zerfallprodukt des Ozon: Sauerstoff zu sättigen, in der Erwartung, hierdurch höhere Oxydationspotentiale zu erhalten. Die Versuche zeigten, dass derartig mit Sauerstoff beladene Elektroden sich gerade ent-

<sup>1)</sup> Vergl. Schiel, Lieb. Ann. 159, 489 (1871). Bereits Grothus hatte (1802) beobachtet, dass der Anodenanteil elektrolysierter konzentrierter Schwefelsäure Gold zu lösen vermag. Ob dies etwaiger Überschwefelsäure, resp. Caroscher Säure oder gelöstem Ozon zuzuschreiben ist, ist unsicher.

<sup>2)</sup> Vergl. Gräfenberg, loc. cit.; Brand, loc. cit.

gegengesetzt den Erwartungen verhielten: sie zeigten regelmässig niedrigere Oxydationspotentiale im Vergleich zu nicht vorbehandelten Elektroden.

Umgekehrt zeigten Elektroden, die vorher elektrolytisch mit Wasserstoff beladen waren, regelmässig ein höheres Oxydationspotential.

Da diese Erscheinung nicht nur für die Messung der E. K. von Wichtigkeit ist, sondern auch Einblicke in den elektromotorisch wirksamen Vorgang versprach, so wurden eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt.

### 1a. Einfluss der Gasbeladung der Elektroden auf die E. K.

1. In eine Ozonlösung in verdünnter Schwefelsäure wurden gleichzeitig vier Elektroden getaucht:

1. glattes Platin mit Wasserstoff beladen;
2. dasselbe mit  $O_2$  beladen;
3. Bleisuperoxyd mit  $O_2$  beladen,
4. Gold mit  $O_2$  beladen.

Hier, wie in allen Fällen, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil angegeben ist, wurde die Gasbeladung elektrolytisch in verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Vor dem Eintauchen in die Ozonlösung wurden die Elektroden gut mit destilliertem Wasser abgewaschen. Die Gold-, resp. Bleiperoxydelektroden waren mit zum Vergleich herangezogen, um zu prüfen, ob bei konstanter Gasbeladung die E. K. nicht unabhängig vom Elektrodenmaterial wird, ferner ob sich nicht eine Beziehung zur Überspannung ergibt.

Die mit Wasserstoff beladene Elektrode hatte kurz nach dem Eintauchen das kleinste Oxydationspotential. Die E. K. vergrösserte sich indes rasch, und nach kurzer Zeit ergaben sich folgende E. K.:

Tabelle 1 und 2.

$\pi_{Ozon} - \pi_{H_2}$ ,  $\frac{1}{11}$ -norm.  $KCl$  in Volt.

$Pt, H_2$	$Pt, O_2$	$PbO_2, O_2$	$Au, O_2$
1.335	1.307	1.309	1.285

Es wurden ferner je eine Gold- und eine Platinelektrode mit Wasserstoff, resp. Sauerstoff beladen.

$Pt, H_2$	$Pt, O_2$	$Au, H_2$	$Au, O_2$
1.326	1.301	1.326	1.305

2. Um zu sehen, ob Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung konstantere Resultate ergibt, wurden einerseits drei mit Wasserstoff beladene Elektroden, anderseits drei mit Sauerstoff beladene miteinander verglichen. Wir waren bestrebt, die elektrolytische Gasbeladung der drei



miteinander zu vergleichenden Elektroden unter möglichst denselben Bedingungen auszuführen.

Tabelle 3 und 4.

$Pt, H_2$	$Pt, H_2$	$Pt, H_2$	$PbO_2, O_2$
1.333	1.334	1.331	1.309
$Pt, O_2$	$Pt, O_2$	$Pt, O_2$	$Au, H_2$
1.300	1.294	1.303	1.331

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass wasserstoffbeladene Elektroden (sowohl Gold wie Platin) untereinander bessere Übereinstimmung ergeben als sauerstoffbeladene. Bleisuperoxydelektroden scheinen einen konstanten Unterschied gegen wasserstoffbeladene Platinelektroden zu geben. Vergl. Tabelle 1 und Tabelle 3.

3. Wurden platinierter Elektroden mit Wasserstoff beladen, so zeigen sie — wohl wegen der sehr grossen Wasserstoffkapazität — in Ozonlösungen sehr lange Zeit eine E. K., welche derjenigen des Wasserstoffs sehr nahe lag.

4. Sehr eigentümlich erschien uns daher, dass glatte wasserstoffbeladene Elektroden stundenlang ihr hohes Oxydationspotential beibehalten. Wir versuchten daher, ob es möglich wäre, die Wasserstoff-, resp. Sauerstoffbeladung in der Ozonlösung selbst auszuführen. Der Versuch war erfolgreich.

Drei glatte, ausgeglühte Platinelektroden wurden in schwefelsaure Ozonlösung getaucht und kurzgeschlossen einige Zeit lang sich selbst überlassen, bis sie angenähert das gleiche Oxydationspotential angenommen hatten. Hierauf wurden zwei der Elektroden einige Sekunden lang mit den Polen eines Akkumulators verbunden. Die dritte Elektrode befand sich fast vollkommen ausserhalb der Stromlinien.

Die „dritte“ Elektrode zeigte nach der Stromunterbrechung die ursprüngliche E. K. Die sauerstoffbeladene Elektrode zeigte ein niedrigeres Oxydationspotential, während die Wasserstoffelektrode im ersten Moment das niedrigste Oxydationspotential zeigte, das aber rasch stieg und schliesslich (in zwei Fällen) den höchsten Betrag erreichte.

Tabelle 5.

	Dritte Elektrode	$Pt, O_2$	$Pt, H_2$
Versuch 1.	1.272	1.259	1.269
Versuch 2.	1.312	1.257	1.317
Versuch 3.	1.299	1.295	1.306

Aus diesen und den frühern Versuchen ergibt sich deutlich, dass die Vorbehandlung der Elektrode einen bedeutenden Einfluss auf die E. K. hat, dass aber auch der Grad der Gasbeladung eine wesentliche

Rolle spielt, denn einerseits sind die Unterschiede der E. K. zwischen sauerstoff- und wasserstoffbeladenen Elektroden nicht konstant, andererseits zeigen auch verschiedene Sauerstoffelektroden recht bedeutende Unterschiede. Wasserstoffbeladene Elektroden zeigen allerdings im allgemeinen passable Übereinstimmung und Konstanz, indes trauten wir ihnen nicht ganz, weil es uns unwahrscheinlich erschien, dass Platinwasserstoff mit Ozon nur langsam reagieren sollte. Auch wäre eine genaue Dosierung der Gasbeladung experimentell schwierig.

5. Wir glaubten daher sicher zu gehen, wenn wir auf chemischem Wege eine bestimmte, und zwar möglichst kleine Gasbeladung herstellten. Da ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalz in saurer Lösung relativ rasch mit Platinsauerstoff, resp. Platinwasserstoff reagiert<sup>1)</sup>, so versuchten wir, die „Vorgeschichte“ der Platinelektrode dadurch zu eliminieren, dass wir die Elektroden vor dem Gebrauch stets in einer angesäuerten Ferro-Ferrilösung badeten. Dies Verfahren erwies sich bei glatten Platinelektroden als brauchbar: drei Platin- und eine Goldelektrode, die teils mit  $O_2$ , teils mit  $H_2$  beladen waren, wurden in eine Ozonlösung getaucht und ergaben gegen die Kalomelektrode die E. K.:

1. Pt, $H_2$	2. Pt, $H_2$	3. Pt, $O_2$	4. Au, $H_2$
1.310	1.313	1.253	1.313

Hierauf wurden die Elektroden ca. 15 Minuten in einer angesäuerten Ferro-Ferrisalzlösung gebadet, darauf gründlich mit destilliertem Wasser abgespült, in die Ozonlösung getaucht und wieder gemessen.

1.	2.	3.	4.
1.308	1.311	1.308	1.296

Die Goldelektrode zeigt also wieder ein zu geringes Oxydationspotential. Es werden daher weiterhin keine Goldelektroden verwendet. Die drei Platinelektroden haben dagegen fast identische Oxydationspotentiale angenommen, und bei Elektrode Nr. 3 ist der Einfluss der Sauerstoffbeladung durch das Eisenbad verschwunden. Es wurden daher fortan alle zu vergleichenden Elektroden stets vor dem Versuch längere Zeit in der Eisenlösung gebadet.

6. Auffällig erschien uns, dass die E. K. nach dem Eisenbade fast identisch ist mit der E. K. nach Wasserstoffbeladung. Die Eisenlösung enthielt im Liter  $\frac{1}{10}$  Mol. Ferrosulfat,  $\frac{1}{10}$  Mol. Ferrialaun und  $\frac{1}{20}$  Mol. Schwefelsäure.

Berechnet man aus den Zahlen von Peters, resp. Fredenhagen

<sup>1)</sup> Peters, Diese Zeitschr. 26, 193 (1898). — Fredenhagen, Zeitschr. für anorg. Chemie 29, 396 (1902).



einerseits, den Zahlen von Smale<sup>1)</sup> andererseits, die Art und den Betrag der Gasbeladung, welche einer derartigen Lösung entspricht, so findet man, dass der Partialdruck des Sauerstoffs ca.  $10^{-25}$  Atm., der des Wasserstoffs  $10^{-27}$  sein müsste. Die minimale übrig bleibende Gasbeladung besteht also vorwiegend aus Sauerstoff.

Wir hatten demgemäss erwartet, dass die Behandlung mit der Eisenlösung zu Ozonpotentialen führen würde, die in der Mitte zwischen denen der Sauerstoffbeladenen und der Wasserstoffbeladenen liegen würde, und zwar näher zu erstern, während der Versuch das Umgekehrte ergab.

In Übereinstimmung damit stellte es sich heraus, dass die Zusammensetzung und Konzentration der Eisenlösung, sowie die Konzentration des *H*-Ions in derselben keinen merklichen Einfluss auf die spätere E.K. in einer Ozonlösung ausübt.

7. Es lag daher der Verdacht nahe, dass die Wirkung der „Sauerstoff“beladung nicht dem in Platin gelösten Sauerstoff, sondern irgend einem andern Stoff zuzuschreiben sei, der bei der Elektrolyse an der Anode entstehen könnte. Als solcher käme zunächst Hydroperoxyd in Betracht<sup>2)</sup>, da es bekannt ist, dass bei zahlreichen Vorgängen, in denen Ozon bei Gegenwart von Wasser, resp. wasserstoffhaltigen Stoffen, reduziert wird, sich die Entstehung von Hydroperoxyd nachweisen lässt. Hydroperoxyd kann also ein Reduktionsprodukt des Ozons sein, und könnte als solches eine Verminderung des Oxydationspotentials von Ozon bewirken.

Weniger wahrscheinlich war es, dass das etwaige auf Platin adsorbierte Hydroperoxyd einfach durch eine chemische Reaktion mit Ozon eine Konzentrationsabnahme des Ozons an der Elektrode bewirken und hierdurch eine Abnahme des Oxydationspotentials verursachen könnte. Dazu war die Erniedrigung des Oxydationspotentials durch elektrolytische Sauerstoffbeladung zu nachhaltig, ausserdem auch zu unempfindlich gegen Rühren der Lösung.

Es wurden daher einige Versuche über den Einfluss von Hydroperoxyd auf das Oxydationspotential von Platinozonelektroden gemacht.

7a. Zu der Ozonlösung wurde etwas Hydroperoxydlösung zugefügt. Die E.K. der Platinelektrode verschob sich um mehrere Centivolt. nach der Zinkseite<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 14, 577 (1894).

<sup>2)</sup> Eine Beladung durch den hypothetischen Stoff *OH* ist wegen der langandauernden Wirkung der „Sauerstoffbeladung“ wenig wahrscheinlich.

<sup>3)</sup> Vergl. Gräfenberg, loc. cit.

Bei den folgenden Versuchen wurden stets drei mit Eisenlösung entgaste Elektroden gleichzeitig in der Ozonlösung gehalten. Eine blieb während des ganzen Versuchs unverändert darin und diente zur Kontrolle. An den beiden andern wurde der Einfluss verschiedener Behandlung auf die E. K. untersucht. Jeder Versuch wurde erst begonnen, wenn alle drei Elektroden bis auf 2—3 Millivolt. übereinstimmende Werte der E. K., die sich innerhalb 10 Minuten nicht merklich änderte, angenommen hatten. Nach jeder Behandlung wurden die Versuchselektroden (eine Viertelstunde und länger) in Eisenlösung getaucht, gründlich abgewaschen und wieder in die Ozonlösung gebracht, wo sie stets nach 15 bis 20' ihre frühere E. K. annahmen. Mit Ausnahme einiger besonders erwähnter Versuche wurde stets eine Lösung von Ozon in verdünnter ( $\frac{1}{11}$ - bis  $\frac{1}{110}$ -norm.) Schwefelsäure verwendet. Jedesmal bevor eine Elektrode in eine neue Lösung gebracht wurde, wurde sie ca. 10 Sekunden tüchtig mit fliessendem, destilliertem Wasser abgespült.

Durch einen besondern Versuch hatten wir uns überzeugt, dass ein derartiges Abspülen für sich keine dauernde Änderung der E. K. verursacht. Die abgespülte Elektrode nahm nach 10—20 Minuten ihre frühere E. K. an.

7 b. Das Oxydationspotential von Elektroden, die einige Zeit in verdünnte (ca.  $\frac{1}{110}$ -norm.) angesäuerte Hydroperoxydlösung getaucht hatten, war regelmässig dauernd gesunken, und zwar war die Abnahme um so grösser, je länger die Elektrode in die Hydroperoxydlösung getaucht hatte. Bei einstündiger Einwirkung betrug z. B. die Abnahme 20 Millivolt.

7 c. Die Abnahme des Oxydationspotentials war unabhängig davon, ob die Elektrode nach dem Baden in der Hydroperoxydlösung einer längern Einwirkung einer angesäuerten Permanganatlösung unterworfen wurden oder nicht. Eine angesäuerte Permanganatlösung für sich gibt (siehe unten) eine bedeutend geringere Erniedrigung des Oxydationspotentials und hätte eine etwaige Hydroperoxydbeladung zerstören sollen.

7 d. Auch die Wirkung einer elektrolytischen „Sauerstoff“beladung wurde durch ein nachfolgendes Bad von angesäuertem Permanganat nicht geändert. Die Abnahme des Oxydationspotentials betrug vor und nach dem Permanganatbad 36 Millivolt.

7 e. Es wurden zwei Elektroden gleich lange Zeit (40 Sekunden) mit derselben Stromdichte ( $0.2 \text{ Amp.-cm}^{-2}$ ) anodisch in verdünnter Schwefelsäure mit, resp. ohne Zusatz von Permanganat behandelt. Die Erniedrigung der E. K. (33 Millivolt.) war in beiden Fällen die gleiche.



Auch hier wäre anzunehmen, dass in der permanganathaltigen Schwefelsäure sich keine oder eine nur viel geringere Hydroperoxydbelastung ausbilden kann als in der permanganatfreien.

8. Ebenfalls für das Nichtvorhandensein einer Hydroperoxydbelastung spricht der Umstand, dass die „Sauerstoffbelastung“ auf rein chemischem Wege in Lösungen erzielt werden kann, in denen Hydroperoxyd in endlicher Menge nicht vorhanden sein kann. Ein viertelstündiges Baden in angesäuerter Permanganatlösung bringt z. B. eine dauernde Erniedrigung von rund 6 Millivolt. hervor, ein einstündiges von rund 10 Millivolt. Um die Ausbildung der Gasbelastung zu beschleunigen, wurde einigen der Permanganatlösungen etwas Ferrisalz zugesetzt, doch ohne dass hierdurch eine merkliche Änderung in der Wirkung der Permanganatlösung hervorgerufen wurde.

Angesäuerte Chromatlösungen brachten Erniedrigung hervor, die indes innerhalb der Fehlergrenzen fallen (2 Millivolt.).

8a. Für die Praxis wichtig ist die Frage, ob atmosphärische Luft und Ozonlösungen selbst die „Sauerstoffbelastung“ hervorbringen könnten, da es ja häufig vorkam, dass die Elektroden aus einer Lösung durch die Luft in andere gebracht wurden.

Es stellte sich heraus, dass kurze (ca. 15 Sekunden) Berührung der feuchten, abgewaschenen Elektrode mit Luft keine merkliche Abnahme des Oxydationspotentials verursachte, dass dagegen eine längere Berührung (bis 20 Minuten) eine deutliche Abnahme (rund 6 Millivolt.) ergab.

8b. Analog dem obigen fanden wir, dass, wenn eine Platinelektrode längere Zeit in einer verdünnten oder konzentrierteren Ozonlösung gebadet war und darauf — einerlei ob mit oder ohne Wasserspülung — rasch in die ursprüngliche Ozonlösung zurückgebracht wurde, keine dauernde Änderung der ursprünglichen E. K. eintrat. Ebenso nahmen Elektroden, die während des Verdünnens der Ozonlösung mit Schwefelsäure, resp. während des Konzentrierens (durch Zusatz konzentrierterer Ozonlösung) in der Lösung geblieben waren, sehr bald (beim Verdünnen sofort) ihre definitive E. K. an, die sich nicht merklich von der E. K. vorher in Eisenlösung gebadeter Elektroden unterschied. Wurde dagegen eine Elektrode, die man längere Zeit in die Ozonlösung getaucht hatte (ca. 15 Minuten, mit oder ohne vorangegangene Wasserspülung), an der Luft gelassen, so zeigte sie nach dem Wiedereintauchen in die Ozonlösung eine dauernde Abnahme des Oxydationspotentials von ca. 10—15 Millivolt.

9. Wir untersuchten ferner, von welchen Umständen der Betrag

der Sauerstoffbeladung abhängt, d. h. ob man eventuell die Sauerstoffbeladung dosieren kann. Es stellte sich heraus, dass wenn die elektrolytische Beladung in verdünnter Schwefelsäure ausgeführt wurde, die durchgegangene Elektrizitätsmenge für die Sauerstoffbeladung, d. h. für die Erniedrigung des Oxydationspotentials, massgebend war. Es wurden nämlich drei gleich grosse Elektroden (je 4 qcm Gesamtoberfläche) mit verschiedenen Stromstärken anodisch behandelt: die erste mit 2.6 Amp. 12 Sekunden, die zweite mit 0.8 Amp. 40 Sekunden, die dritte mit 0.3 Amp. 100 Sekunden. Alle drei ergaben die gleiche Abnahme des Oxydationspotentials von ca. 30 Millivolt.

9a. Wird dagegen die Sauerstoffbeladung in verdünnter Salpetersäure ausgeführt, so ist die Erniedrigung des Oxydationspotentials *ceteris paribus* weit geringer als in Schwefelsäure. Die Erniedrigung ist zudem nicht allein von der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, sondern auch von der Stromdichte abhängig: je grösser die Stromdichte, um so geringer die Erniedrigung. Drei Elektroden wurden in  $\frac{1}{1}$ -norm. Salpetersäure anodisch behandelt: die erste 2.6 Amp. 12 Sekunden, die zweite 0.8 Amp. 40 Sekunden, die dritte 0.3 Amp. 110 Sekunden. Die erste zeigte eine Erniedrigung des Oxydationspotentials von nur 2, die zweite von ca. 16, die dritte von 22 Millivolt.

Dieser Unterschied im Verhalten im Vergleich zu Schwefelsäure kann auf zweierlei Art erklärt werden. Einerseits ist es möglich, dass bei anodischer Behandlung in Salpetersäure, besonders bei höhern Stromdichten, neben der Sauerstoffbeladung auch eine Ozonbeladung auftritt, denn der Ozongeruch ist bei der Elektrolyse von Salpetersäure *ceteris paribus* weit stärker als in Schwefelsäure, andererseits wäre es nicht undenkbar, dass die Potentialerniedrigung durch Beladung in Schwefelsäure mit der Bildung von Perschwefelsäure im Zusammenhang steht.

10. Durch einige Versuche überzeugten wir uns, dass die etwaige Bildung von Perschwefelsäure nicht die Ursache des verschiedenen Verhaltens sein kann. Eine Elektrode, die längere Zeit in angesäuerter gesättigter Kaliumpersulfatlösung gebadet war, ergab keine dauernde Erniedrigung des Oxydationspotentials. Auch Zusatz von Kaliumpersulfat zu der Ozonlösung verursachte keine merkliche Änderung des Oxydationspotentials<sup>1)</sup>.

10a. Dass Perschwefelsäure keine Rolle spielt, geht aus der Tatsache hervor, dass die Sauerstoffbeladung auch in sulfat- und karbonatfreier (um Perkarbonatbildung auszuschliessen) Kali-, resp. Natronlauge

<sup>1)</sup> Vergl. Brand, loc. cit.



hervorgebracht werden kann. Bei einer 10 Sekunden langen Behandlung mit 0.6 Amp.  $\text{cm}^{-2}$  betrug die Erniedrigung des Oxydationspotentials rund 25 Millivolt.

Aus allen angeführten Versuchen geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass die Erniedrigung des Oxydationspotentials einer Sauerstoffbeladung zuzuschreiben ist, die, wie es scheint, nur sehr langsam durch Diffusion verschwindet. Eine Wasserstoffbeladung verschwindet an der Elektrodenoberfläche (infolge der Reaktion mit Ozon, resp. dem gelösten Sauerstoff) sehr rasch, und es stellt sich die normale, dem gelösten Sauerstoff entsprechende Sauerstoffbeladung von ca. einer Atmosphäre Partialdruck ein. Um die beobachtete (wenn auch geringe) Erhöhung des Oxydationspotentials durch vorangegangene Wasserstoffbeladung zu erklären, muss man annehmen, dass die Sauerstoffbeladung durch den aus dem Innern der Elektrode zunächst diffundierenden Wasserstoff auf einen etwas geringern Druck gehalten wird (im Vergleich zu Elektroden, die keinen Wasserstoff enthalten). Man muss ferner annehmen, dass unter den Versuchsbedingungen Platinwasserstoff mit Sauerstoff rascher reagiert als mit Ozon.

Für die Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit des Ozons ist in jedem Fall der Umstand von Wichtigkeit, dass Sauerstoff (direkt oder indirekt) als ein primäres Produkt der elektrolytischen Reduktion von Ozon erscheint, denn nur dadurch ist die Tatsache erklärbar, dass durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration das Oxydationspotential des Ozons abnimmt und umgekehrt.

#### 1b. Tiefe des Eintauchens, Einstellungsziel, Reproduzierbarkeit der E. K.

Besondere Versuche über den Einfluss partiellen Eintauchens wurden nicht gemacht. Die Erfahrungen, die wir im Laufe unserer Messungen gemacht hatten (vergl. z. B. 8a und 8b S. 213), wiesen indes darauf hin, dass es besser ist, die Elektroden stets ganz eingetaucht zu verwenden.

Die Einstellungszeit hängt von der Konzentration und Durchrührung der Ozonlösung ab. Bei dauerndem Rühren ist die definitive E. K. bis auf ca. 1 Millivolt in ca. 5 Minuten erreicht. Bei nur zeitweisem Rühren sind hierzu etwa 10 Minuten erforderlich. Ist eine Annäherung bis auf ca. 0.5 Millivolt an den definitiven Wert erwünscht, so ist die Zeit natürlich beträchtlich länger: bei zeitweisem Rühren sind hierzu z. B. über 30 Minuten erforderlich. Die Unveränderlichkeit

der E. K. beim Rühren ist in diesem Fall ein gutes Kriterium dafür, dass der Endwert erreicht ist.

Die Reproduzierbarkeit der E. K. einer gegebenen Ozonlösung ist eine gute. Mehrere gleichzeitig eintauchende Platinelektroden zeigten nach längerer Vorbehandlung mit Eisenlösung Unterschiede von höchstens 5 Millivolt. Meist betrug der grösste Unterschied weniger als 3 Millivolt, also die Abweichung vom Mittelwert nur etwa 1 Millivolt.

Kleine, konstante individuelle Verschiedenheiten der Elektroden sind unverkennbar: Häufig zeigt eine Elektrode während mehrerer Tage konstant ein etwas höheres oder niedrigeres Oxydationspotential als die andern Elektroden, ohne dass die Ursache ersichtlich wäre. Wie geringfügige Umstände übrigens auf die E. K. einen Einfluss haben, geht aus folgenden Beispielen hervor. Eine Elektrode wurde beim Herausnehmen aus der Eisenlösung zufällig mit dem Finger berührt. Trotzdem sie zuvor gut mit den beiden andern Elektroden übereingestimmt hatten, zeigte sie jetzt dauernd ein um 11 Millivolt niedrigeres Oxydationspotential. Sie wurde abgewaschen, ausgeglüht und für 20 Minuten in das Eisenbad gesteckt. Sie zeigte jetzt ein um ca. 7 Millivolt niedrigeres Oxydationspotential. Nachdem sie über Nacht im Eisenbad gestanden hatte, stimmte ihr Wert bis auf 1 Millivolt. mit den übrigen Elektroden überein.

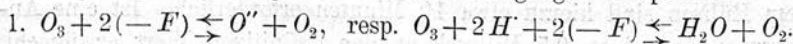
Eine andere Elektrode zeigte einmal plötzlich eine Abnahme des Oxydationspotentials um 15 Millivolt und behielt auch weiterhin dauernd diese geringere E. K. Als mutmassliche Ursache erwies sich ein Sprung in der Einschmelzstelle des Elektrodenstiels in die mit Quecksilber gefüllte Glasröhre.

Der Sprung war so gering, dass er „vakuumdicht“ hielt, trotzdem aber wahrscheinlich genügend gross, um Spuren von Quecksilber auf die Elektrode gelangen zu lassen.

## II. Einfluss der Ozon- und Wasserstoffionkonzentration auf die E. K.

Die Oxydationen durch Ozon verlaufen bekanntlich nach sehr verschiedenen Gleichungen. Ozon kann (wie man sich ausdrückt) sowohl mit einem, wie auch mit zwei und drei seiner Sauerstoffatome oxydierend wirken<sup>1)</sup>.

Es würde dies folgenden Elektrodenvorgängen entsprechen:



<sup>1)</sup> Vergl. die S. 223 näher besprochenen Arbeiten von Brodie, Brunck, Landenburg.



2.  $O_3 + 4(-F) \rightleftharpoons O'' + \frac{1}{2} O_2$ , resp.  $O_3 + 4H + 4(-F) \rightleftharpoons 2H_2O + \frac{1}{2} O_2$ .  
 3.  $O_3 + 6(-F) \rightleftharpoons 3O''$  „  $O_3 + 6H + 6(-F) \rightleftharpoons 3H_2O$ .

Endlich sind Vorgänge denkbar, wo Ozon ebenso wie Hydroperoxyd durch Reduktion von Sauerstoff entsteht, also umgekehrt zu Sauerstoff oxydiert werden kann<sup>1)</sup>. Der entsprechende Elektrodenvorgang würde lauten:

4.  $O_3 + O'' + 2(+F) = 2O_2$  resp.  $O_3 + H_2O + 2(+F) = 2H + 2O_2$ .

Die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration wäre in diesen vier Fällen durch folgende Formeln gegeben:

1.  $\pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung}) = \pi_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{O_3 \times (H')^2}{O_2}$ ,
2. „ „ „  $= \pi_2 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{O_3 \times (H')^4}{\sqrt{O_2}}$ ,
3. „ „ „  $= \pi_3 + \frac{RT}{6F} \ln O_3 \times (H')^6$ ,
4. „ „ „  $= \pi_4 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{O_3}{(H')^2 \times O_2^2}$ .

In den ersten drei Fällen müsste mit steigender Konzentration des Ozons und des Wasserstoffions das Oxydationspotential der Elektrode zunehmen (die Elektrode also zunehmend positiver oder kathodischer werden). Wenn dagegen Ozon nach Gleichung 4 reagiert, so müsste umgekehrt mit steigender Konzentration des Ozons und des Wasserstoffions das Oxydationspotential abnehmen, ähnlich wie dies von Haber und Grinberg<sup>2)</sup> für Hydroperoxyd gefunden wurde.

### IIa. Orientierende Versuche.

Die Versuche wurden bis auf einen in der Weise durchgeführt, dass in die zu untersuchende Säurelösung, in welche die Platinelektrode tauchte, Ozon eingeleitet wurde. Von Zeit zu Zeit wurde die E. K. dieser Elektrode gegen eine Normalkalomelektrode gemessen. Um

<sup>1)</sup> Vergl. Luther, Diese Zeitschr. **36**, 394 (1901). Die Bildung von Ozon bei der langsamen Oxydation von Phosphor kann formal nach diesem Schema, als Reduktion von Sauerstoff durch Phosphor zu Ozon aufgefasst werden. Die von Ostwald (Diese Zeitschr. **34**, 248, 1900) verlangte Koppelung würde hier — wie bei allen sonstigen Oxydations- und Reduktionsvorgängen — durch den Umstand gegeben sein, dass keine freien Ladungen auftreten. Also an Stelle der Koppelung durch einen Zwischenstoff ( $P_2O_5$ ) Koppelung durch  $F^s$ . Vergl. die Ausführungen Habers über Hydroperoxyd, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441 (1901).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 37 (1898).

eine grössere Ozonkonzentration zu erzielen, wurde elektrolytischer ozonhaltiger Sauerstoff in einem Berthelotschen Ozonisator noch weiter ozonisiert. Fig. 3 zeigt das Schema der Versuchsanordnung.

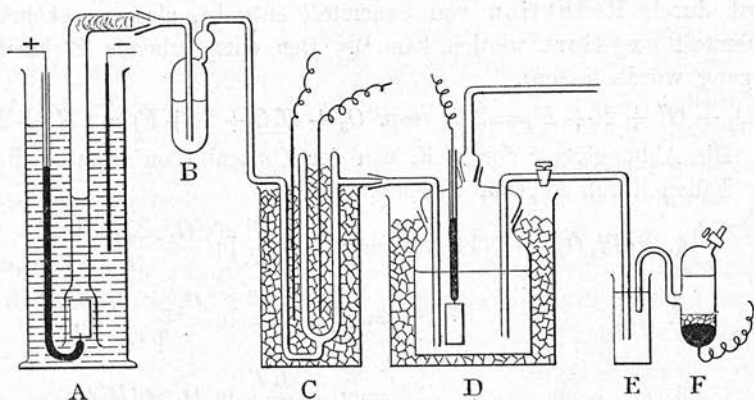


Fig. 3.

A ist das Gefäss zur Entwicklung elektrolytischen Sauerstoffs. Als Elektrolyt diente verdünnte Schwefelsäure nach Hoffmann (1 Volumen  $H_2SO_4$  + 5 Volume  $H_2O$ ). Die Kathode bestand aus Kupfer oder Blei, die Anode aus Platin oder Blei. Das Auffangerohr für Sauerstoff war oben mit Glaswolle gefüllt und mittels Schliff<sup>1)</sup> mit dem Schwefelsäure-trockengefäss B verbunden. Dieses war direkt an den Berthelotschen Ozonisator C angeblasen, der in einer Kältemischung stand. Der Ozonisator war mittels Schliff mit dem eigentlichen Elektrodengefäss D verbunden. Dasselbe war in Eis eingepackt und hatte einen eingeschliffenen Stopfen in den folgende Röhren eingblasen waren: 1. das Ozonzuleitungsrohr; 2. ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr, in dessen unterm Ende der Elektrodenstiel eingblasen war; 3. einen Tubus, in welchen mittels Schliffes das Ozonableitungsrohr eingesetzt war, und welches zur Entnahme von Flüssigkeitsproben diente; 4. das Verbindungsrohr mit der Normalelektrode. Dasselbe hatte einen (von Fett befreiten) Hahn, der während der Messung geschlossen blieb<sup>2)</sup>. Das Verbindungsrohr war mit derselben Säure gefüllt und tauchte in das mit  $\frac{1}{10}$ -norm.  $KCl$  gefüllte Zwischengefäss E, in welches auch die Mündung der Normalelektrode F tauchte.

Bei der sehr geringen Geschwindigkeit, mit der sich Ozon in wäss-

<sup>1)</sup> Alle Schliffe waren von Fett befreit und mit Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure gedichtet.

<sup>2)</sup> Vergl. Ostwald-Luther, Seite 378.



rigen Lösungen löst (s. w. u.) und der relativ grossen Einstellungs-  
geschwindigkeit der E. K. schien dies Verfahren, die E. K. während der  
Sättigung zu messen, berechtigt. Unmittelbar nach jeder Messung der  
E. K. wurden der Lösung mittels einer Pipette<sup>1)</sup> 20 ccm entnommen und  
zur Gehaltsbestimmung verwendet.

Die Bestimmung geschah durch Titration des aus neutralem Jod-  
kalium ausgeschiedenen Jods mittels Thiosulfat. Da nach Brodie<sup>2)</sup>,  
Brunck<sup>3)</sup> und Ladenburg<sup>4)</sup> die Jodausscheidung in saurer und neu-  
traler Lösung verschieden ist, und nach Ladenburg die Resultate in  
saurer Lösung stark schwanken, wir aber gezwungen waren, in saurer  
Lösung zu titrieren, so hofften wir wenigstens, in sich übereinstimmende  
Resultate zu erhalten, wenn wir stets unter den gleichen Bedingungen  
titrierten. Es wurden die herauspipettierten 20 ccm sofort in über-  
schüssige neutrale Jodkaliumlösung gebracht und die ausgeschiedene  
Jodmenge sofort mit verdünntem (ca.  $\frac{1}{200}$ -norm.) Thiosulfat titriert. Die  
Nachbläuung wurde nicht berücksichtigt.

Wie im Verlauf der spätern Versuche festgestellt wurde, müssen  
ganz bestimmte Vorsichtsmassregeln innegehalten werden, damit bei  
dieser Methode übereinstimmende, d. h. der Ozonkonzentration proportionale  
Angaben erhalten werden (näheres s. w. u.). Diese orientierenden Ver-  
suche geben daher nur ein angenähertes Bild vom elektromotorischen  
Verhalten des Ozons, und es ist unsicher, ob sie direkt mit den spätern  
genauern verglichen werden können.

Zum Verständnis der Tabellen sei folgendes bemerkt:

Die Temperatur der Ozonlösung betrug bei allen Versuchen ca.  $+ 1^{\circ}$ .

Die erste Spalte gibt die Konzentration der Ozonlösung ausge-  
drückt in Milliäquivalenten Jod, welche von einem Liter der Ozonlösung  
(unter den bei der Titration innegehaltenen Bedingungen) in Freiheit  
gesetzt werden.

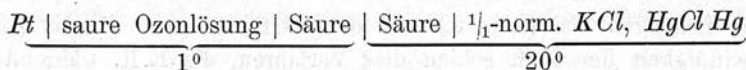
Die zweite Spalte gibt die direkt gemessene E. K.  $\pi(Pt, O_3) -$   
 $\pi(Hg, KCl)$  der Kette:

<sup>1)</sup> Als Schutz diente ein Natronkalkröhrchen. Trotzdem haben wir genug Ge-  
legenheit gehabt, Ozon zu riechen und zu schmecken. Sehr verdünntes Ozon riecht  
angenehm, wie frischer Schnee, mässig konzentriertes hat den charakteristischen  
Ozongeruch. Sehr konzentriertes, besonders in Lösungen, riecht mehr süsslich, etwa  
wie Chlorkalk (vergl. Bayer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 853. 1901),  
oder wie konzentrierte Schwefelsäure, die durch organischen Staub verunreinigt ist.  
Der Geschmack von Ozon erinnert sehr an den einer sehr verdünnten Permanganatlösung.

<sup>2)</sup> Phil. Trans. **162**, 435 (1872).

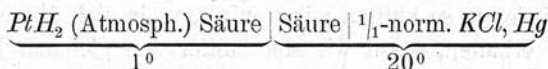
<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1835 (1900).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1184 (1901).



Wegen der Unsicherheit, mit der die Berechnung der verschiedenen Potentialdifferenzen (Säure kalt — Säure warm; Säure — Chlorkaliumlösung) behaftet ist, sowie wegen der Unsicherheit, welche über die Wasserstoffionkonzentration der verwendeten Säuren herrscht, liessen sich die Versuche nur schlecht zur Berechnung des Einflusses der Wasserstoffionkonzentration auf die E. K. des Ozons verwenden.

Es wurden daher nachträglich die E. K. von Wasserstoffquecksilberketten:



gemessen. Es wurden hierbei stets zwei Wasserstoffelektroden gleichzeitig benutzt, von denen eine vor dem Versuch elektrolytisch mit Wasserstoff übersättigt war. Sehr reiner Wasserstoff, der ohne weitere Waschung verwendet werden konnte, wurde aus Wasser und amalgamiertem Aluminium<sup>1)</sup> hergestellt. Um Reduktionserscheinungen zu vermeiden, wurde an Stelle von Salpetersäure, wie sie bei den Ozonversuchen verwendet wurde, Salzsäure genommen. Es ist also die Ausnahme gemacht, dass bei gleicher Konzentration die beiden Säuren auch gleiche *H*-Ionkonzentration haben, und dass der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten von  $NO_3'$  und  $Cl'$  unwesentlich ist. Die Zahlenwerte der gefundenen E. K. sind in der ersten Tabelle angegeben.

Die dritte Spalte gibt die mit Hilfe der obigen Zahlen berechneten E. K. der Ketten:  $Pt$ , Ozon, Säure,  $H_2Pt$  bei ca.  $+1^{\circ}$ .

$$\pi(Hg, \frac{1}{10}\text{-norm. } KCl)_{20^{\circ}} - \pi(Pt, H_2)_{1^{\circ}} \text{ in Volt.}$$

	übersättigt	ungesättigt	Mittel
$\frac{1}{10}$ -norm. $HCl$	0.3266	0.3262	+ 0.326
$\frac{1}{10}$ -norm. $HCl$	0.3654	0.3644	+ 0.365
$\frac{1}{10}$ -norm. $H_2SO_4$	0.3392	0.3390	+ 0.339
$\frac{1}{10}$ -norm. $H_2SO_4$	0.3746	0.3746	+ 0.375

$\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  (1 Mol = 2 Liter).

<i>C</i>	$\pi(Pt, O_3)_{1^{\circ}} - \pi(Hg, KCl)_{20^{\circ}}$	$\pi(Pt, O_3)_{1^{\circ}} - \pi(Pt, H_2)_{1^{\circ}}$
0.64	+ 1.293	+ 1.632
0.65	+ 1.299	+ 1.638
0.82	+ 1.308	+ 1.647
1.4	+ 1.321	+ 1.660
2.2	+ 1.337	+ 1.676
4.2	+ 1.354	+ 1.693

<sup>1)</sup> Bodenstein, Diese Zeitschr. 22, 3 (1897).



Bei dem folgenden Versuch wurde eine konzentrierte Ozonlösung mit  $\frac{1}{1}$ -norm.  $H_2SO_4$  verdünnt.

C	$\pi(Pt, O_3)_{10} - \pi(Hg, KCl)_{20}$	$\pi(Pt, O_3)_{10} - \pi(Pt, H_2)_{10}$
2.0	+ 1.329 Volt	+ 1.668
1.4	+ 1.309	+ 1.648
0.9	+ 1.299	+ 1.638
0.6	+ 1.275	+ 1.614
(0.3	+ 1.235	+ 1.574)

$\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  (1 Mol = 20 Liter).

1.1	+ 1.267	+ 1.642
1.8	+ 1.280	+ 1.655
2.3	+ 1.289	+ 1.664
3.3	+ 1.300	+ 1.675
4.3	+ 1.311	+ 1.686
4.0	+ 1.311	+ 1.686
0.8	+ 1.253	+ 1.628
2.0	+ 1.291	+ 1.666
2.4	+ 1.296	+ 1.671
3.5	+ 1.302	+ 1.677
4.2	+ 1.316	+ 1.691

$\frac{1}{10}$ -norm.  $HNO_3$  (1 Mol = 10 Liter).

0.8	+ 1.250	+ 1.615
1.6	+ 1.285	+ 1.650
2.4	+ 1.295	+ 1.660
3.6	+ 1.316	+ 1.681
4.4	+ 1.323	+ 1.688
4.2	+ 1.323	+ 1.688
0.7	+ 1.261	+ 1.626
1.8	+ 1.290	+ 1.655
2.9	+ 1.309	+ 1.674
3.2	+ 1.317	+ 1.682
3.6	+ 1.315	+ 1.680
0.8	+ 1.248	+ 1.613
1.3	+ 1.279	+ 1.644
2.2	+ 1.300	+ 1.665
3.6	+ 1.313	+ 1.678
4.3	+ 1.317	+ 1.682
4.0	+ 1.311	+ 1.676

$H_2PO_4$  (1 Mol = 2 Liter).

0.5	+ 1.249
1.3	+ 1.282
1.7	+ 1.293
2.7	+ 1.301
3.3	+ 1.306

In Figur 4 sind die Resultate der Messungen an Schwefelsäure und Salpetersäure in Koordinaten eingetragen. Als Abscissen sind die Logarithmen der Konzentration, als Ordinaten die E. K. der Ozon-Wasserstoffelemente eingetragen. Die Messungen an  $1/1$ -norm.  $H_2SO_4$  sind durch Dreiecke, die an  $1/10$ -norm.  $H_2SO_4$  durch Vierecke, die an  $1/10$ -norm.  $HNO_3$  durch Kreise gekennzeichnet.

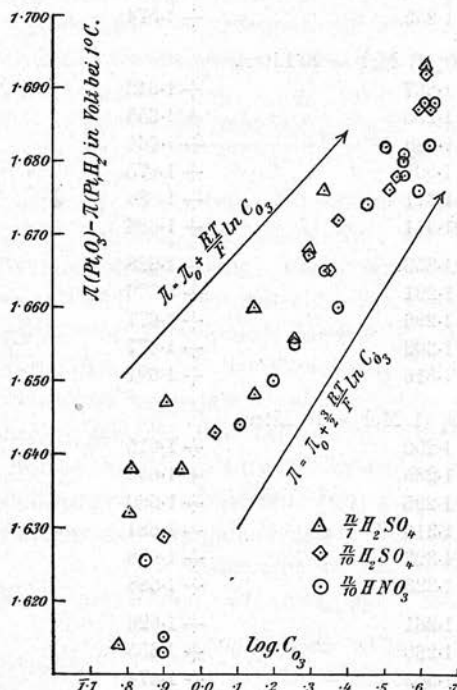


Fig. 4.

Die Fig. zeigt zunächst, dass die einzelnen Versuche nicht sehr gut untereinander übereinstimmen. Indes sind keinerlei systematische Unterschiede zwischen den Kurven in verschiedenen konzentrierten  $H$ -Ionenlösungen zu konstatieren. Daraus folgt, dass die E. K. der Kette  $Pt|Ozon|Säure|Pt, H_2$  unabhängig von der  $H$ -Ionenkonzentration ist, d. h. dass die E. K.  $\pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung})$  sich durch die Formel darstellen lässt:

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung}) = A + \frac{RT}{F} \ln C_R.$$

Für die Bestimmung der Abhängigkeit der E. K. von der Ozonkonzentration sind die Messungen offenbar nicht genau genug. Aus der Tatsache, dass die Punkte mehr oder minder auf einer Geraden liegen, ergibt sich, dass die E. K. proportional dem Logarithmus

irgend welcher Potenz der Ozonkonzentration wächst, und zwar liegt diese Potenz zwischen 1.5 und 1. Dies geht am einfachsten aus der Betrachtung der beiden Hilfslinien der Figur hervor. Dieselben geben die Richtung der Kurve an, welche sie haben musste, wenn die E. K. einmal durch:

$$\pi_{Ozon} - \pi_{Flüss.} = B + \frac{RT}{F} \cdot \frac{3}{2} \ln C_{Ozon},$$

das andere Mal durch:

$$\pi_{Ozon} - \pi_{Flüss.} = B_1 + \frac{RT}{F} \cdot \ln C_{Ozon}$$

ausgedrückt werden könnte.



Die Vorversuche führen also zu folgender Formel für die Abhängigkeit der E. K. von der Ozon- und  $H$ -Ionkonzentration:

$$\pi_{\text{Ozon}} - \pi_{\text{Lös.}} = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{O}_3} \times C_H, \text{ resp. } \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{O}_3}^{3/2} \times C_H.$$

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wurde durch genauere sorgfältig ausgeführte Versuche zu Gunsten der erstern getroffen. Als hauptsächlichste Quelle der Unsicherheit erwies sich die Gehaltsbestimmung der sauern Ozonlösungen, und es soll daher zunächst auf diesen Punkt etwas näher eingegangen werden.

Immerhin ergeben schon die Vorversuche das positive Resultat, dass für das elektromotorische Verhalten sicher keine der S. 217 angeführten theoretischen Formeln gültig ist.

## 2 b. Titration des Ozons in saurer Lösung.

Die Tatsache, dass Ozon je nach den Umständen in sehr verschiedener Weise reagieren kann, wurde in umfassender Weise zuerst durch die sorgfältige Arbeit von Brodie<sup>1)</sup> festgestellt, nachdem schon vorher durch Soret<sup>2)</sup> und Meissner<sup>3)</sup> einzelne Beispiele für diese Erscheinung beigebracht waren.

Da Resultate der Brodieschen Untersuchung in den gebräuchlichsten Nachschlagewerken<sup>4)</sup> gar nicht oder nur sehr unvollständig erwähnt sind, und da sich auch in den neuern Arbeiten über denselben Gegenstand<sup>5)</sup> kein Hinweis auf Brodie findet, so mögen bei der Wichtigkeit der Angelegenheit nicht bloss für die Titration des Ozons, sondern auch für die Theorie der Oxydationswirkungen des Ozons hier kurz die Resultate der Brodieschen Arbeit mitgeteilt werden.

Brodie stellt zunächst fest, dass Ozon bequem in gläsernen Gasometern über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt und volumetrisch gemessen werden kann. Auf diese Weise konnte er sehr genau die Volumenänderung, welche bei den Änderungen, die Ozon unter verschiedenen Umständen erleidet, bestimmen.

Er fand hierbei, dass die Gleichung, nach welcher Ozon reagiert, sehr verschieden sein kann, dass aber die Molekularkoeffizienten der verschiedenen Reaktionsschemata im allgemeinen in einfachen, rationalen Verhältnissen stehen.

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 162, 435 (1872).    <sup>2)</sup> Lieb. Ann. 130, 54 (1864); 138, 45 (1866).

<sup>3)</sup> Untersuchungen über den Sauerstoff 1869.

<sup>4)</sup> Jahresberichte 1872; Graham-Otto; Gmelin-Kraut; Dammer; Fehlings Handwörterbuch der Chemie; Engler, Über Ozon.

<sup>5)</sup> Brunck, loc. cit. — Ladenburg, loc. cit.

Die Gehaltsbestimmung der Ozonsauerstoffgemenge wurde stets durch Titration (nach vorangegangener Ansäuern) des aus neutraler Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods ausgeführt, weil diese Reaktion sich als vollkommen störungsfrei erwies und stets übereinstimmende Resultate ergab<sup>1)</sup>.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate Brodies kurz zusammengestellt.

Im Abschnitt C steht in Spalte 1 der Stoff, mit dem Ozon in Berührung gebracht wurde; in Spalte 2 die Anzahl der Sauerstoffäquivalente (*O*), die pro Mol. Ozon ( $O_3$ ) in Reaktion treten; in Spalte 3 die Anzahl der Versuche und in 4 die Temperatur.

A. Indifferent sind: Gold, Aluminium,  $Na_2CO_3$ -Lösung beliebiger Konzentration (? L. u. I).

B. Katalysierend wirken: Erhitzen, metallisches Silber<sup>2)</sup>,  $MnO_x$ ,  $KOH$  gelöst.

C. Reduktion (Schema:  $O_3 + 2F$ ).

<i>KJ</i> , neutral, bei beliebiger Konzentration und Temp.	1	1	
Kupfer (metallisches)	ca. 1	1	18°
$HgNO_3$	ca. 1	2	18°
$H_2O_2 + Na_2CO_3$ , resp. + $NaHCO_3$	$1.06 \pm 0.04$	7	18°
$FeCl_2$ , resp. $FeSO_4$ (neutral?)	ca. 1	3	18°

Schema: ( $O_3 + 4F$ ).

<i>HJ</i> , konzentriert <sup>3)</sup> , ( $\frac{2}{3}$ - bis $\frac{1}{2}$ -norm.)	$1.99 \pm 0.02^4$	33	18°
( <i>HJ</i> , verdünnt <sup>5)</sup> )	ca. 1.5	7	18°
( $\frac{1}{3}$ - bis $\frac{1}{2}$ -norm.)	(1.4–1.7)		
<i>HJ</i> , konzentriert $\frac{2}{3}$ -norm.	ca. 1.9	2	55°
$Na_2S_2O_3$ + konzentriert <sup>6)</sup> . $Na_2CO_3$ }	$2.03 \pm 0.04$	22	0° und 14°
Baryumpolysulfid <sup>7)</sup>	2.04	6	0°
Natriumpolysulfid <sup>7)</sup>	2.13	11	0°

Schema: ( $O_3 + 5F$ ) (?).

<i>HJ</i> , konzentriert, $\frac{2}{3}$ -norm. <sup>6)</sup>	2.4	5	0°
<i>NaHS</i> , konzentriert <sup>7)</sup>	2.5	5	20°

<sup>1)</sup> Vgl. Babo und Claus, Lieb. Ann. Suppl.-Bd. II, 297 (1863). — Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1835 (1900).

<sup>2)</sup> ca. 10% des Ozons werden zur Bildung von  $Ag_2O_2$  verbraucht.

<sup>3)</sup> Korrektur wegen Oxydation durch Sauerstoff ist angebracht.

<sup>4)</sup> Meissner, Untersuchung über den Sauerstoff, S. 95, findet 2.02.

<sup>5)</sup> Die Zahlen für die verdünntesten Lösungen sind nicht berücksichtigt, weil die Gesamtmenge von *HJ* unzureichend war.

<sup>6)</sup> Korrektur wegen Oxydation durch Sauerstoff angebracht.

<sup>7)</sup> Korrektur wegen Oxydation durch Sauerstoff nicht angebracht. Die Baryumpolysulfidlösung schied Schwefel ab.

$(NaHS, \text{ sehr verd\u00fcnnt}^1)$	2.2	1)
$BaS^1)$	2.45	2
$K_2S^1)$	2.6	1
Schema ( $O_3 + 6F$ ).		
$Na_2S_2O_3, \text{ neutral}^2)$	$3.02 \pm 0.01$	17 0° und 18°
$Na_2S_2O_3 + \text{ verd\u00fcnnt}$	$3.02 \pm 0.01$	10 0° und 18°
$Na_2CO_3$		
Terpentin\u00f6l <sup>3)</sup>	$3.02 \pm 0.03^4)$	8 0° und 10°
$SnCl_2, \text{ konzentriert} + HCl^5)$	3.4	5 0°
$SnCl_2 \text{ verd\u00fcnnt} + HCl$	3.1	2 0°

Die Reaktion zwischen gasf\u00f6rmigem Ozon und saurer Jodkaliuml\u00f6sung ist nach Brodie ziemlich bedeutenden St\u00f6rungen unterworfen: der wahrscheinliche Fehler der Einzelbestimmung betr\u00e4gt  $\pm 6\%$ . Einen \u00e4hnlichen Fehler findet auch Ladenburg (l. c.), w\u00e4hrend Brunck (l. c.) die Reaktion zwischen Ozon und saurer Jodkaliuml\u00f6sung f\u00fcr glatt h\u00e4lt<sup>6)</sup>.

Nach Brodie ist das Reaktionsschema sehr wesentlich von der *HJ*-Konzentration abh\u00e4ngig, doch ist dies m\u00f6glicherweise auf den Umstand zu schieben, dass in den konzentrierteren L\u00f6sungen die nachtr\u00e4gliche Jodausscheidung beim Beginn der Titration bereits praktisch zu Ende war, w\u00e4hrend sie in den Versuchen mit verd\u00fcnnern L\u00f6sungen nur zum geringen Teil abgelaufen war. Brodie erw\u00e4hnt \u00fcbigens nirgends diese „Nachbl\u00e4uung“, und es scheint daher, dass erst durch die Untersuchungen von Brunck (l. c.) und Ladenburg (l. c.) erwiesen ist, dass diese nachtr\u00e4gliche Jodausscheidung einen relativ bedeutenden Anteil der gesamten ausgeschiedenen Jodmenge ausmacht.

F\u00fcr die Titration von Ozon in saurer L\u00f6sung mit *KJ* ist daher nach den Versuchen von Brodie und Ladenburg keine zu grosse Genauigkeit zu erwarten<sup>7)</sup>. Es darf indes nicht vergessen werden, dass Brodie und Ladenburg mit gasf\u00f6rmigem Ozon arbeiteten, welcher relativ langsam durch die saure Jodidl\u00f6sung geleitet wurde, w\u00e4hrend

<sup>1)</sup> Siehe Anm. <sup>7)</sup> auf voriger Seite.

<sup>2)</sup> Die L\u00f6sung war zum Schluss „stark sauer“ (?).

<sup>3)</sup> Dampfdruck in Betracht gezogen.

<sup>4)</sup> Soret fand als Mittel seiner ersten f\u00fcnf Versuche 3.4, aus fernern sieben Versuchen 2.8.

<sup>5)</sup> Oxydation durch Sauerstoff ber\u00fccksichtigt. Korrektur unsicher.

<sup>6)</sup> Vergl. Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2282 (1900).

<sup>7)</sup> Die Titration mit  $FeSO_4$  ist bei kleinen Ozonkonzentrationen, wegen der geringern Empfindlichkeit des Endpunktes nicht vorzuziehen. \u00dcber die Titration mit  $As_2O_3$  fanden wir in der Literatur keine genauen Angaben. Beides sind zudem Restmethoden.



wir mit Ozonlösungen arbeiteten, bei denen *a priori* grössere Regelmässigkeit zu erwarten war.

Es fragt sich zunächst, was vorteilhafter ist: die erste Jodausscheidung als Mass für die Ozonkonzentration zu wählen oder die gesamte (einschliesslich der nachträglichen Jodausscheidung). Im erstern Falle läuft man Gefahr, dass durch Hineinspielen der Nachbläuung in die erste Titration der Verbrauch an Thiosulfat zu gross ausfällt. Im letztern Falle muss man dagegen einige Zeit mit der Titration warten, und während dieser Zeit kann auch der gelöste und aus Ozon entstandene Sauerstoff mit Jodion reagieren. Unter der Voraussetzung, dass der Stoff, welcher die Nachbläuung bedingt, wirklich Hydroperoxyd ist — und auch unsere Versuche sprechen indirekt für diese Annahme<sup>1)</sup> —, erhält man einige praktische Winke. Eine Abkürzung der Nachbläuungszeit durch Erhöhung der Jodidkonzentration führt nicht zum Ziel, denn hierdurch wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Hydroperoxyd und Jodion erhöht, aber in demselben Verhältnis auch die Reaktionsgeschwindigkeit des gelösten Sauerstoffs mit Jodion, wie einige besonders angestellte Versuche zeigten. Der prozentische Fehler bleibt also derselbe.

Auch durch Zusatz von Katalysatoren (vergl. Brode, Diese Zeitschr., 37, 257, 1901) scheint man das Verhältnis der beiden Reaktionen nicht ändern zu können, da, wie es scheint, alle Katalysatoren, welche die Reaktion  $H_2O_2 + J'$  beschleunigen, dasselbe auch gegenüber der Reaktion  $O_2 + J'$  tun.

Mehr Aussicht bietet die Änderung der *H*-Ionkonzentration. Denn während die Reaktion  $H_2O_2 + J'$  relativ unempfindlich gegen Änderungen der *H*-Ionkonzentration ist (Brode, l. c.), ergaben unsere Handversuche, dass die Reaktionsgeschwindigkeit  $O_2 + J'$  proportional der *H*-Ionkonzentration zu verlaufen scheint, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit in sehr geringen *H*-Ionkonzentrationen (Überschuss von Natriumacetat) praktisch gleich Null wird.

Durch Erhöhung der Jodidkonzentration bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Natriumacetat kann also die Geschwindigkeit der Folge-reaktion sehr vergrössert werden, ohne dass der gelöste Sauerstoff messbare Störungen verursacht. Indes wird durch Zusatz von Natriumacetat zur Jodlösung die erste Jodausscheidung durch Ozon schwankend.

Wollte man also die gesamte Jodausscheidung bestimmen, so müsste man zunächst die Ozonlösung zu der Jodkaliumlösung fügen, dann Na-

<sup>1)</sup> Vergl. dagegen Garzarolli-Thurnlackh, Wien. Monatsh. 22, 955 (1901).

triumacetat hinzusetzen und dann nach einiger Zeit titrieren. Wir zogen es der Einfachheit wegen vor, die erste Jodausscheidung zu bestimmen.

Um übereinstimmende und der Ozonkonzentration proportionale Zahlen zu erhalten muss die Konzentration der Jodkaliumlösung einen bestimmten maximalen Betrag haben, der sich durch folgende Überlegungen annähernd angeben lässt. Aus den Messungen von Brode (l. c.) über die Geschwindigkeit der Reaktion  $H_2O_2 + J'$  lässt sich berechnen, dass bei Zimmertemperatur und mittlerer Säurekonzentration der durch überschüssiges Jodion pro Minute reduzierte Bruchteil des vorhandenen Wasserstoffperoxyds numerisch annähernd gleich der Jodionkonzentration (Äquivalent pro Liter) ist<sup>1)</sup>.

Vom Momente des Vermischens der Ozonlösung mit der Jodkaliumlösung bis zur Beendigung der Titration vergehen etwa 1—2 Minuten. Sollen in dieser Zeit nicht mehr als etwa 2% des entstandenen Hydroperoxyds reagiert haben, so muss die Jodionkonzentration im Gemenge nicht mehr als etwa 100-norm. sein. Wir nahmen daher bei den genauen Versuchen stets 10 ccm einer  $\frac{1}{50}$ -norm. *KJ*-Lösung, während die Menge der Ozonlösung meist 20 ccm betrug. Die Konzentration des Jodions im Gemenge betrug also höchstens  $\frac{1}{150}$ -norm. Diese Menge reichte in allen Fällen aus, um das hineingebrachte Ozon zu reduzieren; die Konzentration war andererseits so klein, dass während der Titration keine merklichen Fehler durch Hineinspielen der Nachbläuung zu befürchten waren. Es darf nicht vergessen werden, dass die wirkliche Konzentration des Jodions noch kleiner war, da ein Teil durch Ozon oxydiert und hierdurch ein anderer Teil durch das ausgeschiedene Jod gebunden wird. Zur Sicherheit noch verdünntere Jodkaliumlösungen zu verwenden, ist nicht ratsam, da dann grössere Volume angewandt werden müssen, und hierbei die Gefahr wächst, dass durch die in jedem destillierten Wasser vorhandenen organischen Stoffe reduzierend auf das Ozon wirken. Ebenfalls nicht ratsam scheint es zu sein, die Jodkaliumlösung angesäuert zu verwenden, weil hierbei — nach einigen Handversuchen — die Resultate weniger konstant werden. Ebenso gibt das Hinzufügen von neutraler Jodkaliumlösung zu der angesäuerten Ozonlösung schwankendere Resultate als die umgekehrte Reihenfolge des Vermischens.

<sup>1)</sup> Einige gelegentliche Messungen über die Geschwindigkeit der Nachbläuung ergeben eine angenäherte Übereinstimmung mit den aus den Brodieschen Zahlen berechneten Werten. Es ist dies der Seite 226 erwähnte indirekte Wahrscheinlichkeitsgrund dafür, dass der „nachbläuende“ Stoff  $H_2O_2$  ist.

Das Titrationsverfahren bei den genauern Bestimmungen bestand daher in folgendem. Es wurde die abgemessene Menge der Ozonlösung mittels einer rasch ablaufenden Pipette in 10 ccm einer  $\frac{1}{50}$ -norm. Jodkaliumlösung hineingebracht, umgerührt, mit etwas Stärke versetzt und unmittelbar darauf rasch mit einer  $\frac{1}{200}$ -norm. Thiosulfatlösung auf farblos titriert. Von der verbrauchten Thiosulfatmenge wurde konstant 0.2 ccm abgezogen. Es ist dies der durch eine Reihe blinder Versuche ermittelte Betrag des „Übertitrierens“ bei raschem Titrieren auf farblos. Es wurden meist 20, resp. 25 ccm der Ozonlösung in der obigen Weise titriert, bei verdünntern Ozonlösungen entsprechend mehr: 50 ccm, auch 100 ccm.

Von den zahlreichen Titrationsen geben wir in den folgenden Tabellen nur die, welche sich auf die Prüfung der Brauchbarkeit der angewandten Methode und auf die Bestimmung des Faktors zur Berechnung der absoluten Ozonkonzentration beziehen.

I. 20 ccm einer Lösung von Ozon in  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  wurden hinzugefügt zu:

1. 10 ccm  $\frac{1}{50}$ -norm.  $KJ$ , sofort mit  $\frac{1}{200}$ -norm.  $Na_2S_2O_3$  titriert  
= 11.4 (-0.2) = 11.2 ccm
2. Ganz wie 1. = 11.3 (-0.2) = 11.1 ccm
3. 30 ccm  $\frac{1}{150}$ -norm.  $KJ$  = 11.1 (-0.2) = 10.9 ccm
4. 20 ccm  $\frac{1}{200}$ -norm.  $FeSO_4$ , schwach angesäuert. Nach 30 Min.  
mit  $\frac{1}{200}$ -n. Permanganat zurücktitriert. Verbrauch 12.5 ccm,  
also oxydiert 20-12.5 = 7.5 ccm
5. Ganz wie 4. = 7.5 ccm
6. Ganz wie .. 11.2 (-0.2) = 11.0 ccm

II. 20 ccm einer Ozonlösung in  $\frac{1}{100}$ -norm.  $H_2SO_4$  wurden hinzugefügt zu:

1. 10 ccm  $\frac{1}{50}$ -norm.  $KJ$ , sofort mit  $\frac{1}{200}$ -norm.  $Na_2S_2O_3$  titriert  
= 8.6 (-0.2) = 8.4 ccm
2. 20 ccm  $\frac{1}{100}$ -norm.  $H_2SO_4$ <sup>1)</sup>; 25 ccm hiervon wurden zu 10 ccm  
 $\frac{1}{50}$ -norm.  $KJ$  gefügt und sofort titriert = 5.4 (-0.2) = 5.2 ccm  
 $\frac{1}{200}$ -norm.  $Na_2S_2O_3$ . Das gesamte Ozon =  $\frac{5.2 \times 40}{25}$  = 8.3 ccm
3. 50 ccm  $\frac{1}{150}$ -norm.  $H_2SO_4$ . Hiervon 50 ccm zu 10 ccm  $\frac{1}{50}$ -n.  
 $KJ$ . Sofort titriert = 6.0 (-0.2) = 5.8 ccm  
 $\frac{1}{200}$ -n.  $Na_2S_2O_3$ . Das gesamte Ozon entspricht =  $\frac{5.8 \times 70}{50}$  = 8.1 ccm
4. 20 ccm  $\frac{1}{1}$ -norm.  $H_2SO_4$ ; 25 ccm hiervon titriert  
= 5.4 (-0.2) = 5.2 ccm  
 $\frac{1}{200}$ -norm.  $Na_2S_2O_3$ . Das gesamte Ozon =  $\frac{5.2 \times 40}{25}$  = 8.3 ccm

<sup>1)</sup> Hier, wie bei den übrigen Verdünnungsversuchen wurde zum Verdünnen „sterilisierte“ Säure verwendet, die durch Stehen mit etwas Ozon von den reduzierbaren Verunreinigungen befreit war. Der Überschuss von Ozon wurde durch Erwärmen oder einen wattenfiltrierten Luftstrom entfernt.



5. 20 ccm  $\frac{1}{200}$ -norm.  $FeSO_4$ , schwach angesäuert. Nach 30 Min.  
mit  $\frac{1}{200}$ -norm.  $KMnO_4$  zurücktitriert = 14.6 ccm  $\frac{1}{200}$ -norm.  
 $KMnO_4$ . Oxydiert 20.0—14.6 = 5.4 ccm
6. Wie 1. = 8.3 (— 0.2) = 8.1 ccm
- III. 20 ccm einer neutralen Ozonlösung wurden hinzugefügt zu:
1. 10 ccm  $\frac{1}{50}$ -norm.  $KJ$ ; darauf mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  ver-  
setzt und vorsichtig mit  $\frac{1}{200}$ -n.  $Na_2S_2O_3$  auf farblos titriert = 6.3 ccm
2. 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$ ; hiervon 25 ccm sofort titriert = 6.0  
(— 0.2) = 5.8  $\frac{1}{200}$ -n.  $Na_2S_2O_3$ . Gesamtes Ozon =  $\frac{5.8 \times 40}{25}$  = 9.3 ccm
3. 20 ccm  $\frac{1}{200}$ -norm.  $FeSO_4$  (+ 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$ ). Zum  
Zurücktitrieren nach 30 Min. verbraucht 13.8 ccm  $\frac{1}{200}$ -norm.  
 $KMnO_4$ . Oxydiertes Ferrosalz = 20.0—13.8 = 6.2 ccm
4. 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$ ; hiervon 25 ccm zu 20 ccm  $\frac{1}{200}$ -norm.  
 $FeSO_4$ . Oxydiertes Eisen (nach 30 Min.) = 3.7 ccm  $\frac{1}{200}$ -n.  
 $KMnO_4$ . Dem gesamten Ozon entsprechen =  $\frac{3.7 \times 40}{25}$  = 5.9 ccm
5. Wie 1. = 6.1 ccm

Aus dem Vergleich der Versuche I(1), I(2), I(6), ferner II(1), II(6) ergibt sich, dass die Titration verschiedener Proben derselben sauren Ozonlösung übereinstimmende Werte ergibt, und zwar, wie I(3) zeigt, spielt hierbei die  $KJ$ -Konzentration keine Rolle. Aus dem Vergleich der Versuche II(2) und II(4) sieht man, dass bei den verwendeten Säurekonzentrationen diese letztern keine Rolle spielen. Aus den Versuchen II(1), II(2), II(3) sieht man, dass die ausgeschiedenen Jodmengen proportional der Ozonmenge (unabhängig von der Konzentration) sind. Der Vergleich der Versuche II(4 und 5), II(5), III(1, 3, 4, 5) mit den übrigen der entsprechenden Reihen zeigt endlich, dass die Oxydationswirkung einer sauren Ozonlösung auf neutrale Jodkaliumlösung sehr genau um 50% grösser ist als die Oxydationswirkung der gleichen Ozonmenge in neutraler Lösung auf neutrale Jodkaliumlösung, oder in saurer oder neutraler Lösung auf angesäuerte Ferrosulfatlösung.

Aus den Versuchen von Babo und Claus, Brodie, Ladenburg, ergibt sich, dass gasförmiges Ozon in den beiden letztern Fällen derart oxydiert, dass jedes Mol. Ozon zwei Äquivalente Jodid, resp. Ferrosalz oxydiert.

Macht man die sehr naheliegende Annahme, dass auch für neutrale Ozonlösungen das gleiche Oxydationsschema gilt, so würde sich ergeben, dass Ozon in saurer Lösung aus neutraler Jodkaliumlösung pro Mol. drei Äquivalente Jod ausscheidet. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass unsere vorläufigen Versuche über die Nach-

bläuerung zu dem Resultate führen, dass bei der „Nachbläuerung“ ein Äquivalent Jod pro Mol. Ozon ausgeschieden wird. Auf diesen Punkt kommen wir weiter unten zurück.

Es sei ferner hervorgehoben, dass die Bildung von „Wasserstoff-superoxyd keineswegs regelmässig bei der Reduktion von Ozon in saurer Lösung auftritt: bei der Reduktion durch Ferrosalz bleibt sie z. B. aus<sup>1)</sup>.

### 2c. Genauere Bestimmungen der E. K. als Funktion der Ozon- und Wasserstoffionkonzentration.

Da aus den Versuchen hervorging, dass verschiedene Säuren keine individuellen Verschiedenheiten zeigen, so schien es genügend, nur zwei verschiedene Säuren, dafür aber möglichst sorgfältig, zu untersuchen. Es wurden nur Messungen in  $\frac{1}{1}$ -norm.  $HNO_3$  und  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  gemacht, deren Wasserstoffionkonzentration im Verhältnis von etwa 12:1 steht.

Um von der Einstellungsgeschwindigkeit der Elektroden möglichst unabhängig zu sein, wurde nicht während des Durchleitens von Ozon gemessen, sondern in einem besondern Gefäss. Dieses Gefäss von ca. 300 ccm Inhalt war in Eis eingepackt und war während der Messung offen. Der Ozonverlust ist trotzdem in der Zeit, welche zur Einstellung der Elektroden erforderlich war (ca. 30'), so klein, dass er keine Rolle spielt. Indes wurde die Gehaltsbestimmung stets erst dann ausgeführt, wenn die Elektroden konstante E. K. angenommen hatten. Jede Elektrode war  $1 \times 2$  qcm gross. Fig. 5 zeigt das Schema der Messzelle. Es wurden stets drei unabhängige Elektroden gleichzeitig gemessen. Die Elektroden tauchten vollkommen ein und wurden nur von Zeit zu Zeit energisch bewegt. Als Zeichen dafür, dass die definitive E. K. erreicht war, wurde die Erscheinung angesehen, dass die E. K. sich nicht änderte, einerlei, ob die Elektrode 5 Minuten lang unbewegt gewesen war, oder ob sie  $\frac{1}{2}$  Minute kräftig bewegt wurde. Hierzu waren durchschnittlich 30 Minuten erforderlich.

Im Laufe einer Versuchsreihe wurde von den drei Elektroden stets eine ohne jede Vorbehandlung in die nächstfolgende Lösung gebracht, während die beiden andern stets zwischen je zwei Versuchen 15 Minuten in die saure Ferro-Ferrilösung tauchten und vor dem Einbringen in die Ozonlösung gewöhnlich mit destilliertem Wasser abgespült wurden.

Die Sättigung der Säuren mit Ozon wurde in einer (etwas modifizierten) Walterschen Waschflasche von ca. 400 ccm Inhalt vorgenommen, die in Eis stand.

<sup>1)</sup> Vergl. Garzarolli-Thurnlackh, Wiener Monatsberichte 22, 955 (1901).

Die Sättigung mit Ozon ist ein ausserordentlich langsamer Vorgang. Um ihn zu beschleunigen, und auch um grössere Ozonkonzentrationen zu erzielen, modifizierten wir den Berthelotschen Ozonisator im Sinne der Vorschläge von Shenstone und Priest<sup>1)</sup> (dünnere Glas, geringere Dicke der Sauerstoffschicht) und wählten auch die Oberfläche kleiner, so dass sich der Ozonisator mehr dem Baboschen, resp. Houzeauschen nähert (vergl. Fig. 6). Nach der Intensität des Leuchtens und den maximalen erreichten elektromotorischen Kräften zu urteilen, war er (wenigstens für das von uns verwendete Induktorium) viel wirksamer als der Berthelotsche Ozonisator.

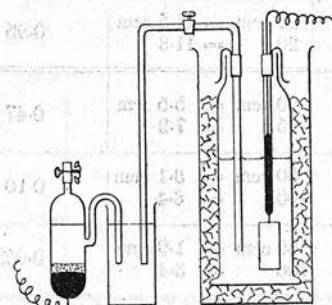


Fig. 5.

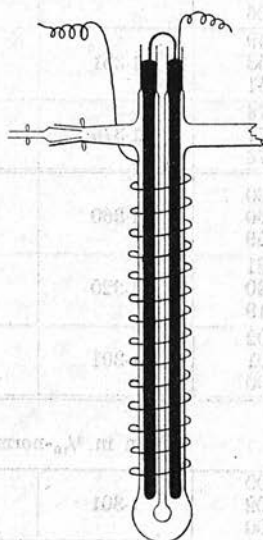


Fig. 6.

Zum bessern Verständnis der folgenden Tabellen sei gesagt, dass die erste Spalte die direkt gemessenen E. K. der drei Ozonelektroden gegen die Normalkalomelektrode enthält. Die dritte Spalte enthält die mittels der Zahlen (S. 220) berechneten E. K. der Ozon-Wasserstoffelemente (bei ca. 1°). In der vierten Spalte ist der direkt gefundene Thio-sulfatverbrauch angegeben. Bei der Berechnung der fünften Spalte ist von den direkt gefundenen Zahlen konstant 0.2 ccm abgezogen. Die fünfte Spalte ist unter der Voraussetzung berechnet, dass bei den Titrationsbedingungen ein Mol. Ozon drei Äquivalente Jod ausscheidet (vergl. S. 229).

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 952 (1893).



Versuche, die an verschiedenen Tagen angestellt wurden, sind durch einen Doppelstrich getrennt. Die Versuche sind in chronologischer Reihenfolge angeführt.

$\pi(Pt, O_3) - \pi(Hg, \frac{1}{2}\text{-n. } KCl)$ in Volt	Mittel in Volt	$\pi(Pt, O_3) - \pi(Pt, H_2)$ Volt bei $+1^\circ$	Titration ccm $\frac{1}{200}\text{-n. } Na_2S_2O_3$	Ozonkonzentration Millimol pro Liter
Ozon in $\frac{1}{1}\text{-norm. } HNO_3$ .				
1-328 1-330 1-326	1-328	1-654	50 ccm = 5-4 ccm 100 = 10-8	0-18
1-349 1-353 1-351	1-351	1-677	20 ccm = 4-9 ccm 50 = 12-2	0-40
1-376 1-377 1-376	1-376	1-702	20 ccm = 11-5 ccm 20 = 11-3	0-95
1-360 1-360 1-359	1-360	1-686	20 ccm = 5-5 ccm 25 = 7-2	0-47
1-321 1-320 1-319	1-320	1-646	50 ccm = 3-1 ccm 100 = 6-4	0-10
1-302 1-301 1-300	1-301	1-627	50 ccm = 1-9 ccm 100 = 3-4	0-053

Ozon in  $\frac{1}{10}\text{-norm. } H_2SO_4$  ( $H_2SO_4$  in 20 Litern).

1-300 1-302 1-300	1-301	1-676	25 ccm = 5-3 ccm 50 = 10-4	0-37
— <sup>1)</sup> 1-308 1-309	1-308	1-683	20 ccm = 6-6 ccm 25 = 8-3 50 = 16-4	0-54
1-326 1-329 1-329	1-328	1-703 <sup>2)</sup>	20 ccm = 14-4 ccm 20 = 14-4	1-18
1-308 1-309 1-308	1-308	1-683	20 ccm = 6-4 ccm 25 = 7-8	0-51
1-295 1-295 1-295	1-295	1-670	25 ccm = 4-2 ccm 50 = 8-3	0-27

<sup>1)</sup> Elektrode 1 hatte längere Zeit an freier Luft gestanden; sie zeigte eine ganz abweichende E. K.; vgl. Seite 213. Sie wurde für 15 Min. in Eisenlösung gebadet.

<sup>2)</sup> Der höchste von Gräfenberg (loc. cit.) erreichte Wert betrug (bei Zimmertemperatur?) 1-65 Volt.

$\pi(Pt, O_3) - \pi(Hg, \frac{1}{2}\text{-n. KCl})$ in Volt	Mittel in Volt	$\pi(Pt, O_3) - \pi(Pt, H_2)$ Volt bei + 1°	Titration ccm $\frac{1}{200}\text{-n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Ozonkonzentration Millimol pro Liter
1.272 1.273 — 1)	1.273	1.648	50 ccm = 3.6 ccm 50 = 3.5	0.11
1.314 1.316 —	1.315	1.690	20 ccm = 8.3 ccm 50 = 20.5	0.68
1.323 1.323 1.320	1.322	1.697	20 ccm = 12.8 ccm 25 = 15.7	1.04
1.306 1.306 1.303	1.305	1.680	20 ccm = 5.5 ccm 50 = 13.4	0.44
1.278 1.278 1.277	1.278	1.653	50 ccm = 4.1 ccm 50 = 4.0	0.13

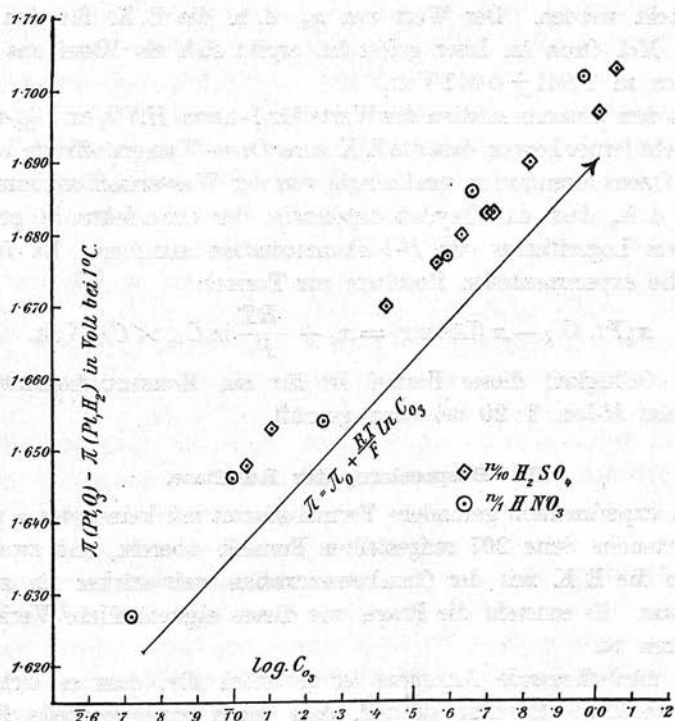


Fig. 7.

1) Elektrode war mit Finger berührt und gab stark abweichende Zahl; vergl. Seite 216.

In Fig. 7 sind sämtliche Resultate graphisch dargestellt. Die Ordinaten sind die E. K. der Wasserstoffozonketten, die Abscissen die dekadischen Logarithmen der Ozonkonzentration. Die Versuche mit 1-norm. Salpetersäure sind durch Kreise, die Versuche mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure durch Vierecke gekennzeichnet. In der Figur ist ferner eine Gerade gezeichnet, welche die Neigung angibt, welche die Kurve haben müsste, wenn die E. K. durch die Formel  $A + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3}$  dargestellt wird.

Aus der Figur ist ohne weiteres ersichtlich, dass die experimentell gefundenen Punkte ohne systematische Abweichung in einer Geraden liegen, die praktisch vollkommen parallel der Hilfslinie verläuft. Da  $\frac{RT}{F}$  0.4343 für  $+1^\circ$  den Wert von 0.054 Volt hat, so kann die E. K. der Ozon-Wasserstoffkette durch die Formel:

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(Pt, H_2) = \pi_0 + 0.054 \log C_{O_3} \text{ Volt}$$

ausgedrückt werden. Der Wert von  $\pi_0$ , d. h. die E. K. für den Fall, dass ein Mol. Ozon im Liter gelöst ist, ergibt sich als Mittel aus allen Versuchen zu  $1.861 \pm 0.001$  Volt.

Aus dem Zusammenfallen der Werte für 1-norm.  $HNO_3$  und  $\frac{1}{10}$ -norm.  $H_2SO_4$  geht ferner hervor, dass die E. K. einer Ozon-Wasserstoffkette bei gegebener Ozonkonzentration unabhängig von der Wasserstoffionkonzentration ist, d. h., dass das Oxydationspotential der Ozonelektrode proportional dem Logarithmus der  $H$ -Ionkonzentration zunimmt. Es führen mithin die experimentellen Resultate zur Formel:

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung}) = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3} \times C_H \text{ Volt.}$$

Die Gültigkeit dieser Formel ist für ein Konzentrationsintervall 1:12 beim  $H$ -Ion, 1:20 bei Ozon geprüft.

### III. Besprechung der Resultate.

Die experimentell gefundene Formel stimmt mit keiner der a priori zu erwartenden Seite 207 aufgestellten Formeln überein, und zwar ändert sich die E. K. mit der Ozonkonzentration weit stärker als zu erwarten war. Es entsteht die Frage, wie dieses eigentümliche Verhalten zu erklären ist.

Die nächstliegende Annahme ist natürlich die, dass es sich nur um ein zufälliges Resultat handelt, dass durch experimentelle Fehler vorgetäuscht ist. Es ist ja eine experimentell gut bekannte Tatsache, dass bei starken Oxydations- und Reduktionsmitteln in sehr verdünnten Lösungen die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration (infolge



Oxydation durch Luftsauerstoff, resp. Reduktion durch organischen Staub) experimentell leitet, zu gross erscheint. Diese Annahme scheint in unserm Fall nicht zuzutreffen, denn die Resultate sind viel zu konstant und reproduzierbar. Wir haben uns gegen derartige Täuschungen dadurch zu schützen versucht, dass wir den Ozongehalt nicht aus der Verdünnung berechneten, sondern stets direkt bestimmten, und zwar nachdem sich die E.K. konstant eingestellt hatte.

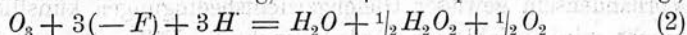
Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass gasförmiges Ozon bei der Absorption durch Säuren dem Henryschen Gesetz nicht folgt. Auch diese Ausnahme trifft nicht zu, denn einige Löslichkeitsversuche ergaben, dass Ozon zum mindesten sehr angenähert dem Henryschen Gesetz folgt<sup>1)</sup>.

Auch andere Versuche, die eigentümliche Gestalt der Formel auf direkte oder indirekte Fehler in den Annahmen oder in der Versuchsanordnung zu schieben, führen zu keinem Resultat, so dass nichts anderes übrig bleibt, als anzunehmen, dass die obige Formel in der Tat die Konzentrationsfunktion der E.K. von gelöstem Ozon darstellt.

Versucht man, auf Grund dieser Formel die Gleichung für den elektromotorisch wirksamen Vorgang aufzustellen, so stösst man auf bedeutende Schwierigkeiten. Bei der Besprechung der Titrationsversuche (Seite 223 u. ff.) hatte sich ergeben, dass gelöstes Ozon nach verschiedenen Reaktionsgleichungen oxydieren kann:

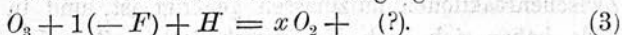


(Ozon und *KJ* in neutraler Lösung, Ozon + *FeSO*<sub>4</sub> in saurer Lösung.)



(Ozon in saurer Lösung + *KJ* in neutraler Lösung.)

Hierzu käme noch der elektromotorische Vorgang:



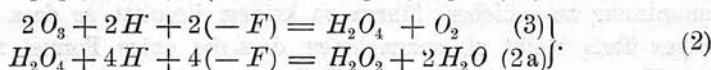
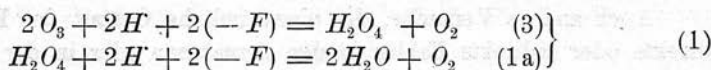
Berücksichtigt man nun, dass bei der elektrolytischen Reduktion — die, wie es scheint, umkehrbar erfolgt — nur eine negative Ladung pro Mol Ozon aufgenommen wird, dass dagegen bei den chemischen Reduktionen bis 3 (und wahrscheinlich sogar bis zu 6) negativen Ladungen aufgenommen werden, so muss man annehmen, dass die Reduktion von Ozon in Stufen erfolgt: es entstehen zunächst Stoffe, die ihrerseits Oxydationsmittel sind und weiter reduziert werden können. Berücksichtigt man ferner, dass Sauerstoff bereits in der ersten Phase der Reduktion, der elektrolytischen, und zwar umkehrbar auftritt (vgl. S. 215),

<sup>1)</sup> Die Versuche wären angestellt, bevor die genauen Titrationsbedingungen von Säuren gelöstem Ozon ermittelt waren, und haben daher nur Wert als relative Zahlen.

berücksichtigt man ferner, dass die Gleichung (2) notwendigerweise mit dem Faktor 2 multipliziert werden muss, damit rechts ganzzahlige Molekularkoeffizienten auftreten, so ergibt sich daraus, dass schon in der ersten Phase der Reduktion — das elektrolytische Ozon mit mindestens zwei Molen an dem Vorgange Teil nimmt.

Versucht man, auf Grund der obigen Überlegungen den Elektrodenvorgang zu formulieren, so muss man noch einen Punkt berücksichtigen, die Gleichungen müssen derart beschaffen sein, dass sie sich nicht in mehrere unabhängige Gleichungen zerlegen lassen<sup>1)</sup>.

Trotz dieser Einschränkungen ist die Zahl der möglichen Formulierungen ziemlich gross. Im folgenden sei eine angeführt, die nur einen unbekanntem Zwischenstoff voraussetzt:



Sicherlich stellt dieses Schema noch keineswegs den „Mechanismus“ der Vorgänge in allen Einzelheiten dar, denn die angeführten Gleichungen würden ziemlich komplizierten Vorgängen entsprechen, während die nähere Untersuchung des „Mechanismus“ chemischer Reaktionen immer mehr darauf hindeuten scheint, dass die überwiegende Zahl der chemischen Vorgänge höchstens zweiter Ordnung ist, und dass dort, wo scheinbar eine höhere Ordnung vorhanden ist, diese durch das Vorhandensein gewisser Gleichgewichtsbedingungen künstlich hineingebracht wird. Zahlreich sind ja auch die Fälle, wo man komplizierte Vorgänge aus reaktionskinetischen Gründen als eine Folge einfacherer Zwischenreaktionen aufzufassen genötigt ist, und in einzelnen solcher Fälle haben sich auch die hypothetischen Zwischenstoffe nachweisen, resp. zur Reaktion bringen lassen<sup>2)</sup>. Insbesondere die eigentlichen Elektrodenvorgänge scheinen nach allem, was man über sie weiss, stets einem sehr einfachen Schema zu entsprechen<sup>3)</sup>. Gleichungen von der Gestalt wie (3) auf Seite 235, derzufolge mehrere Stoffe gleichzeitig an der Elektrode entstehen, resp. verschwinden sollten, können mithin nur als

<sup>1)</sup> Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. **34**, 248 (1900).

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 641 (1903).

<sup>3)</sup> Sogar der als „glatt“ geltende Vorgang der elektrolytischen Oxydation von Chlorion zu Chlor bei ca. +1.6 Volt (gegen Tropfelektrode) geht, wie eine im Gange befindliche Untersuchung im hiesigen Laboratorium mit Sicherheit zeigt, nicht nach dem Schema  $2Cl' + 2(+F) = Cl_2$  vor sich, sondern derart, dass ein zweiwertiges  $Cl_2''$ -Ion nach  $Cl_2'' + 2(+F) = Cl_2$  entladen wird.

Bruttogleichungen des Elektrodenvorganges aufgefasst werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch diese Gleichung noch weiter zerlegt werden muss, und zwar derart, dass der eigentliche Elektrodenvorgang als eine Reaktion erster Ordnung auftritt.

Man kann a priori verschiedene derartige Zerlegungen vornehmen, die alle darauf hinauslaufen, dass gelöstes Ozon mit Wasser unter Bildung (sauerstoffreicher) Ionen reagiert. Für die Ausnahme, dass Ozon mit Wasser reagiert, spricht der Umstand, dass die Sättigung der wässrigen Lösung auffallend langsam erfolgt. Da a priori die Entstehung von sauerstoffreichen Kationen, wie Anionen gleich wahrscheinlich ist, so versuchten wir, diese Alternative dadurch zu entscheiden, dass wir die Abhängigkeit der Löslichkeit des Ozons von der Säurekonzentration bestimmten. Die Versuchsergebnisse geben aus den Seite 235 erwähnten Gründen nur Relativzahlen, sie zeigen indes deutlich, dass mit steigender Säurekonzentration die Löslichkeit abnimmt. Dies würde für die Entstehung neuer Anionen sprechen. Da nach Seite 236 Ozon bei allen Oxydationen mit mindestens zwei Molen beteiligt ist, so könnte die Ionisierung vielleicht nach der Formel:  $2 O_3 + H_2O \rightleftharpoons HO_7' + H'$ , natürlich nur in ganz geringem Betrage erfolgen. Vielleicht hydrolysiert auch Ozon ähnliche wie Chlor, etwa nach dem Schema  $2 O_3 + H_2O \rightleftharpoons H' + HO_5' + O_2$ .

Es darf indes nicht vergessen werden, dass die Löslichkeitsabnahme durch Erhöhung der Säurekonzentration auch einer spezifischen Änderung des Lösungsmittels zugeschrieben werden kann. Leider liegen so gut wie keine exakten Bestimmungen des Einflusses von Säuren auf die Löslichkeit von indifferenten Gasen vor, so dass nicht einmal die Richtung dieses spezifischen Einflusses angegeben werden kann. Für die Annahme, dass Ozon in wässriger Lösung eine (schwache) Säure ist, spricht auch die von Bayer und Villiger<sup>1)</sup> gefundene Tatsache, dass Ozon mit starken Alkalien Salze zu bilden vermag. Allerdings wären wir auf Grund unserer Versuche eher geneigt, der den Salzen zu Grunde liegenden Säure die Formel  $H_2O_7$  oder  $H_2O_5$  zuzuschreiben (und nicht  $H_2O_4$ , wie es Bayer und Villiger tun). Die Unbeständigkeit von Ozon in alkalischer Lösung wäre der Unbeständigkeit des Anions  $HO_7'$ , resp.  $HO_5'$  zuzuschreiben, welche nach der Gleichung  $HO_7' = HO' + 3 O_2$ , resp.  $HO_5' = HO' + 2 O_2$  zerfallen, und die nur bei sehr tiefen Temperaturen oder in geringen Konzentrationen (zeitlich) etwas beständiger sind.

Wir versuchten auch, die Existenz von Ionen in wässriger Ozon-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3038 (1902).



lösung durch Leitfähigkeits-, resp. Überführungsversuche nachzuweisen, haben aber bisher keine unzweideutigen Resultate erhalten. Die zahlreichen Versuche haben indes den Weg gezeigt, auf welchem noch am ehesten ein positives Resultat zu erlangen ist.

Am meisten Erfolg zur Aufklärung der Sachlage scheint das Studium der Löslichkeit von Ozon unter verschiedenen Bedingungen zu bieten, ferner aber auch die Untersuchung gleichzeitiger Oxydation zweier Reduktionsmittel durch Ozon<sup>1)</sup>.

#### Zusammenfassung.

Gelöstes Ozon ist elektromotorisch ein starkes Oxydationsmittel. An glatten Platinelektroden, die in geeigneter Weise vorbehandelt sind, gibt Ozon E. K. die bei gegebener Temperatur von der  $H$ -Ion- und Ozonkonzentration abhängen, und die auf  $\pm 1$  Millivolt definiert sind.

Bei der elektromotorischen Betätigung von Ozon entsteht primär Sauerstoff, denn eine Sauerstoffbeladung erniedrigt, eine Wasserstoffbeladung erhöht das Oxydationspotential der Ozonelektrode. Durch Baden in einer angesäuerten Ferro-Ferrisalzlösung kann eine Platinelektrode praktisch frei von Wasserstoff und Sauerstoff gemacht werden. Hierdurch kann der Einfluss der „Vorgeschichte“ der Elektrode eliminiert werden.

Die Abhängigkeit der E. K. einer Platinozonelektrode von der  $H$ -Ion- und Ozonkonzentration ist durch die Formel gegeben:

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung}) = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3} \times C_H.$$

Die E. K. einer Ozon-Wasserstoffkette bei  $+1^0$  ist durch die Formel gegeben ( $C$  in Molen pro Liter):

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(Pt, H_2) = 1.861 + 0.054 \log_{10} C_{O_3} \text{ Volt.}$$

Ozon ist vielleicht das Anhydrid einer (schwachen) Säure, deren mutmassliche Zusammensetzung  $H_2O_7$  oder  $H_2O_5$  ist.

Bei der Einwirkung von Ozon in saurer Lösung auf Jodkalium in neutraler Lösung werden drei Äquivalente Jod pro Mol Ozon in Freiheit gesetzt.

Bei der Einwirkung in neutraler Lösung von Ozon auf Jodkalium werden zwei Äquivalente Jod pro Mol Ozon in Freiheit gesetzt.

Bei der Einwirkung in saurer Lösung von Ozon auf Ferrosalz werden pro Mol Ozon zwei Mole Ferrosalz zu Ferrisalzlösung oxydiert.

<sup>1)</sup> Vergl. Schilow, Diese Zeitschr. 42, 641 (1903).