# Historisch-kritische Studien über das Ozon

Engler, Carl

Halle a. d. S., 1879

# Historisch-kritische Studien

über das

# OZON

von

C. ENGLER,

Professor am Polytechnikum in Karlsruhe.

# Historisch-kritische Studien

über das

# OZON

von

**C. Engler,**
ord. Professor am Polytechnikum in Karlsruhe.

(Separat-Abdruck aus: Leopoldina, Amtliches Organ der Kaiserlichen Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher. Heft XV.)

**Mit 1 Tafel.**

**HALLE.**
1879.
Druck von E. Blochmann & Sohn in Dresden.
Für die Akademie in Commission bei Wilh. Engelmann in Leipzig.

# Inhalts-Uebersicht.

# Vorwort.

Die vorliegende Schrift über das Ozon verdankt ihre Entstehung einer schon vor geraumer Zeit Seitens des Präsidenten der Kaiserl. Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher an mich ergangenen Einladung, für die von jener gelehrten Gesellschaft herausgegebene Monatsschrift „Leopoldina" die Ergebnisse der neueren Untersuchungen über das Ozon zugleich mit einer Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der Chemie dieser merkwürdigen Gasart zusammenzufassen und kritisch zu beleuchten. Obgleich ich mir der Schwierigkeit eines solchen Unternehmens, sofern es sich wenigstens um gründliche Durchführung desselben handelte, wohl bewusst war, bin ich jener Einladung dennoch gern nachgekommen, denn schon seit Jahren hatte ich den Fortgang der Ozonfrage mit lebhaftem Interesse verfolgt, hatte auch selbst schon in Gemeinschaft mit meinem verehrten Freunde, Professor Nasse in Halle a. S., mich vor Jahren an den experimentellen Untersuchungen über diese wichtige Sauerstoffmodification betheiligt.

Lag es ursprünglich in meiner Absicht, nur die wichtigeren Capitel des zur Behandlung gestellten Themas, diejenigen insbesondere, welche ein allgemeineres Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfen, einer möglichst gedrängten Besprechung zu unterziehen, so bin ich dementgegen im Verlauf der Ausarbeitung meiner Abhandlung von diesem Vorhaben wieder zurückgekommen; denn ich überzeugte mich bald, dass ich etwas wesentlich Besseres und für den Fachmann Brauchbareres, als solches in den während der letzten Jahre erschienenen zusammenfassenden Arbeiten von Odling, Andrews, Debus, Fox, Brodie u. A. enthalten ist, nicht zu bieten im Stande sein würde.

Auch noch andere Gründe bewogen mich, von meiner ursprünglichen Idee Abstand zu nehmen und meiner Schrift eine breitere Basis zu geben. Es war mir im Verfolg des genaueren

Studiums einzelner Capitel über das Ozon aufgefallen, wie in Folge ungenügender Bekanntschaft mit der Ozonliteratur nicht wenige Forscher umfangreiche und zeitraubende Untersuchungen angestellt haben über Fragen, die durch den Altmeister unter den Experimentatoren des Ozons, durch Schönbein, entweder theilweise oder ganz schon ihre definitive Erledigung gefunden hatten, oder denen doch durch anderweite Versuche dieses Gelehrten in einer Weise vorgearbeitet war, dass die Gesichtspunkte, unter denen ihre Lösung sich vollzog, eine wesentliche Klärung erfahren hatten. So beispielsweise in den Abschnitten über die Bildungsweise des Ozons in der atmosphärischen Luft, ferner über seine chemische Wirkungsweise bei Oxydationsprocessen, seine allgemeine Bedeutung im Haushalt der Natur etc. Schaer hat neuerdings wieder auf diesen Umstand aufmerksam gemacht und sich in zuvorkommender und dankenswerther Weise zu jeder Auskunft auf dem Gebiete der umfangreichen Literatur über das Ozon, sofern dieselbe wenigstens von Schönbein herrührt, bereit erklärt. Im momentanen Besitze einer sehr ausführlichen Ozonliteratur, welche zu erlangen mir, ausser durch die Bibliothek unseres Polytechnikums, durch die Liberalität mehrerer auswärtigen Bibliotheksverwaltungen, so derjenigen der Hof- und Staatsbibliothek zu München, der Universitätsbibliotheken von Basel, Freiburg i. Br., Strassburg, Heidelberg und Göttingen ermöglicht worden war, glaubte ich, diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen zu dürfen, ohne die mir vorliegenden reichhaltigen Quellen in einer Arbeit derart übersichtlich niederzulegen und kritisch zusammenzufassen, dass sie dem Fachgenossen bei wissenschaftlichen Forschungen die nöthigen Anhaltspunkte zur Beurtheilung des früheren und des jetzigen Standes der wichtigeren Capitel über das Ozon an die Hand geben könnten. Gerade auch aus diesem Grunde habe ich meiner Abhandlung umfangreiche Literaturangaben beigefügt und habe ich diese letzteren fast ausnahmslos einer Revision unterzogen. Jeder, der schon in der Lage war, an das Studium der Originalarbeiten über das Ozon heranzutreten, wird mir zugeben, dass die Sichtung des vorhandenen literarischen Materials keine geringe Arbeit ist; wenn daher trotz der peinlichen Sorgfalt, die ich mir zur Pflicht gemacht hatte, gegen meinen Willen vielleicht die eine oder die andere Arbeit, oder wenigstens einzelne Theile daraus unberücksichtigt geblieben sind, so glaube ich mit um so berechtigterer Hoffnung an die Nachsicht des fachwissenschaftlichen Publikums appelliren zu dürfen. Ganz besonders erschwert wurde mir meine Arbeit dadurch, dass nicht allein fast jedes Land, welches auf dem Gebiete der chemischen Wissenschaften productiv genannt werden darf, wie vor Allem Deutschland, Frankreich und England, seine besondere Ozonliteratur besitzt; sondern auch noch dadurch, dass bei der Vielseitigkeit des Interesses, welches in verschiedenen wissenschaftlichen Disciplinen für das Ozon vorhanden ist, es nothwendig wurde, sich ausser in der chemischen Literatur auch noch in derjenigen des Physikers, beziehungsweise des Meteorologen, des Physiologen, des

Hygienikers, des Botanikers u. a. umzusehen, wenn man ein richtiges Bild von dem Stand der Ozonfrage erlangen wollte.

Es kam noch ein Weiteres hinzu, was mich bestimmte, wenigstens in Ausarbeitung einzelner Theile meines Themas ausführlicher zu Werke zu gehen. Beim Vergleich der in Deutschland über das atmosphärische Ozon ausgeführten Untersuchungen fiel mir, gegenüber den in England angestellten Beobachtungen, die Mangelhaftigkeit unserer ozonoscopischen Methoden in hohem Grade auf, denn mit nur ganz wenigen Ausnahmen sind bei uns die fast zahllosen Bestimmungen des Ozons methodisch in so unvollkommener Weise durchgeführt, dass die erhaltenen Resultate meistens von gar keinem oder zum Mindesten doch von sehr zweifelhaftem Werth sind. Es erklären sich dadurch die so häufig sich widersprechenden Angaben, welche über den Ozongehalt unserer Atmosphäre unter verschiedenen äusseren Bedingungen von einzelnen Forschern gemacht worden sind. Dies gerade war der Grund, weshalb ich mich bemüht habe, die in England weit sorgfältiger und exacter ausgebildeten Bestimmungsmethoden, sowie die dortselbst gemachten Erfahrungen über den Zusammenhang des Ozongehaltes der Luft mit bestimmten meteorologischen Zuständen, mit den topographischen Verhältnissen und mit verschiedenen localen Einflüssen, ferner mit dem Auftreten epidemischer Krankheiten etc. eingehender zu behandeln. Vielleicht sind dadurch auch dem ärztlichen Publikum einige brauchbare Daten an die Hand gegeben, die bisher in der deutschen Literatur noch keine Berücksichtigung gefunden hatten, und die desshalb bei uns nur wenig bekannt geworden waren. Das ausführliche Werk von Fox: „Ozone and Antozone", welches sich vorwiegend mit dem Ozongehalt der atmosphärischen Luft befasst, bot mir hierfür besonders reiches Material. Jedem, der sich über die einschlägigen Capitel eingehender informiren will, lässt sich dasselbe zur Benützung empfehlen.

Nur kurz referirend konnten die zahlreichen Methoden der Darstellung des Ozons besprochen werden; eine kritische Nebeneinanderstellung derselben war mir, sofern wenigstens nicht schon Anhaltspunkte dafür in den betreffenden Originalabhandlungen gegeben waren, nicht möglich. Dazu hätten mir, um damit vergleichende Versuche durchführen zu können, die sämmtlichen Apparate zur Verfügung stehen müssen. — Ich muss an dieser Stelle übrigens mein Bedauern darüber aussprechen, dass die neuesten Arbeiten von Schöne und von Leeds über das Ozon, welche während des Druckes meiner Schrift erschienen sind, nicht mehr in gebührendem Umfange berücksichtigt werden konnten. Dieselben enthalten neue und wichtige Aufschlüsse über eine Reihe von Eigenschaften des Ozons, besonders auch über seinen Nachweis in der atmosphärischen Luft, sowie über gewisse Bedingungen seiner Bildung. Immerhin jedoch war es mir noch möglich, in kurzen Notizen auf die wesentlichsten Ergebnisse jener neuen Forschungen hinzuweisen.

Um, was wünschenswerth erschien, meine Arbeit auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen, als dies durch die „Leopoldina" möglich wäre, habe ich mich auf den Rath von befreundeter Seite dazu entschlossen, die Schrift durch Vermittlung der obengenannten Akademie auch in separater Ausgabe dem Buchhandel zu übergeben. Wenn ich mich mit diesem Gedanken nicht sofort befreunden konnte, so lag der Grund dafür hauptsächlich in dem Bedenken, dass ich in Rücksicht auf den ursprünglichen Zweck des Ganzen manche wichtige Frage in so knapper Form behandeln musste, wie dies für eine selbstständig auftretende Monographie kaum zu rechtfertigen wäre. Auch wegen dieses Mangels rechne ich auf die Nachsicht der Fachgenossen. Ich habe mich dafür umsomehr bemüht, an den betreffenden Stellen die Literaturbelege so ausführlich zu geben, dass der Leser wenigstens in den Stand gesetzt wird, sich mit Hülfe derselben auch über die nicht ausführlicher besprochenen Fragen genauer unterrichten zu können.

Karlsruhe, Dezember 1879.

C. Engler.

## Rückblick auf die Geschichte des Ozons.

1. Entdeckung des Ozons. 2. Aeltere Ansichten über die chemische Natur des Ozons. 3. Das Ozon, eine active Sauerstoffmodification. 4. Ozon und Antozon. 5. Die Constitution des Ozons.

### 1. Die Entdeckung des Ozons.

Es giebt in der Geschichte der neueren Chemie kaum ein Kapitel, in welchem sich so vielerlei, so oft sich widersprechende und bekämpfende Anschauungen geltend gemacht haben, wie dasjenige über das Ozon. Immer wieder neue Hypothesen über seine chemische Constitution und seine Bildungsweise, immer wieder neue Ansichten über seine Bedeutung als accessorischer Bestandtheil unserer Atmosphäre, seine Rolle im Haushalt der Natur u. s. w. sind nach einander aufgetaucht in einer Anzahl und einer prinzipiellen Verschiedenartigkeit, wie wir dies bei einem anderen elementaren Körper noch nicht erfahren haben. Die Ursachen dieser Erscheinung sind verschiedener Natur. Zum nicht geringen Theil sind sie zu suchen in den Schwierigkeiten, welche die experimentellen Untersuchungen mit dem Ozon darbieten, als einem Körper, dessen Darstellung in isolirtem, reinem Zustande bis heute nicht gelungen ist; denn nur gemengt mit anderen Gasen gelingt es, dasselbe darzustellen und zwar in Mischungen, die immer nur zum geringeren Theile aus reinem Ozon bestehen. Die Feststellung der chemischen Natur aber von Gasen, die wir nur in Verdünnung und gemischt mit anderen Gasen unter Händen haben, bietet ganz besondere Schwierigkeiten und um so mehr, als das Ozon einerseits selbst in dieser Verdünnung ein so energisch wirkendes Agens darstellt, dass es viele der beim Aufbau unserer Apparate üblichen Materialien (Kautschuk, Kork, Metalle u. s. w.) heftig angreift, andererseits an sich schon ungemein leicht dem Zerfall unterliegt.

Doch auch ein weiterer Umstand darf hier nicht unerwähnt bleiben. Es muss, ohne dass damit dem Verdienste des Mannes, dessen Name in der Geschichte des Ozons immer die erste Stelle einnehmen wird, zu nahe getreten sein soll, hier die Ueberzeugung ausgesprochen werden, dass gerade die Eigenartigkeit seiner Untersuchungsmethode, die einerseits ja zu so schönen Resultaten geführt hat, andererseits sehr zur Verwirrung der Ansichten beigetragen und den Klärungsprozess auf diesem Gebiete der Chemie verzögert hat. Denn obgleich wir Schönbein die Entdeckung des Ozons und das Auffinden der meisten, und sehr wichtiger, Eigenschaften desselben verdanken, sind es andere Forscher, welche den Satz aufstellen und beweisen, dass das Ozon weiter nichts als verdichteter Sauerstoff ist, und wieder andere, die den Nachweis liefern, dass das Molekül des Ozons aus drei Atomen Sauerstoff besteht, die also mit anderen Worten die chemische Constitution des Ozons — und zwar gegen unrichtige Anschauungen Schönbein's ankämpfend — erkannt haben.

Wie die chemische Constitution des Ozons, so gab auch die Feststellung der Bildungsweisen desselben in der Natur und seiner Bedeutung als Bestandtheil der atmosphärischen Luft Veranlassung zu fast zahllosen Controversen. Es waren in diesem Falle die so ungemein geringen Mengen Ozon, um deren Bestimmung es sich handelte, die eine exacte Beantwortung der gestellten Fragen ungemein erschwerten und auch jetzt noch in einem Grade erschweren, dass die Acten über dieses Kapitel bis auf den heutigen Tag nicht als abgeschlossen betrachtet werden können.

Dass beim Durchtreten der Elektricität durch atmosphärische Luft ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar wird, von dem wir jetzt wissen, dass er dem Ozon angehört, ist schon längst bekannt. Beim Arbeiten mit der Elektrisirmaschine musste von Anfang an der durch Ausströmen der Elektricität aus den

stark geladenen Conductoren entstehende Geruch auffallen, und schon in den frühesten Zeiten ist der beim Einschlagen des Blitzes auftretende, meist als „schwefelartig" bezeichnete Geruch wahrgenommen worden. Mohr[1]) weist beispielsweise diese Wahrnehmung aus einigen Versen der Ilias (VIII, 135. XIV, 415) und der Odysee (XII, 417. XIV, 307) nach.

Der Erste jedoch, der sich mit der Untersuchung der Veränderungen befasste, welche die atmosphärische Luft und auch der reine Sauerstoff beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch dieselben erleiden, war Martinus van Marum zu Haarlem im Jahre 1785.[2]) Derselbe wies nach, dass, wenn man den elektrischen Funken längere Zeit auf „dephlogistisirte Luft", das ist Sauerstoffgas, wirken lässt, welches über Quecksilber abgesperrt ist, eine starke Volumverminderung stattfindet, das Quecksilber dabei oxydirt wird, und dass der Sauerstoff einen intensiven Geruch annimmt. Van Marum erklärte diese Wirkung durch die Annahme, dass der Grundstoff der reinen Luft — das ist also, wie wir jetzt wissen, der Sauerstoff — unter dem Einflusse des elektrischen Strahles sich ausscheide und mit dem Metall vereinige. Es ist uns jetzt bekannt, dass die Oxydation des Quecksilbers und die Volumverminderung des darüber abgesperrten Sauerstoffgases bedingt waren durch die successive Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon, welch letzteres die meisten Metalle direct oxydirt. Uebrigens hat van Marum auch schon beobachtet, dass eine bedeutende Volumverminderung des Sauerstoffgases unter der Wirkung des elektrischen Funkens stattfindet, wenn das Gas nur über Wasser oder Kalkwasser aufgestellt war. Obgleich derselbe auch für diese Erscheinung die richtige Erklärung nicht gab, nach dem damaligen Stande der Wissenschaft auch nicht geben konnte, muss doch diese Beobachtung als die erste bezeichnet werden, bei welcher eine Condensation des Sauerstoffs beim Uebergange in Ozon wahrgenommen wurde.

Das Auftreten eines eigenthümlichen Geruchs, der, wie jetzt bekannt ist, vom Ozon herrührt, bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers hat zuerst Cruikshank[3]), 1801, wahrgenommen, denn obschon die Elektrolyse dieser Flüssigkeit gegen Ende des letzten und zu Anfang dieses Jahrhunderts aufs Eingehendste untersucht wurde, berichtet uns doch nur dieser eine Forscher, dass bei der Zersetzung der Schwefelsäure am positiven Pol ein eigenthümlicher „chlorähnlicher" Geruch bemerklich wird, ohne jedoch eine Erklärung für diese Erscheinung zu versuchen.

Bis zu der Zeit, in welcher Schönbein das Ozon entdeckte, sind nennenswerthe Beobachtungen, welche auf die Existenz dieser eigenthümlichen Gasart hinweisen, nicht mehr gemacht worden, und es darf daher die Entdeckung des Ozons den in unserer Wissenschaft nicht seltenen Ereignissen beigezählt werden, die ihren Schatten nicht vor sich hergeworfen haben, denn zwischen den sporadischen Beobachtungen van Marum's und Cruikshank's und der Entdeckung des Ozons durch Schönbein ist ein Zusammenhang absolut nicht nachzuweisen.

In den Sitzungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel vom 13. März 1839 und vom 25. März und 8. April 1840 machte Schönbein[1]) die ersten Mittheilungen über seine Untersuchungen und Wahrnehmungen von dem bei der Elektrolyse des Wassers und bei dem Ausströmen von Reibungselektricität in gewöhnliche atmosphärische Luft auftretenden eigenthümlich phosphorartigen Geruch. Darnach tritt bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers an der positiven Elektrode, also mit dem Sauerstoffgas, dieser Geruch immer auf, wenn diese Elektrode aus nicht oxydirbaren Metallen, Platin oder Gold, gebildet ist, und wenn die Flüssigkeit aus reinem oder mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, auch gewissen Sauerstoffsalzen versetztem Wasser besteht. Andere Säuren und Salze — Wasserstoffsäuren, Chloride, Bromide, Jodide etc. — verhindern dagegen das Auftreten des Geruches und das gleiche Resultat erhält man, wenn die positive Elektrode aus oxydirbaren Metallen oder Kohle besteht, oder wenn die Flüssigkeit erhitzt wird. Das riechende Gas lässt sich in Glasgefässen aufbewahren, der Geruch verschwindet jedoch sofort beim Schütteln mit leicht oxydirbaren Substanzen, wie Kohlenpulver, Eisen-, Zink-, Cadmium-, Bleifeile, Quecksilber, Arsen- oder Antimonpulver. Ebenso kann man den Geruch zum Verschwinden bringen durch Einhängen von erhitztem Gold oder Platin, während die gleichen Metalle in kaltem Zustande eine elektronegative Polarisation erfahren.

## 2. Aeltere Ansichten über die chemische Natur des Ozons.

Nachdem Schönbein sich in der Folge überzeugt hatte, dass der Geruch, welcher sich beim Aus-

[1]) Poggend. Annal. XCI, 625.

[2]) „Beschreibung einer Elektrisirmaschine" von Martinus van Marum. Deutsch. Uebersetzung; Leipzig b. Schwickert 1786. I. Thl. 25 u. 28. I. Fortsetzg. 1788, 39. Siehe auch „Saxtorph's Elektricitätslehre", übers. v. Fangl. I. Thl. 434.

[3]) Gilbert's Annalen VII, S 107.

[1]) Berichte über d. Verhandlgn. d. naturforsch. Ges. in Basel IV, 58 u. 66. Siehe auch: Abhandlgn. d. II. Classe d. bayer. Akademie d. Wiss. Bd. III, Abth. I, S. 257. Poggend. Annal. L, 616.

strömen der Elektricität von den Conductoren der Elektrisirmaschinen zeigt, identisch ist mit dem des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs, nachdem er insbesondere auch beobachtet hatte, dass Gold- oder Platinstreifen eine negative Polarisation erleiden, wenn sie gegenüber einer Spitze des geladenen Conductors einer Elektrisirmaschine aufgestellt werden, kam er in seiner ersten ausführlicheren Abhandlung über diesen Gegenstand zu folgenden Schlüssen: 1. der phosphorartige Geruch, der sich sowohl bei der Elektrolyse des Wassers, als bei dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität entwickelt, rührt von einer eigenthümlichen gasartigen Substanz her; 2. diese Substanz ist, gebunden an Wasserstoff, in geringer Menge im Wasser und in der Luft enthalten; 3. die Verbindung ist wie das Wasser ein elektrolytischer Körper und wird deshalb durch den Strom in seine Bestandtheile zerlegt; 4. die phosphorartig riechende Substanz oder der elektronegative Bestandtheil des fraglichen Elektrolyten ist ein dem Chlor oder Brom ähnlicher Körper, wenigstens in Beziehung auf sein elektromotorisches Vermögen.

Den bei Blitzschlägen auftretenden schon vielfach bemerkten und meist als „schwefelartig" bezeichneten Geruch führt Schönbein ebenfalls auf die neue Substanz zurück, welcher er dann wegen ihrer hervorstechend riechenden Eigenschaft den Namen Ozon (von ὄζειν riechen) beilegt.

Gegen die Resultate, zu welchen Schönbein gelangt war, erhob sich zunächst kein Widerspruch; nur de la Rive[1]) suchte dieselben mit einer schon früher von ihm geäusserten Anschauung, dass der durch übertretende Elektricität und Elektrolyse des Wassers veranlasste Geruch durch mitgerissene oxydirte Metalltheilchen bedingt sei, in Einklang zu bringen und leugnete demgemäss die Existenz der neuen Gasart. Nachdem jedoch Schönbein[2]) diese Einwürfe in einer umfangreichen Abhandlung widerlegt hatte, verschafften sich seine Ansichten unter den Chemikern mehr und mehr Anerkennung.

Um so verschiedenartigere Meinungen jedoch machten sich geltend bezüglich der chemischen Natur und Constitution der neuen Gasart, die Schönbein, wie oben bemerkt, zuerst als einen chlorähnlichen Körper betrachtete, die in der Folge aber von den einzelnen Chemikern theils für einen Bestandtheil des Stickstoffs, theils für ein sauerstoffreicheres Wasserstoffsuperoxyd, theils für eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, theils endlich für veränderten Sauerstoff gehalten wurde. Schönbein selbst machte fast alle diese Wandlungen der Ansichten mit durch, ja er gab, wie sich aus der folgenden Darstellung erweisen wird, meist selbst die Veranlassung dazu.

Von den drei wichtigsten Bildungsweisen, die wir auch heute nur von dem Ozon kennen, waren die beiden ersten — Durchtreten des elektrischen Strahles durch Sauerstoff und Elektrolyse des Wassers — von Schönbein bereits erkannt worden. Dem Scharfsinn dieses feinen Beobachters war es vorbehalten, kurz darauf auch die dritte aufzufinden. In den Sitzungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel vom 3. und 17. April und 15. Mai 1844 machte Schönbein[1]) die Mittheilung, dass bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft ebenfalls Ozon entstehe; auch die näheren Bedingungen, unter welchen diese Bildung besonders leicht vor sich geht und durch welche dieselbe verzögert oder ganz verhindert wird, sind dort schon ausführlich beschrieben. Er ist nun aber der Ansicht, dass das Ozon ein Bestandtheil des Stickstoffs sein müsse, dass der Stickstoff aus Ozon und Wasserstoff bestehe.[2]) Für die Bildung des Ozons beim Ausströmen der Elektricität in atmosphärische Luft musste nun allerdings eine andere der obigen Ansicht entsprechende Erklärung gegeben werden, und diese fand sich in der Annahme, dass beim Austreten der Elektricität in Luft der Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff des Stickstoffs zu Wasser vereinige, das Ozon als Rest zurückbleibe.

Schwieriger war es, die Entstehung des Ozons bei der Elektrolyse des Wassers mit der neuen Annahme in Einklang zu bringen. Schönbein half sich jedoch dadurch, dass er den Stickstoff im Wasser gelöst annahm und dass er vorraussetzte, der bei der Elektrolyse am positiven Pol sich ausscheidende Sauerstoff vereinige sich theilweise mit dem Wasserstoff des gelösten Stickstoffs und mache so das Ozon frei. Also auch hier Ausscheidung des Ozons aus Stickstoff; nur freilich aus einem Stickstoff, der nicht vorhanden war.

Verhältnissmässig leicht erklärte sich dagegen die Bildung des Ozons aus langsam in feuchter Luft sich oxydirendem Phosphor. „Der Phosphor, indem er sich mit einem Theil des Sauerstoffs der Atmosphäre zu phosphoriger Säure verbindet, bestimmt durch eine Art von katalytischer Thätigkeit einen anderen Theil

[1]) Poggend. Annal. LIV, 402.
[2]) Poggend. Annal. LVI, 235. Berichte über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel V, 21.

[1]) Berichte über d. Verhandlgn. der naturforsch. Ges. in Basel VI, 16. Siehe auch: „Ueber d. Erzeugung des Ozons auf chem. Wege" von Chr. Fr. Schönbein, Basel 1844, S. 29.
[2]) 1 Atom Ozon + 1 Atom Wasserstoff = Stickstoff. 1 Atom Ozon + 4 Atome Wasserstoff = Ammoniak etc. („Ueber d. Erzeugung des Ozons auf chem. Wege", Basel 1844, S. 155.)

des Sauerstoffs, sich mit dem Wasserstoff des Stickstoffs zu vereinigen und das Ozon frei zu machen", sagt Schönbein in seinem Bericht an die naturforschende Gesellschaft zu Basel (Bd. VI, S. 22).

Bald darauf wies er dann auch[1]) die Entstehung des Ozons oder doch einer Verbindung desselben mit ölbildendem Gas (Ozonelayl) als Producte langsamer Verbrennung von Aether oder Weingeist nach.

Es war vorauszusehen, dass sich die Ansichten Schönbein's über die Constitution und die Bildungsweise des Ozons nicht würden halten lassen, und in der That war Schönbein schon im folgenden Jahre gezwungen, eine andere Hypothese über die chemische Natur des Ozons aufzustellen. Nachdem er zunächst die Ansicht widerlegt hatte, dass das Ozon identisch mit Untersalpetersäure oder salpetriger Säure sei[2]), eine Ansicht, die übrigens auch in neuerer Zeit in Dubrunfaut[3]) wieder einen Vertreter fand, wurde er durch eine Reihe theils von ihm selbst, theils von de la Rive und Marignac angestellter Versuche allmählich von seiner Anschauung, dass das Ozon bei seiner Entstehung jedesmal als ein Bestandtheil des Stickstoffs ausgeschieden werde, abgedrängt, und er kam nun zu der freilich wieder nicht richtigen Ansicht, das Ozon sei eine höhere Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs, ein — vom Thénard'schen jedoch verschiedenes — Wasserstoffsuperoxyd.

Es ist schwer zu sagen, ob bei Schönbein der entscheidende Anstoss zur Umänderung seiner bisherigen Ansichten durch eigene Untersuchungen, oder durch die Versuche von de la Rive und Marignac[4]), die ihm seiner eigenen Angabe nach von Marignac mitgetheilt worden waren, entstand. So viel steht jedenfalls fest, dass die erste Untersuchung Marignac's[5]) vor derjenigen Schönbein's[6]) erschien, worin dieser die Resultate der Versuche mittheilte, auf Grund welcher er zu neuen Ansichten über die Natur des Ozons überging. In einem Briefe an Dumas, dessen Inhalt in den Sitzungsberichten der französischen Akademie vom 17. März 1845 mitgetheilt ist, weist Marignac nach, dass das Ozon bei der Elektrolyse des Wassers auch entsteht, wenn die atmosphärische Luft, also namentlich der Stickstoff, aufs Sorgsamste fern gehalten wird, dass ferner ganz trockene Luft oder Sauerstoff beim Ueberleiten über Phosphor niemals Ozon bilden, dass dagegen Ozon entsteht, wenn Gemische von Sauerstoff mit Kohlensäure oder Sauerstoff und Wasserstoff über feuchten Phosphor geleitet werden. Damit war unwiderleglich nachgewiesen, dass das Ozon nicht, wie Schönbein bisher annahm, aus dem Stickstoff sich bildet, und Marignac sagt selbst am Schlusse der Mittheilung, dass das Ozon entweder nur aus Sauerstoff oder aus einer Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff bestehen könne.

Neun Tage später, den 26. März 1845, theilt Schönbein[1]) in der naturforschenden Gesellschaft zu Basel die Resultate seiner Versuche mit, nach welchen das Ozon unter der Wirkung des Phosphors nicht nur entsteht in einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, sondern auch — genau wie Marignac gefunden — in einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, von Sauerstoff und Kohlensäure. Auch beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch feuchten Sauerstoff erhielt er jetzt Ozon. Immer aber, so findet Schönbein, ist die Anwesenheit von Wasserdampf eine unerlässliche Bedingung zur Bildung der neuen Gasart, und gerade diese Wahrnehmung, die aber, wie uns jetzt bekannt ist, auf einem Irrthum beruht, brachte Schönbein zu der neuen Annahme, dass das Ozon ein Wasserstoffsuperoxyd sein müsse.

Die Bildungsweise des Ozons erklärt er nun dadurch, dass der Phosphor in Berührung mit feuchter Luft den Wasserdampf in einer noch nicht bekannten Weise bestimme, noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen. Ebenso wirkt nach ihm austretende Elektricität auf den in der Luft enthaltenen Wasserdampf und den Sauerstoff derselben ein. Die höhere Oxydationsstufe des Wassers aber bei dessen Elektrolyse bildet sich nach ihm durch directe Vereinigung eines Theiles des an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoffs mit Wasser.

Die Zerstörung des Ozons durch Erhitzung, welche schon früher beobachtet worden war, wird von Schönbein jetzt auf eine Zerlegung desselben in Wasser und Sauerstoff zurückgeführt, und diese Ansicht findet eine Bestätigung durch Versuche Williamson's[2]), welcher den, wie sich nachträglich herausstellte, ebenfalls auf einem Irrthum beruhenden Nachweis lieferte, dass durch Elektrolyse erhaltenes vollständig getrocknetes Ozon beim Glühen Wasser bilde.

---

[1]) Ber. über d. Verhandlgn. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 4 und „Ueber die langsame und rasche Verbrennung d. Körper in atmosph. Luft" von Schönbein. Basel 1845, S. 5.

[2]) Ber. über d. Verhandlgn. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 1.

[3]) Compt. rend. LXX, 159.

[4]) Poggend. Annal. LXV, S. 75.

[5]) Compt. rend. XX, S. 808 u. Annal. d. Chim. et d. Phys. (3) XIV, 252.

[6]) Ber. über d. Verhandlgn. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 6.

[1]) Ber. über d. Verhandlgn. der naturforsch. Ges. in Basel VII, S. 6. Siehe auch Poggend. Annal. LXV, S. 69.

[2]) Annal. d. Chem. u. Ph. LIV, S. 127.

Im gleichen Jahre, in welchem Schönbein seine neuen Ansichten über die Constitution des Ozons veröffentlichte, fanden Marignac und de la Rive[1]), dass das Ozon auch entstehe, wenn man elektrische Funken durch reines und völlig trockenes Sauerstoffgas hindurchschlagen lässt, und sie kommen hierdurch entgegen den Anschauungen Schönbein's zu der Annahme, dass das Ozon — was übrigens auch früher schon Marignac[2]) vermuthungsweise ausgesprochen hatte — nur ein veränderter Sauerstoff sein könne. Hier sehen wir also zum ersten Male die richtige Anschauung über die chemische Natur des Ozons mit Bestimmtheit ausgesprochen. Aber trotz der schlagenden Versuche Marignac's und de la Rive's hielt Schönbein mit grösster Zähigkeit an seiner neuerdings aufgestellten Ansicht fest, und erst nach sechsjährigem, hartnäckigem Kampfe trat er der Auffassung der Genfer Gelehrten bei.

Zunächst machte Schönbein[3]) gegen die Ansichten Marignac's und de la Rive's die allgemeine, bis dahin auch als richtig angesehene Erfahrung geltend, dass kein einziger Fall bekannt sei, in welchem unter elektrischem Einfluss die chemischen Eigenschaften irgend eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers irgendwie verändert werden. Ausserdem hebt er hervor, dass, wenn das Ozon nur aus Sauerstoff bestünde, ein gegebenes Quantum des letzteren Gases, über Jodkaliumlösung elektrisirt, sich allmählig auch vollständig in Ozon umwandeln und demgemäss von der Jodkaliumlösung absorbirt werden müsse, während nach seiner Wahrnehmung unter diesen Umständen gar keine merkliche Absorption des elektrisirten Gases zu bemerken sei. Auf Grund dieser und der schon früher gemachten Erfahrung, wonach Ozon, wie er glaubt, nur in Gegenwart von Wasser entstehen könne, stellte Schönbein jetzt die Behauptung auf, bei den Versuchen de la Rive's müsse der Sauerstoff noch Spuren von Wasser enthalten haben, das sich beim Elektrisiren mit dem Sauerstoff zu Ozon verband.

Wir wissen jetzt, dass diese Behauptung unrichtig war, dass Marignac und de la Rive Recht hatten. Aber wenn man sich erinnert, wie verschwindend kleine Mengen Ozon sich schon durch den Geruch wahrnehmbar machen, so ist das Festhalten Schönbein's an seiner Ansicht auf Grund der Annahme der Gegenwart geringer Spuren von Feuchtigkeit immerhin noch erklärlich. Schwerer zu begreifen dagegen ist es, wie dem scharfsichtigen Beobachter die Volumverminderung des Sauerstoffs beim Elektrisiren desselben über Jodkaliumlösung entgehen konnte, wodurch er, wie erwähnt, in seiner irrigen Auffassung noch wesentlich bestärkt wurde. Fremy und Becquerel[1]) haben später nachgewiesen, dass man das Volum des über Jodkaliumlösung aufgestellten Sauerstoffgases durch Elektrisiren nicht blos vermindern, sondern ganz zum Verschwinden bringen kann, indem allmälig der gesammte Sauerstoff ozonisirt und vom Jodkalium absorbirt wird, Beobachtungen, die durch Versuche Andrews' und Tait's[2]), sowie v. Babo's[3]) bestätigt worden sind.

Trotz seiner unrichtigen Auffassung der Natur des Ozons hat jedoch Schönbein in einer grossen Zahl von Untersuchungen eine Reihe wichtiger Thatsachen aufgefunden, die über die Bedingungen der Bildung und Zersetzung dieses Stoffes, über dessen Verhalten gegen andere Substanzen u. a. m. höchst wichtigen Aufschluss ertheilen.

Vor Allem muss hier an die Versuche Schönbein's[4]) erinnert werden, in welchen er nachweist, dass das Ozon auch aus reinem Sauerstoffgas mit feuchtem Phosphor entstehen kann, wenn nur das Gas hinreichend warm und durch Druckverminderung verdünnt ist. Allen aufgestellten Ansichten über die Constitution des Ozons stand die bisherige Erfahrung entgegen, dass in reinem Sauerstoff der Phosphor nicht leuchtet, auch kein Ozon bildet. Schönbein's Wahrnehmung, welche ihrem Wesen nach übrigens schon in einer Mittheilung von Berzelius[5]) enthalten ist, beseitigte alle Einwürfe, welche gegen die Zusammensetzung des Ozons aus Wasserstoff und Sauerstoff oder aus letzterem allein gemacht werden konnten.

Auch mehrere irrige Aufstellungen über die Constitution des Ozons hat Schönbein in dieser Zeit und trotz seiner eigenen irrigen Ansicht berichtigt. So die Behauptung Fischer's[6]), bei der Elektrolyse des Wassers, dem Elektrisiren der Luft, dem Ueberleiten von Luft über Phosphor entstünden jedesmal Gase von ganz verschiedener Natur: im ersteren Falle Wasserstoffsuperoxyd, im zweiten Salpetersäure oder salpetrige Säure, im letzten eine Säure des Phosphors;

[1]) Compt. rend. XX, S. 1291.
[2]) Compt. rend. XX, S. 808.
[3]) Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel VII, S. 11. Poggend. Annal. LXVII, S. 78; LXXI, S. 517.

[1]) Annal. Chim. Phys. (3) XXXV, 62. Annal. Chem. Pharm. LXXXIV, 206. Compt. rend. XXXIV, 399.
[2]) Lond. R. Soc. Proceed. IX, 606. Phil. Mag. (4) XVII, 435. Annal. d. Ch. u. Pharm. CXII, 185.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Supl. II, 265. Bull. soc. chim. VI, 340.
[4]) Poggend. Annal. LXXV, 367. Ber. über die Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel IX, 10.
[5]) Berzel. Jahresber. Bd. XXVI, S. 64.
[6]) Poggend. Annal. LXV, S. 190; LXVI, S. 163, 168, 593.

weiter die Ansicht Williamson's[1]), welcher ebenfalls zu dem Schlusse kam, dass der bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte atmosphärische Luft auftretende riechende Körper verschieden sei von dem durch Elektrolyse erhaltenen und dass die Jodausscheidung aus Jodkalium mit phosphorisirter Luft nur eine Folge gleichzeitiger Einwirkung von Phosphorsäure und Sauerstoff sei; ferner die spätere Behauptung desselben Forschers,[2]) phosphorisirte Luft und elektrolytischer Sauerstoff enthielten zwar ein identisches Ozon, jedoch sei dies verschieden von dem Gase, welches bei elektrischen Entladungen gebildet wird, die Ansichten Osann's[3]) u. A.

Marignac und de la Rive erhielten nun aber einen mächtigen Bundesgenossen für ihre Auffassungen über die Natur des Ozons, denn kein Geringerer als der greise Berzelius[4]) trat im Jahre 1847 — ein Jahr vor seinem Tode — ihren Anschauungen über die Constitution der neuen Gasart bei. Dazu kam noch, dass Marchand[5]) beim Elektrisiren reinen trockenen Sauerstoffgases ebenfalls Ozon erhielt, wodurch die Versuche und Schlussfolgerungen Marignac's und de la Rive's ihre Bestätigung fanden.

Von dieser Zeit ab müssen die Ansichten Schönbein's über die Natur des Ozons als überwunden angesehen werden, trotzdem er selbst noch bis zum Jahre 1852 mit grosser Beharrlichkeit an denselben festhielt. Von namhaften Chemikern bekannten sich zu der Ansicht, dass das Ozon ein Wasserstoffsuperoxyd sei, nur noch zwei: Williamson und, zu einer Zeit, als Schönbein selbst schon zu anderen Ansichten übergegangen war, Baumert. Der erstere sucht zu beweisen[6]), dass das beim Durchtreten der Elektricität durch atmosphärische Luft entstehende Gas verschieden sein müsse von dem durch Elektrolyse und mit feuchtem Phosphor und Luft erhaltenen, weil es im ersteren Falle gebildet war sowohl beim Eintritt von positiver als negativer Elektricität in die Luft, während sich Ozon bei der Elektrolyse nur am positiven Pol ausscheide. Und da er früher[7]) schon nachgewiesen zu haben glaubte, dass das elektrolytische Ozon ein Wasserstoffsuperoxyd sei, Befeuchtung der Spitze des Conductors jedoch, aus welcher die Elektricität austritt, die Bildung des Ozongeruches verhindere, so kommt er auch hierdurch zu dem Schlusse, die beiden Gase müssten verschieden sein, da nach seiner Ansicht Feuchtigkeit die Bildung eines Wasserstoffsuperoxyds nicht verhindern könnte, und es müsse deshalb im letzteren Falle der Geruch durch eine wasserstofffreie Verbindung veranlasst sein.

Die Bildung des Ozons aus feuchtem Phosphor und Sauerstoff erklärt derselbe Chemiker durch eine Ansicht, die vollkommen mit der Liebig'schen Anschauungsweise über Erregung der chemischen Thätigkeit übereinstimmt, und die z. B. auch in dessen Gährungstheorie zum Ausdruck gebracht ist: indem sich der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, sagt Williamson, findet eine gleichzeitige, für sich allein nicht eintretende Oxydationswirkung auf Wasser statt, welches dadurch in ein Wasserstoffsuperoxyd umgewandelt wird.

Baumert[1]) tritt, wie schon erwähnt, als Vertreter der Wasserstoffsuperoxydhypothese auf zu einer Zeit, da sie von ihrem Begründer schon aufgegeben war. In einer ausführlichen Abhandlung vertheidigt er an der Hand zahlreicher Versuche die Ansicht, das Ozon, durch Elektrolyse aus Wasser, und das Gas, beim Durchschlagen des Funkens durch Sauerstoff entstanden, seien trotz gleichen Geruchs zwei verschiedene Stoffe, ersteres müsse als ein Wasserstoffsuperoxyd, letzteres als erregter Sauerstoff angesehen werden, der erst mit Wasser in Berührung das eigentliche Ozon bilde und auch nun erst seine stark oxydirende Wirkung ausübe. Vollkommen getrockneter elektrolytischer Sauerstoff giebt nach ihm beim Glühen und Durchleiten durch Glasröhren, die innen mit einem Hauch von wasserfreier Phosphorsäure beschlagen sind — „Baumert'sche Röhren", eine bleibende Errungenschaft der Arbeit — deutliche Wasserreaction, ja er berechnet aus seinen Versuchen die Zusammensetzung des Ozons als $H^2O^3$. Indem er das ozonhaltige Gas zuerst durch einen Apparat mit Jodkalium, dann einen solchen mit conc. Schwefelsäure leitete, bestimmte er durch die Zunahme des Gewichts der beiden Apparate die Gesammtmenge des Ozons unter der Voraussetzung, dass $H^2O^3$ in $O^2$ und $H^2O$ zerfällt, wobei der Sauerstoff in dem Jodkalium zurückbleibe und eine äquivalente Menge Jod ausscheide, das Wasser von der Schwefelsäure zurückgehalten werde. Aus der Gesammtmenge des Ozons einerseits und andererseits aus dem Sauerstoff, den er aus dem ausgeschiedenen Jod berechnete und dem Wasser des Schwefelsäureapparates ergaben sich in der That Zahlen, die mit der oben gegebenen Formel recht genau übereinstimmen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV, S. 127. Poggend. Annal. VI, S. 291.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, S. 13.
[3]) Poggend. Annal. LXXI, 458; LXXV, 386.
[4]) Berzel. Jahresber. Bd. XXVI, S. 63.
[5]) Poggend. Annal. LXVII. S. 143.
[6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, S. 13.
[7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV, 132; LXI, 17.

[1]) Poggend. Annal. LXXXIX, 38. Annal. Chem. Ph. LXXXVIII, 221. Journ. prakt. Chem. LIX, 350.

Gegen die Ansichten Baumert's trat jedoch bald darauf Andrews[1]) mit sehr gründlichen Untersuchungen hervor, aus welchen die Unrichtigkeiten der Baumert'schen Resultate in schlagender Weise sich ergaben. Andrews wies insbesondere nach, dass beim Zerfallen des elektrolytischen Ozons keine Spur von Wasser entstehe, dass beim Durchleiten von Ozon durch eine angesäuerte Lösung von Jodkalium, wobei also eine Absorption eventuell vorhandener Kohlensäure ausgeschlossen ist, die Gewichtszunahme des Apparates genau übereinstimmt mit dem Gewicht des Ozons, welches als allotropischer Sauerstoff aus dem abgeschiedenen Jod berechnet wurde. Ist dieser letzte Satz auch nicht mehr wörtlich richtig, da wir wissen, dass das Ozon beim Durchgang durch Jodkalium unter Zerfallen in $O+O^2$ nur den dritten Theil seines Sauerstoffs zurücklässt, so sind die von ihm gezogenen Schlussfolgerungen dennoch auch nach unseren jetzigen Anschauungen völlig zutreffend, da ja die weiteren zwei Drittel des Ozon-Sauerstoffs völlig unabsorbirt durch den Apparat hindurchgehen. Nur in der Gesammtmenge des vorhandenen Ozons musste Andrews zu abweichenden Resultaten kommen, indem er dieselbe aus dem ausgeschiedenen Jod berechnete, da eben nur der dritte Theil des Ozons bei Berührung mit Jodkalium Jod ausscheidet. Baumert[2]) remonstrirte zwar gegen die Schlussfolgerungen von Andrews, indem er diesem entgegenhielt, dass die Jodausscheidung aus Jodkalium hauptsächlich durch Einwirkung gewöhnlichen Sauerstoffs auf die durch das Ansäuern ausgeschiedene Jodwasserstoffsäure veranlasst gewesen sein müsse, und dass demnach die Versuche keinen Anspruch auf Genauigkeit machen könnten, doch ohne Erfolg. Auch Schönbein[3]) selbst versuchte die Baumert'schen Resultate durch die Annahme zu erklären, dass sich bei der Elektrolyse des Wassers zuerst Ozon, dann durch Einwirkung auf das Wasser erst Wasserstoffsuperoxyd bilde, jedoch nachdem auch noch Houzeau[4]) durch genaue quantitative Bestimmungen die Resultate der Andrews'schen Untersuchungen bestätigt und von Babo[5]) und Soret[6]) die Abwesenheit von Wasserstoff im elektrischen Ozon nachgewiesen hatten, war auch die Baumert'sche Wasserstoffsuperoxydhypothese als völlig überwunden zu betrachten.

Endlich, 14 Jahre nach Entdeckung des Ozons, verstummten die letzten Stimmen, die für einen Wasserstoffgehalt desselben eintraten, und war es also so weit gekommen, dass bei den Chemikern die Natur des Ozons als eines allotropen Sauerstoffs unbestritten dastand. Man hätte nun erwarten sollen, dass die Untersuchungen über das Ozon einen regelmässigeren Verlauf nehmen würden, dass die Ziele, die man im Auge hatte, gleichmässiger und genauer fixirte geworden wären, denn der Boden, auf dem man nun weiter arbeitete, war ja ein festerer geworden. Doch das Ende der 50-er und die 60-er Jahre brachten neue Verwirrung, und die Confusion in der Geschichte des Ozons erreichte jetzt erst ihren Culminationspunkt.

Hauptsächlich zwei Fragen waren es, die Frage der Existenz eines zweiten Ozons, des Antozons, und die Frage nach der inneren Verschiedenheit des gewöhnlichen Sauerstoffs und des Ozons, welche die Richtung der nun folgenden Untersuchungen bezeichneten, und von welchen vor Allem die erstere noch nicht dagewesene Verwirrungen und Verirrungen der Ansichten veranlasste. Auch hier finden wir wieder den Namen des Forschers, der am meisten zur Kenntniss auf diesem Gebiete beigetragen, an der Spitze derjenigen Chemiker, welche, von einer unrichtigen Voraussetzung ausgehend, eingehende und zahlreiche Untersuchungen anstellten, um die Existenz einer dritten Sauerstoffmodification zu beweisen. Gelang dieser Beweis auch scheinbar, so dass die Existenz eines zweiten Ozons in den 60er Jahren allgemein angenommen wurde, so haben wir dies deshalb nicht zu beklagen; denn gerade Denjenigen, welche unter jener falschen Annahme arbeiteten, verdanken wir die werthvollsten Errungenschaften in der Kenntniss des Ozons, und haben sie den Klärungsprocess vielleicht auch etwas aufgehalten, so haben sie ihn doch auch nicht verhindert.

Es sei mir gestattet, auf den folgenden Seiten die Entwickelung der beiden Hauptfragen getrennt zu behandeln, denn die Frage nach der Existenz und den Eigenschaften des Antozons und der davon abgeleiteten Sauerstoffverbindungen im Gegensatz zum Ozon steht nur in entferntem inneren Zusammenhang mit der Frage nach dem molekularen Unterschied des Ozons vom gewöhnlichen Sauerstoff. Eine gemeinsame Behandlung würde nur auf Kosten der klaren Darstellung durchzuführen sein.

Schönbein war es, welcher im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen zuerst zu der Ueberzeugung kam, dass ein zweites Ozon existiren müsse,

[1]) Phil. Mag. (4) X, 455. Annal. Chem. u. Ph. XCVII, 371. Journ. prakt. Chem. LXVII, 494. Poggend. Annal. XCVIII, 435.

[2]) Poggend. Annal. XCIX, 88. Annal. Chem. u. Ph. CI, 88. Journ. prakt. Chem. LXX, 446.

[3]) Verhandlgn. d. nat. Ges. Basel, I, 1854, S. 18.

[4]) Compt. rend. XLIII, 34. Poggend. Annal. XCIX, 165. Journ. prakt. Chem. LXX, 340.

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Supl. II, 265.

[6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 38. Journ. f. prakt. Chem. XC, 216. Poggend. Annal. CXVIII, 623. Compt. rend. LVI, 390.

welches in seinem Chemismus zu dem anderen in gewissen gegensätzlichen Beziehungen stehe. Ganz allmählich wurde er zu dieser Annahme geführt durch eine lange Reihe von Untersuchungen, die er und andere Chemiker über die Art und Weise der Entstehung und der Wirkung des Ozons ausführten. Stehen auch viele derselben mit der Frage nach der dritten Modification des Sauerstoffs scheinbar oft nicht in directer Beziehung, so werden sie hier dennoch Berücksichtigung finden als wesentliche Glieder der langen und interessanten Versuchsreihe, durch welche Schönbein zur Aufstellung seiner neuen Ansichten kam.

### 3. Das Ozon, eine active Sauerstoffmodification.

Schon in den Jahren 1845 und 1846 machte Schönbein[1]) einige Oxydationsversuche mit dem Ozon, aus welchen er den Schluss zog, dass dieses Gas den Sauerstoff in einem Zustand ganz besonders starker chemischer Erregtheit enthalten müsse, und empfahl dasselbe aus diesem Grunde für alle Oxydationsprocesse, welche bei niederer Temperatur eine energische Sauerstoffwirkung verlangen. Seiner damaligen Ansicht über die Zusammensetzung des Ozons als eines höheren Wasserstoffsuperoxydes entsprechend stellte er dasselbe in seiner oxydirenden Wirkung in Parallele mit anderen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Chlorsäure, Bleisuperoxyd u. a., vor welchen es noch den Vorzug hat, dass bei Oxydationswirkungen der nach Abgabe des Sauerstoffs bleibende Rest, nach seiner damaligen Ansicht also das Wasser, nicht störend auf die gebildeten Stoffe einwirke. Schon das folgende Jahr[2]) ging er einen wesentlichen Schritt weiter, er constatirte, dass es eine ganze Klasse von Sauerstoffverbindungen giebt, die ihren Sauerstoff theilweise in activem Zustande enthalten, nennt diesen Sauerstoff „oxylisirt" und bezeichnet ihn zum Unterschied von gewöhnlichem mit $\mathring{O}$. So besteht nach ihm die Salpetersäure aus Untersalpetersäure, Wasser $+ \mathring{O}$, das Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser $+ \mathring{O}$, das Bleisuperoxyd aus Bleioxyd $+ \mathring{O}$, das Silbersuperoxyd aus Silberoxyd $+ \mathring{O}$ etc., sämmtlich Verbindungen, die einen Theil ihres Sauerstoffs in „oxylisirtem" Zustand enthalten. Wie der gewöhnliche Sauerstoff unter gewissen Umständen — bei der Ozonisation, der Bindung an gewisse sauerstoffhaltige Stoffe ($PbO + O = PbO\mathring{O}$) etc. — in oxylisirten übergeht, wandelt sich auch der oxylisirte Sauerstoff durch Berührung mit bestimmten Substanzen[1]) mit oder ohne dabei stattfindende Oxydationswirkung — Wasserstoffsuperoxyd, $H^2O\mathring{O}$, giebt durch Berührung mit Kohle $H^2O + O$, Ozon giebt mit Ueberschuss von Metallen die gewöhnlichen Metalloxyde ohne $\mathring{O}$ etc. — in gewöhnlichen Sauerstoff um. Eine gleiche Umwandlung findet statt durch Erhitzung[2]) — Wasserstoffsuperoxyd $H^2O,\mathring{O}$ zerfällt in $H^2O + O$, Bleisuperoxyd $PbO,\mathring{O}$ in $PbO + O$ etc. — und durch starke Lichtwirkung. Endlich aber kann auch oxylisirter Sauerstoff von einem Stoff auf den anderen — Wasserstoffsuperoxyd, $H^2O\mathring{O}$, giebt mit Bleioxyd ($PbO$) direct $PbO\mathring{O} + H^2O$, ebenso Ozon etc. — übertragen werden, ohne seine Activität einzubüssen. Kurz es giebt ausser Ozon eine ganze Reihe von Stoffen, die den Sauerstoff in oxylisirtem, activem Zustand enthalten.

In der Folge gelang es dann sogar, activen Sauerstoff aus solchen Verbindungen abzuscheiden. Zuerst wies Houzeau[3]) denselben in dem aus Bariumsuperoxyd mit Schwefelsäure erhaltenen Gas nach. Er liess zwar die Identität seines activen Sauerstoffs mit dem Ozon noch dahingestellt, constatirte aber schon im folgenden Jahr[4]) das völlig übereinstimmende Verhalten beider. Bald darauf erhielt Schönbein[5]) activen Sauerstoff aus Silbersuperoxyd mit Schwefelsäure, Böttger[6]) aus übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure, Schönbein[7]) sogar aus Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, chlorsaurem Kali etc., wenn auch nur in minimalen Mengen, durch blosses Erhitzen.[8]) Schon damals wurde Schönbein[9]) durch die Entdeckung, dass, ebenso wie der gebundene active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes durch Berührung mit gewissen Stoffen, wie Silberoxyd, Braunstein, Bleisuperoxyd etc., so auch der active Sauerstoff des Ozons durch Berührung mit denselben Substanzen in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt und als solcher ausgeschieden

---

[1]) Poggend. Annal. LXVII, S. 89. Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel, VII, S. 13 u. 17; IX, S. 18.

[2]) Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel, VIII, 6. Poggend. Annal. LXXI, S. 517.

[1]) Siehe darüber auch: Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel I, 229.

[2]) Ueber die Art und Weise, wie Schönbein sich diese Umwandlung denkt, siehe Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel I, 46.

[3]) Compt. rend. XL, 947. Poggend. Annal. XCV, 484.

[4]) Compt. XLIII, 34. Poggend. Annal. XCIX, 165. Journ. prakt. Chem. LXX, 340.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 280. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel I, 246.

[6]) Journ. f. prakt. Chem. LXXXVI, 377. Chem. Centr.-Bl. 1862, 689.

[7]) Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 286. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel I, 252.

[8]) Kingzett (Chem. News. XXV, 242) fand neuerdings selbst den beim Glühen von Braunstein entstehenden Sauerstoff ozonhaltig.

[9]) Journ. f. prakt. Chem. LXV, 96.

wird, zu der Annahme zweier gegensätzlichen activen Sauerstoffmodificationen geführt.

Gelegentlich seiner vergleichenden Versuche über Oxydationswirkungen verschiedener Stoffe machte Schönbein[1]) auf die grosse Bedeutung aufmerksam, welche der im Ozon enthaltene active Sauerstoff bei den in der Natur vor sich gehenden Oxydationsprocessen wahrscheinlicherweise besitze. Da er eine Reihe von Bedingungen kennen gelernt hatte, unter welchen der nicht active Sauerstoff in activen umgewandelt wird, nimmt er nun auch in der Natur derartige, noch nicht bekannte Bedingungen an, durch welche der nicht active Sauerstoff unserer Atmosphäre vor seiner Aufnahme durch die auf der Erdoberfläche vorhandenen organischen Stoffe in activen umgewandelt wird. Auch die Zersetzungen bei der Verwesung sollen dadurch bedingt sein. Durch die Aufmunterung, welche Berzelius[2]) den Anschauungen Schönbein's zu Theil werden liess, durch Wahrnehmungen anderer Chemiker, welche diese neue Hypothese über Oxydationswirkungen bestätigten, wie z. B. diejenige Hare's[3]), dass beim Reiben der Kieselsteine Ozongeruch wahrnehmbar wird, Scoutetten's[4]), der Ozonbildung bei jeder Verdunstung unreinen Wassers nachwies, Brame's[5]), der es als Bestandtheil des Regenwassers erkannte etc., fanden die Ansichten Schönbein's wesentliche Stützen. Vor Allem aber müssen hierher auch die Wahrnehmungen gezählt werden, die der letztere Forscher selbst[6]) über die Bildung von Ozon bei vielen Verbrennungsprocessen machte und woraus zu schliessen war, dass jede Verbrennung von einer Ozonbildung begleitet sei. Kein Oxydationsprocess sollte schliesslich vor sich gehen können, ohne dass sich vorher der in der Luft enthaltene gewöhnliche Sauerstoff in oxylisirten oder activen Sauerstoff, in Ozon, verwandelt hätte.

### 4. Ozon und Antozon.

Gerade die eingehenden Untersuchungen über den in verschiedenen oxydirend wirkenden Stoffen enthaltenen activen Sauerstoff führten Schönbein zu weiteren Versuchen, aus welchen sich gewisse gegensätzliche Beziehungen in den Eigenschaften des activen Sauerstoffs einer Gruppe von Sauerstoffverbindungen gegenüber den Eigenschaften des activen Sauerstoffs einer anderen Gruppe von sauerstoffhaltigen Körpern ergaben; Schönbein stellt jetzt seine Hypothese über Ozon und Antozon, Ozonide und Antozonide auf, eine Hypothese, die übrigens an den weiter unten ausführlicher besprochenen Ansichten Brodie's über die Constitution der elementaren Moleküle einen sehr bedeutsamen Vorläufer hatte.

Zuerst hatte Thenard bemerkt, dass Wasserstoffsuperoxyd und Bleisuperoxyd sich unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs in Wasser und Bleioxyd umsetzen, eine Beobachtung, die durch die Wahrnehmung Wöhler's, dass Wasserstoffsuperoxyd und Mangansuperoxyd in gleicher Weise gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln, ihre Bestätigung fand. Wöhler constatirte dabei noch die wichtige Thatsache, dass die beiden Superoxyde in molekularen Mengenverhältnissen aufeinander zur Wirkung kommen, woraus zu schliessen war, dass der entwickelte gewöhnliche Sauerstoff zur einen Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur anderen Hälfte aus dem Mangansuperoxyd herstamme. Schönbein[1]) fügte diesen beiden Wahrnehmungen von Thenard und von Wöhler eine ganze Reihe von Reactionen hinzu, welche nach ihm auf die gleichen „chemischen Contactsphänomene" zurückzuführen sind. So liefern nach ihm gewöhnlichen Sauerstoff: Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd, Silbersuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd, Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd u. a. m. Diese in der That merkwürdige Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs aus je zwei activen Sauerstoff enthaltenden Superoxyden erklärt Schönbein nun durch die Annahme, dass der Sauerstoff fähig sei, in zwei activen, wie plus und minus zu einander sich verhaltenden Zuständen zu existiren: als positiv-activer und negativ-activer Sauerstoff. Beide Sauerstoffmodificationen nimmt Schönbein in denjenigen Superoxyden an, die sich gegenseitig unter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoff reduciren und die eintretende Reaction erklärt er dadurch, dass beim Zusammentreffen von zwei Sauerstoffverbindungen mit positiv und negativ activem Sauerstoff eine Ausgleichung der beiden Polaritäten unter Entbindung von gewöhnlichem unactivem Sauerstoff stattfindet.

---

[1]) Poggend. Annal. LXVII, S. 96. Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel, VII, S. 14.

[2]) Poggend. Annal. LXXI, S. 525.

[3]) Aus Sill. Am. J. (2) XII, 434 in Jahresber. f. Chem. 1851, 299.

[4]) Compt. rend. XLII, 941; XLIII. 93, 216, 863.

[5]) Instit. 1856, 282. Siehe Jahresber. f. Chem. 1856, 267.

[6]) Ber. über d. Verhandlgn. der naturf. Gesellsch. in Basel VII, S. 4; IX, S. 23; X, S. 3.

„Chemische Beobachtungen über die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft", Basel 1845.

Journ. f. prakt. Chem. LII, 135, 183; LV, 1. Annal. Chem. Ph. CII, 129. Chem. Centr.-Bl. 1857, 481.

[1]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel I, S. 467; II, S. 9, 20, 113. Annal. d. Chem. u. Ph. CVIII, S. 157. Pogg. Annal. CV, S. 268. Journ. f. prakt. Chem. LXXVII, S. 129.

Den negativ-activen Sauerstoff nennt er Ozon, den positiv-activen Antozon, die entsprechenden Sauerstoffverbindungen Ozonide und Antozonide. So erklärt sich also z. B. die Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs, wenn Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd auf einander einwirken, dadurch, dass der positiv-active Sauerstoff des Antozonides Wasserstoffsuperoxyd in Wirkung und dadurch in Ausgleich tritt mit dem negativ-activen Sauerstoff des Ozonides Mangansuperoxyd, oder wenn wir nach Schönbein Antozon mit $\mathcal{O}$ und Ozon mit $\Theta$ bezeichnen: $H^2O\mathcal{O} + MnO\Theta = H^2O + MnO + 2O$, und die Activität des freigewordenen Sauerstoffs geht durch Ausgleich verloren. Zu den Ozoniden rechnete Schönbein die Superoxyde des Silbers, Bleis, Mangans, Nickels, Kobalts etc., ferner Uebermangansäure, Chromsäure, Vanadinsäure, unterchlorige Säure u. a.[1]), zu den Antozoniden das Wasserstoffsuperoxyd und die Superoxyde des Bariums, Strontiums, Calciums, der Alkalimetalle, sowie einige in langsamer Oxydation begriffene organische Stoffe, wie Terpentinöl, Aether, Copaivabalsamöl etc.[2])

Als wesentliche Unterschiede zwischen Ozoniden und Antozoniden giebt Schönbein die folgenden Merkmale an. Kein Superoxyd der Ozonid-Gruppe giebt mit gewöhnlichen Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure etc., Wasserstoffsuperoxyd, wie dies die Antozonide thun; dagegen geben die Ozonide mit Salzsäure immer freies Chlor, die Antozonide aber nicht. Alle Superoxyde der Ozonid-Gruppe bläuen ferner frisch bereitete alkoholische Guajaktinctur, während die Antozonide die durch Ozonide gebläute Tinctur wieder entfärben. Das freie Ozon endlich ist eine stark elektronegative Materie, und ebenso verhalten sich die Ozonide den Antozoniden gegenüber entschieden elektronegativ, während letztere wesentlich positive Polarisation zeigen. Desshalb wirken auch weder die Ozonide unter sich, noch die Antozonide unter sich aufeinander ein, vielmehr wird Sauerstoff immer nur ausgeschieden, wenn ein Körper der einen Gruppe auf einen solchen der anderen Gruppe zur Wirkung kommt.

Es ist weiter oben erwähnt worden, dass die Ansichten Schönbein's über den Sauerstoff, über Ozon und Antozon bemerkenswerthe Vorläufer besassen in Anschauungen, welche Brodie[3]) schon im Jahre 1850, also 7 Jahre bevor Schönbein seine Ozon-Antozon-Theorie aufstellte, publicirt hatte. Brodie sagt dort: Wenn zwei Partikeln sich chemisch vereinigen, so befinden sie sich vorher immer in einer „chemischen Differenz", die sich mit positiv und negativ bezeichnen lässt, und bei dem Eintritt chemischer Bindung zwischen Partikeln, aus welchen zwei oder mehr Substanzen bestehen, existirt eine solche chemische Differenz zwischen den Partikeln einer jeden Substanz, so dass die Partikeln einer und derselben Substanz sich untereinander positiv und negativ verhalten. Neben einer Reihe anderer Reactionen ist hier besonders diejenige zwischen Kupferwasserstoff und Salzsäure von Interesse, die Brodie folgendermassen ausdrückt:

$$\overset{+}{Cu}\overset{-}{H} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = CuCl + H^2$$

Hier bemerken wir eine Bildung gewöhnlichen Wasserstoffes genau nach Analogie der Bildung gewöhnlichen Sauerstoffs aus Ozonid und Antozonid. Auch schon die Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Verbindungen mit polar entgegengesetztem, also positivem und negativem Sauerstoff, aus Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd, wird von Brodie eingehend erörtert.

An diesem Orte sei auch der Hypothese von Clausius[1]) über elektrische Constitution der elementaren Moleküle, insbesondere auch des Sauerstoffs, Erwähnung gethan, durch welche die Ozon-Antozon-Theorie Schönbein's eine ganz wesentliche Stütze erhielt. Unter der jetzt allgemein angenommenen Voraussetzung, dass auch in einfachen Gasen immer mindestens zwei Atome zu einem Molekül vereinigt sind, hielt es Clausius im Hinblick auf die Schönbein'schen Untersuchungen für möglich, dass in dem aus zwei Atomen bestehenden Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs, das eine in positiv-, das andere in negativ-elektrischer Polarisation sich befinde, dass ferner durch besondere Umstände ein kleiner Theil der Moleküle gewöhnlichen Sauerstoffgases zerlegt werde in seine beiden Atome, die dann getrennt unter den übrigen Atomen umherfliegen. Diese vereinzelten Sauerstoffatome sind nach Clausius Ozon. Bezüglich der Bildung des Ozons durch Berührung von atmosphärischer Luft mit Phosphor hält er es ferner für möglich, dass vorwiegend nur die negativen Atome der Sauerstoffmoleküle in Verbindung mit dem Phosphor treten, die positiven als Ozon ausgeschieden bleiben. Diese Ozonatome fliegen so lange in den übrigen Sauerstoffmolekülen herum, bis sie durch Berührung mit den letz-

[1]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel II, 113, 153, 155, 161. Journ. f. prakt. Chem. LXXVII, S. 137, 263, 269, 271, 276. Poggend. Annal. CVI, S. 307, 313.

[2]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel, II, 113, 139 146, 166, 259.

[3]) Aus Phil. Transact. 1850, Part. II, 759 in Jahresb. f. Chem. 1860, 248 u. 296.

[1]) Poggend. Annal. CIII, 644.

teren oder den Gefässwandungen ihren positiv elektrischen Zustand verloren haben und dadurch zur Verbindung mit dem Phosphor geeigneter geworden sind. Beim Elektrisiren des Sauerstoffs erklärt er die Bildung des Ozons durch die abstossende Kraft der Elektricität, bei der Elektrolyse des Wassers dadurch, dass im Moment der Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff ($H^2O = H^2 + O$) die Sauerstoffatome vereinzelt sind, von welchen die meisten zwar sich sofort zu gewöhnlichem Sauerstoff miteinander vereinigen, ein kleiner Theil jedoch vereinzelt bleibt.

Es ist leicht zu begreifen, wie diese Clausius'sche Hypothese, die gleich zu Anfang der ersten Veröffentlichungen Schönbein's über verschiedene active Sauerstoffmodificationen erschien, wesentlich zur Begründung und Befestigung der Ansichten des Letzteren beitragen musste.

In einer Reihe von Abhandlungen [1]) sucht Schönbein in der Folge den Nachweis zu liefern, dass nicht allein, wie er schon früher behauptete, bei jedem Oxydationsprocess der inactive Sauerstoff vorher immer in activen umgewandelt werde, dass vielmehr überall da, wo gewöhnlicher Sauerstoff in activen übergehe, beide Modificationen des letzteren entstehen. Gelang es auch noch nicht, neben jeder Ozonbildung auch das Antozon selbst nachzuweisen, so bewies doch Schönbein, dass bei allen Processen, bei welchen Ozon in freiem Zustande gebildet wird, nebenbei ein Antozonid aus dem ursprünglich mit dem Ozon ausgeschiedenen Antozon entsteht. So giebt Phosphor in feuchter Luft Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, ebenso der Aether bei langsamer Verbrennung; und auch bei der Elektrolyse des Wassers wird neben Ozon Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Wird unter gewissen Bedingungen, wie z. B. der langsamen Oxydation von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in feuchter Luft neben Wasserstoffsuperoxyd auch das Ozon nicht frei, so wurde eben angenommen, das Ozon verbinde sich unter diesen Umständen mit den Metallen. Immer also gleichzeitige Bildung von Ozon und Antozon, oder Ozonid und Antozonid bei Umwandlung gewöhnlichen Sauerstoffs in activen.

Noch erhielt der Umstand, dass das Antozon bisher nie in freiem Zustande nachgewiesen werden konnte, viele Chemiker gegen die neue Hypothese Schönbein's in Zweifel, denn es war in der That nicht einzusehen, weshalb es so leicht gelingen sollte, den negativ polarisirten Sauerstoff darzustellen, niemals dagegen den positiv activen. Allerdings es gab ein Antozonid, aus welchem sich mit Leichtigkeit Sauerstoff ausscheiden liess, das Wasserstoffsuperoxyd; doch der Sauerstoff, den man daraus z. B. durch Berührung mit Platin erhielt, war nicht Antozon, sondern Ozon. Eine theoretische Betrachtung über Umwandlung von Antozon in Ozon half über die unbequeme Reaction hinweg [1]) und als in der Folge freies Antozon, scheinbar wenigstens, bei mehreren chemischen Prozessen nachgewiesen wurde, als van der Broek [2]) gezeigt hatte, dass selbst das Ozon, ebenso wie alle Ozonide, aus Salzsäure Chlor ausscheidet, bekannten sich die meisten Chemiker zu den Schönbein'schen Ansichten. Schon früher hatte Houzeau [3]) gefunden, dass Bariumsuperoxyd, bekanntlich ein Antozonid, mit Schwefelsäure activen Sauerstoff entwickle. Er hatte zu Anfang, also lange bevor von Schönbein die Ozon- und Antozon-Theorie aufgestellt worden war, die Möglichkeit, dass dieser active Sauerstoff vom Ozon verschieden sei, zwar ausdrücklich offen gelassen, constatirte aber gleich darauf deren Identität.[4]) Schönbein, der früher den aus Bariumsuperoxyd erhaltenen activen Sauerstoff ebenfalls für identisch mit Ozon gehalten hatte, fand nun eine Reihe von Unterschieden zwischen jenem Gas und Ozon auf [5]), auf Grund deren er dasselbe für das Antozon erklärte. Dasselbe besitzt nach ihm zwar einen ozonähnlichen, zugleich aber auch ekelerregenden Geruch, bläut direct Jodkaliumstärkepapier und bildet, im Gegensatz zum Ozon, mit Wasser direct Wasserstoffsuperoxyd. Sonstige charakteristische Unterschiede ausser einer etwas rascher eintretenden Bläuung eines mit Ferridcyankalium und Eisenoxydsalz getränkten Papieres durch Antozon konnten gegenüber dem Ozon nicht angeführt werden. Platin erfuhr beim Eintauchen in antozonhaltigen Sauerstoff ebenfalls eine negative Polarisation; nur dem Ozon gegenüber verhielt sich das Antozon positiv.

Eine weitere Quelle für Antozon wurde der Wölsendorfer Flussspath, in welchem Schrötter [6]) das Ozon nachgewiesen hatte. Letzteres wurde aber von Schönbein [7]) für Antozon erklärt, und zwar sollte der Spath $^1/_{5000}$ seines Gewichtes davon enthalten.

---

[1]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel 1859 u. 1860. Poggend. Annal. CVIII, 471; CIX, 134. Journ. für prakt. Chem. LXXVIII, 65; LXXIX, 65, 71, 285.

[1]) Poggend. Annal. CIX, 130.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. LXXXVI, 317. Chem. Centr.-Blt. 1862, 702.

[3]) Compt. rend. XL, 947. Poggend. Annal. XCV, 484. Journ. f. prakt. Chem. LXV, 499.

[4]) Compt. rend. XLIII, 34. Poggend. Annal. XCIX, 165. Journ. f. prakt. Chem. LXX, 340.

[5]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel III, 155, 299.

[6]) Poggend. Annal. CXI, 561.

[7]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 498 (hier hält Schönbein den riechenden Bestandtheil noch für unterchlorigsauren Kalk), ibid. III, 165, 408. Phil. Mag. (4) XXI, 88. Journ. prakt. Chem. LXXXIII, 95.

Wie aber verhielt es sich nun mit der Entstehung des Ozons für sich allein beim Elektrisiren gewöhnlichen Sauerstoffgases? Immer sollte doch gleichzeitig mit dem Ozon aus dem inactiven Sauerstoff auch Antozon oder doch ein Antozonid entstehen; niemals aber noch hatte man bisher einen der letzteren beiden Stoffe neben Ozon wahrzunehmen vermocht. Gerade im Hinblick hierauf stellte Meissner eine Reihe eingehender Versuche an, deren Ergebnisse er in zwei Schriften [1]) niedergelegt hat, und die ein reiches Material werthvoller Beobachtungen über den Gegenstand enthalten. Es würde weit über den Rahmen dieser Abhandlung hinausgehen, wollte ich nur die wichtigeren Resultate der Meissner'schen Untersuchungen erwähnen, ich muss mich damit begnügen, diejenigen Punkte hervorzuheben, die scheinbar am schlagendsten die Entstehung des Antozons neben Ozon beim Elektrisiren des Sauerstoffs erwiesen. Meissner geht bei seinen Untersuchungen von der Annahme aus, dass reiner Sauerstoff beim Durchleiten durch eine Röhre, in welcher gleichzeitig ein Uebertritt von Elektricität in Funken, besser in stillen Entladungen (v. Babo'scher Apparat) stattfindet, theilweise in Ozon und Antozon zerfällt. Es kam also darauf an, das Ozon aus dem erhaltenen Gasgemisch zu entfernen und die Eigenschaften des Antozons in dem restirenden Gase zum Vorschein zu bringen. Zu diesem Nachweise bediente er sich gewöhnlich der angeblichen Eigenschaft des Antozons, in Berührung mit Wasser Nebel, zunächst nur ein physikalisches Aggregat, zu bilden und sich dann mit demselben zu Wasserstoffsuperoxyd zu vereinigen. Leitete er nun das vermeintliche Gemisch von Ozon und Antozon durch eine concentrirte Jodkaliumlösung, durch welche, wie längst bekannt, das Ozon zurückgehalten wird, so zeigten sich bei Berührung des hindurchgegangenen Gases mit Wasser sofort deutliche Nebel, das Antozon war also durch die Jodkaliumlösung hindurchgegangen. Zum Beweis, dass diese Nebel nur ein physikalisches Aggregat sind, leitete er dieselben durch Röhren mit Chlorcalcium, Schwefelsäure-Bimsteinstücken oder mit anderen wasserentziehenden Substanzen gefüllt, wodurch sie das Wasser verloren, so dass reines Antozon zurückblieb, welches neuerdings mit Wasser Nebel zu bilden im Stande war. Das elektrische Antozon zeigte sich als identisch mit dem aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltenen. Nach Meissner wird bei jedem Oxydationsprozesse gewöhnlicher Sauerstoff in Ozon und Antozon gespalten, und während sich ersteres mit den sich oxydirenden Stoffen verbindet, bildet das Antozon mit vorhandenem Wasserdampf blos Nebel, daher die starke Rauchbildung beim Verbrennen unserer gewöhnlichen Brennmaterialien, daher insbesondere auch die Wolkenbildung in unserer Atmosphäre etc.

Nicht allein wurde in jener Zeit die Existenz von Ozon und Antozon, von Ozoniden und Antozoniden durch die angeführten Versuche Schönbein's, Meissner's u. A. zur vielseitigsten Anerkennung und Annahme gebracht, es traten sogar Ansichten auf, nach welchen ausser Ozon und Antozon noch eine dritte allotrope Sauerstoffmodification existiren sollte. So behauptete Löwenthal [1]), gewöhnlicher Sauerstoff werde durch Berührung mit gewissen Substanzen, wie übermangansaures Kali, chromsaures Kali, unterchlorige Säure u. a., in activen Sauerstoff umgewandelt, der von Ozon und Antozon verschieden ist. Auch Meissner [2]) glaubte eine Zeit lang, eine dritte allotrope Sauerstoffmodification, das „Atmizon" unter Händen zu haben, überzeugte sich aber durch eigene Versuche, dass dieselbe mit bekannten Körpern zusammenfiel.

Der Kampf gegen die Existenz des Antozons begann damit, dass Berthelot [3]) die Bildung von Ozon, resp. nach den Ansichten Schönbein's u. A. von Antozon, bei Berührung von Terpentinöl mit gewöhnlichem Sauerstoff läugnete, während Schönbein [4]) an seiner Ansicht festhielt, dass das Terpentinöl activen Sauerstoff und zwar als Antozon enthalte. Auch Houzeau [5]) spricht sich gegen einen Gehalt des der Wirkung der Luft ausgesetzten Terpentinöls an freiem activem Sauerstoff aus, nimmt vielmehr, ähnlich wie schon vor ihm Berthelot, eine Sauerstoffverbindung darin an, die ihren Sauerstoff leicht an oxydirbare Stoffe abgiebt, eine Ansicht, die nach neueren Untersuchungen von Kingzett [6]) und Anderen sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Der Erste übrigens, welcher die Hypothese Schönbein's über die Ozonide und Antozonide direct bekämpfte, war Weltzien [7]) (1860), der, von der Gerhardt'schen Typentheorie ausgehend, die Reactionen zwischen Ozoniden und Antozoniden auf eine gewöhn-

[1]) „Untersuchungen über d. Sauerstoff", Hannover bei Hahn 1863 und „Neue Untersuchungen über den elektrischen Sauerstoff", Göttingen bei Dieterich 1869. Gedrängter Auszug der ersteren siehe Jahresber. d. Chem. 1863, 126.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. LXXVI, 484 u. LXXIX, 473.

[2]) „Untersuchungen über den Sauerstoff", Hannover bei Hahn, 1863, S. 35,

[3]) Annal. d. Chim. et d. Phys. (3) LVIII, 426. Siehe auch Jahresber. f. Chem. 1859, 58.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. LXXVII, 257 u. LXXX, 266. Poggend. Annal. CVI, 307. Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel II, 463.

[5]) Compt. rend. L, 829. Journ. f. prakt. Chem. LXXXI, 117.

[6]) Chem. Soc. J. (2) XIII, 210. Monit. scientif. (3) V, 1020.

[7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXV, 121.

liche doppelte Umsetzung zurückführte und so die Existenz von Sauerstoffverbindungen mit gegensätzlich erregtem Sauerstoff leugnete. Auf Grund der Thatsache, dass Wasserstoffsuperoxyd mit feinvertheiltem Platin gewöhnlichen und nicht, wie nach der Schönbein'schen Hypothese zu erwarten wäre, positiv activen Sauerstoff entwickelt, äussert auch Wurtz[1]) seine Bedenken gegen die Schönbein'schen Ansichten. Und ebenso widersprach ein Versuch von Riche,[2]) bei welchem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd gewöhnliches Ozon und nicht Antozon erhalten wurde, den Ansichten Schönbein's über den positiv activen Charakter des Sauerstoffes in jenem notorischen Antozonide. Im folgenden Jahre (1861) trat Brodie[3]) mit einer eingehenden Untersuchung über die Wirkung der sogenannten Ozonide auf Wasserstoffsuperoxyd hervor, durch welche er, anknüpfend an seine früheren Betrachtungen über die Constitution der elementaren Moleküle (S. 14), die Richtigkeit der Annahme verschiedenartigen Sauerstoffes in den beiden Gruppen von Superoxyden (Ozoniden und Antozoniden) widerlegte. Die Sauerstoffmoleküle bilden sich nach Brodie in Gemässheit eines Molekulargesetzes, welches identisch ist mit demjenigen, nach welchem chemische Verbindungen überhaupt gebildet werden, und die Wechselwirkung zwischen zwei Oxyden ist, wie er meint, blos veranlasst durch Zusammenlagerung zweier in verschieden polarem Zustande befindlichen Sauerstoffatome. Erinnert diese Auffassung immerhin noch sehr an das Wesen der Schönbein'schen Ozon-Antozon-Theorie, so ist doch der innere Unterschied beider Anschauungsweisen nicht zu verkennen, denn während Brodie nur relativ polare Unterschiede des Sauerstoffs innerhalb der verschiedenen Superoxyde etc. annimmt, behält nach Schönbein der active Sauerstoff der Ozonide und Antozonide seinen polaren Charakter auch bei, wenn derselbe frei gemacht wird, oder wenn das Superoxyd in chemische Wirkung auf andere Stoffe tritt. So hatte der letztere Chemiker nachzuweisen versucht, dass, während die Ozonide aus Salzsäure immer Chlor frei machen, die Antozonide mit der gleichen Säure Wasserstoffsuperoxyd oder Antozon liefern. Brodie zeigte nun aber, dass Bariumsuperoxyd, also ein notorisches Antozonid, mit Salzsäure in kochendem Zustande gerade so gut Chlor bildet wie die ozonidischen Superoxyde, dass also ein Unterschied des Sauerstoffs in seiner allgemeinen chemischen Wirkungsweise zwischen Ozoniden und Antozoniden nicht vorhanden ist. Die Versuche wurden später von Weltzien[1]) bestätigt, der ausserdem noch fand, dass Bariumsuperoxyd mit Salzsäure unter Umständen sogar gewöhnliches Ozon liefert; auch hatte Balard schon früher gezeigt, dass die beiden Ozonide Unterchlorige Säure und Bleisuperoxyd miteinander gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln.

Auch von Babo[2]) tritt in einer inhaltsreichen Untersuchung über das durch Elektrisiren von Sauerstoff erhaltene Ozon mit Argumenten gegen die Existenz zweier elektrisch-polaren Sauerstoffmodificationen auf und macht insbesondere auf den Umstand aufmerksam, dass die Ozonbildung ganz die nämliche ist, gleichviel ob man den Sauerstoff mit positiver oder mit negativer Elektricität ozonisirt. In Gemeinschaft mit Claus[3]) brachte er dann einen weiteren Beweis gegen die Bildung von Antozon durch Elektrisiren des Sauerstoffs bei. Da Antozon von der Chromsäure aufgenommen werden soll, indem sich die letztere zu Ueberchromsäure oxydirt, müsste beim Einschieben von Chromsäure in die Ozonisationsröhre eine Veränderung in der Ozonisation des Sauerstoffs bemerkbar werden, wenn in der That nach Schönbein's Ansicht immer Antozon neben Ozon entsteht. Der Versuch ergab jedoch nicht den geringsten Unterschied, ob mit oder ohne Chromsäure gearbeitet wurde.

Auch der Versuche von C. Hoffmann[4]) muss hier Erwähnung geschehen. Derselbe bestimmte die Mengen von Ozon und Antozon resp. Wasserstoffsuperoxyd, die sich bei der Elektrolyse des Wassers[5]) bilden, und fand, dass sich um so mehr Wasserstoffsuperoxyd bildet, je stärker das Wasser angesäuert ist, während die Ozonmenge mit 5 Vol. Wasser auf 1 Vol. Schwefelsäure ihr Maximum erreicht. Auch diese Resultate sprachen nicht für eine Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon.

Trotz dieser zahlreichen Versuche, die gegen die Richtigkeit seiner Hypothese sprachen, hielt Schönbein in einer Reihe von Abhandlungen[6]) an seinen Ansichten über die beiden activen Sauerstoffmodificationen fest und suchte neue Beweise für die Existenz des Antozons beizubringen. Auch fanden seine Anschauungen durch die schon besprochenen Untersuchungen Meissner's und anderer Forscher vielfach

[1]) Annal. d. Chim. et d. Phys. (3) LV, 223.
[2]) Bull. soc. chim. Sitzung vom 11. Mai 1860. Siehe auch Jahresber. d. Chem. 1860, 66.
[3]) Aus Lond. Royal Soc. Proc. XI, 442 im Jahresber. f. Chem. 1861, 104.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 129. Compt. rend. LXII, 640, 757.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 265.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXL, 348.
[4]) Poggend. Annal. CXXXII, 607.
[5]) Die Bildung von $S^2O^7$ anstatt $H^2O^2$ siehe S. 27.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. LXXXVI, 65; LXXXIX, 14; XCIII, 24; XCVIII, 65, 257, 280; XCIX, 11; CII, 145, 155, 164.

Unterstützung. Vor Allem muss hier noch hervorgehoben werden, dass Clausius,[1]) seine frühere Auffassung über die Natur von Ozon und Antozon modificirend, die Bildung der beiden activen Sauerstoffmodificationen jetzt durch die Annahme erklärte, dass dieselben aus einzelnen polarisirten Sauerstoffatomen bestehen, die sich im Augenblicke ihres Freiwerdens mit daneben befindlichen Molekülen gewöhnlichen Sauerstoffs zu losen Verbindungen vereinigen, wonach er also an der Existenz von Ozon und Antozon festhielt.

Wir wissen jetzt, dass Clausius in der Hauptsache völlig Recht hatte, denn wir erklären uns in der That die Bildung des Ozons durch Zerfallen einzelner Moleküle gewöhnlichen Sauerstoffs in je zwei Atome und Anlagerung je eines dieser Atome an ein unzerlegtes Sauerstoffmolekül, so dass Moleküle zu je drei Sauerstoffatomen resultiren; nur eine elektrische Polarisation nehmen wir dabei nicht an, und damit fällt auch der Unterschied zwischen Ozon und Antozon.

Die später beigebrachten Beweise für die Existenz von Antozon und der zwei sich in gewisser Beziehung gegenüberstehenden Körpergruppen, der Ozonide und Antozonide, fanden ihre Widerlegung in einer Arbeit, welche Verfasser in Gemeinschaft mit Professor Nasse in Halle ausgeführt hat.[2]) Meissner lieferte den Nachweis für das Auftreten von Antozon neben Ozon beim Elektrisiren des Sauerstoffs durch Hindurchleiten des Gasgemisches durch Jodkaliumlösung, in welcher das Ozon zerstört wird, während nach ihm das Antozon unzersetzt hindurchgeht und sich nachher durch Nebelbildung etc. nachweisen lässt. Leitet man nun aber den elektrisirten Sauerstoff durch ein Rohr mit Zinknatrium, so wird, wie wir constatirt haben, Ozon und das vermeintliche Antozon darin zurückgehalten, was man an dem Verhalten gegen Jodkalium und dem Verlust der nebelbildenden Eigenschaft leicht erkennen kann. Schaltet man nach dem Ozonisationsrohre direct einen Apparat mit Jodkaliumlösung ein, dann ein Rohr mit Zinknatrium, so müsste nach Obigem in ersterem das Ozon, in letzterem das Antozon zurückgehalten werden. Die Nebel erschienen aber dennoch, wenn man das Gas nachträglich mit Wasser in Berührung brachte. Ein weiterer Versuch zeigte, dass das angebliche Antozon in einem Chlorcalciumrohr vollständig zurückbleibt; leitet man aber das Gasgemisch, das man beim Elektrisiren des Sauerstoffs erhält, zuerst durch ein Chlorcalciumrohr, in welchem das Antozon, nicht aber das Ozon zurückgehalten wird, dann durch wässerige Jodkaliumlösung, so treten nachher die Antozonnebel dennoch wieder auf. Dieser und der vorhergehende Versuch beweisen zur Genüge, dass das sogenannte Antozon nur dann entsteht, wenn Ozon in Gegenwart von Wasser zerstört wird, so dass die Annahme nahe lag, das Antozon sei, wie schon Weltzien und von Babo vermuthungsweise ausgesprochen hatten, weiter Nichts als Wasserstoffsuperoxyd. In der That gelang es uns, den directen Beweis zu liefern, dass das vermeintliche Antozon nur Wasserstoffsuperoxyddampf ist. Wird das Antozonhaltige Sauerstoffgas, welches man nach Meissner beim Durchleiten elektrisirten Sauerstoffs durch wässeriges Jodkalium erhält, durch stark gekühlte Röhren geleitet, so verdichtet sich nach langem Durchleiten ein geringer Anflug einer Flüssigkeit, der in Wasser gelöst deutlich Wasserstoffsuperoxydreaction zeigt; zu gleicher Zeit geht die nebelbildende Eigenschaft des Gases verloren. Das Antozon aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure erkannten wir als ein Gemisch von gewöhnlichem Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd und unter Umständen etwas Ozon.

Debus[1]) bestätigte später, dass das vermeintliche Antozon nur Wasserstoffsuperoxyddampf ist.

Nachdem jetzt zweifellos feststand, dass zwei in gegensätzlich erregtem Zustande befindliche active Sauerstoffmodificationen für sich nicht existirten, fiel auch der Unterschied, den man zwischen Ozoniden und Antozoniden machte, in sich zusammen. Schon durch die oben erwähnten Versuche von Balard, von Brodie und von Weltzien (siehe S. 16) waren die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der beiden Körpergruppen in Frage gestellt. Dadurch, dass Verfasser und Nasse nachwiesen, dass der erste Repräsentant der Antozonidgruppe, das Wasserstoffsuperoxyd, gerade so wie die Ozonide mit Salzsäure Chlor entwickelt, wenn es nur hinreichend concentrirt ist, war die Gleichartigkeit im chemischen Verhalten der Ozonide und Antozonide erwiesen, und der Unterschied, den man zwischen beiden Gruppen gemacht hatte, hörte auf.

Es muss hier übrigens noch erwähnt werden, dass das Antozon seit dieser Zeit doch noch einigemal, wenn auch nur sporadisch, in der chemischen Literatur aufgetaucht ist. So nimmt Boehe[2]) bei der raschen und bei der langsamen Verbrennung eine Polarisation des Sauerstoffs zu Antozon an, und Löw[3]) insbesondere vertheidigt die Ansicht, dass ein an der Luft gestandenes Terpentinöl eine vom gewöhnlichen Sauerstoff und Ozon verschiedene Sauerstoffmodification enthalte.

---

[1]) Poggend. Annal. CXXI, 250, 330.
[2]) Engler u. Nasse: Annal. d. Chem. Ph. CLIV, 215. Chem. Centr. 1870, 646.

[1]) Chem. News XXIII, 272.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 439.
[3]) Chem. Centr. 1870, 821. Zeitschr. f. Chem. 1870, 609.

Fudakowsky[1]) findet den gleichen activen Sauerstoff im Petroleum-Benzin, das mit Luft geschüttelt war. Vor Allem aber tritt Schaer[2]) für die alte Lehre Schönbein's vom Zerfallen des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon speciell bei Berührung desselben mit Terpentinöl, Petroleum, Benzol und gewissen ätherischen Oelen ein und sucht durch eine Reihe von Reactionen nachzuweisen, dass in dem sich oxydirenden Terpentinöl neben Ozon immer noch eine zweite in ihren Eigenschaften von Ozon verschiedene active Sauerstoffmodification sich bildet, die im Oel auf irgend eine Weise gebunden bleibt. Abgesehen jedoch davon, dass eine Nöthigung zu der Annahme einer besonderen activen Sauerstoffmodification im Terpentinöl nicht vorliegt — eine Annahme, zu der man sich in Rücksicht auf die so leichte Oxydirbarkeit des Terpentinöls nur schwer entschliessen wird —, liegt neben der allerdings unwahrscheinlich gewordenen Ansicht, dass das oxydirende Princip des Terpentinöls ein Wasserstoffsuperoxyd sei — nach Radenowitsch[3]) giebt das Oel an Wasser beim Schütteln Wasserstoffsuperoxyd ab —, noch die Möglichkeit vor, dass in dem Oel, ähnlich wie Berthelot und Houzeau angenommen haben, eine Sauerstoffverbindung sich findet, die den Sauerstoff nur in sehr lose gebundenem Zustande enthält, denselben demgemäss auch wieder leicht abgiebt. Dass in letzterem Falle die doppelte Umsetzung auch eine Rolle spielen kann, ist insofern von Wichtigkeit, als sie die Haltbarkeit der Verbindung im Terpentinöl selbst erklärt. Kingzett[4]) hat diese Ansicht vertheidigt und nimmt ein organisches Peroxyd der Zusammensetzung $C^{10}H^{14}O^4$ im oxydirten Terpentinöl an. Muss deshalb auch zugegeben werden, dass die Frage nach dem chemischen Zustande des oxydirend wirkenden Sauerstoffs im oxydirten Terpentinöl noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, so drängen die vorliegenden Thatsachen doch auch nicht zu der Annahme einer besonderen Sauerstoffmodification. Gerade so gut als z. B. das Jod durch Bindung von Chlor gegenüber gewissen Kohlenwasserstoffen an jodirender Kraft gewinnt, ist es auch denkbar, dass der Sauerstoff durch eine lose Bindung energischer oxydirend gegenüber gewissen Stoffen wirken kann.

### 5. Die Constitution des Ozons.

Wie unterscheidet sich das Ozon seiner chemischen Constitution nach vom gewöhnlichen Sauerstoff? Das ist eine Frage, welche sofort mit der Wahrnehmung, dass das Ozon nur eine allotrope Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs ist, auftauchen musste, und die in ihrer Beantwortung die verschiedenartigsten Phasen durchlief, bis es endlich gelang, den Nachweis zu liefern, dass das Molekül des Ozons aus drei, das des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen besteht, dass also mit anderen Worten ein Volumen gewöhnlichen Sauerstoffgases nur $^2/_3$ so viel Sauerstoffatome enthält, als der gleiche Raum Ozongas.

Es würde zu weit führen, sollten hier alle Anschauungen, welche im Laufe von Jahrzehnten über den allotropen Zustand des Ozons gegenüber dem gewöhnlichen Sauerstoff auftauchten, mit ihren belegenden Experimenten und Widerlegungen besprochen werden; es möge genügen, jene Anschauungen in der Kürze zu erwähnen, und nur diejenigen genauer in's Auge zu fassen, welche zur endgültigen Lösung dieser schwierigen Frage am Wesentlichsten beitrugen. Denn schwierig war gerade die Lösung der Frage nach der Constitution des Ozons deshalb, weil es nicht gelang, dasselbe in reinem Zustande darzustellen und für sich allein in Untersuchung zu nehmen.

Wie schon früher (S. 9) erwähnt worden ist, betrachteten Marignac und de la Rive das Ozon als einen veränderten Sauerstoff. Ohne näher auf die innere Natur dieser Veränderung einzugehen, nahmen sie an, dass der Sauerstoff durch die Wirkung der Elektricität in seiner ganzen Masse verändert, in einen activeren Zustand versetzt werde. Dass nur ein ganz kleiner Theil des Sauerstoffs ozonisirt wird, der Rest aber im Zustand des gewöhnlichen Sauerstoffs bleibt, auch wenn man noch so lange den elektrischen Strahl wirken lässt, wussten sie noch nicht.

Osann, welcher erfolglos die Existenz eines Ozonwasserstoffs[1]) nachzuweisen bemüht war, versuchte zu beweisen, jedoch ebenso erfolglos, dass das Ozon sich im Atomgewicht vom gewöhnlichen Sauerstoff unterscheide; [2]) ersteres habe das Atomgewicht ca. 6, sei also eine vom gewöhnlichen Sauerstoff gänzlich verschiedene Substanz. [3]) Schönbein[4]) widerlegte diese Ansicht.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 106.
[2]) Ibid. 1873, 406; 1876, 1068.
[3]) Ibid. 1873, 1208.
[4]) Ibid. 1874, 599 u. 1658.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. LXI, 500; LXXI, 355; XCII, 210. Chem. Centr.-Bl. 1858, 679, 949; 1859, 372; 1864, 781. Siehe auch Magnus: Poggend. Annal. CIV. 4.
[2]) Poggend. Annal. LXXVII, 592; LXXVIII, 98; LXXXII, 531, 537. Journ. f. prakt. Chem. LIII, 51; LVII, 257.
[3]) Bemerkt mag an dieser Stelle noch werden, dass später Chabrier (Compt. rend. LXXV, 484) beim Elektrisiren von Wasserstoff im Houzeau'schen Apparat ebenfalls Bildung von activem Wasserstoff bemerkt haben wollte. Da jedoch eine Bestätigung dieses Versuches fehlt, muss einstweilen von der Annahme des von anderen Gesichtspunkten aus sehr unwahrscheinlichen activen Wasserstoffs Abstand genommen werden.
[4]) Ber. über d. Verhandlgn. d. naturforsch. Ges. in Basel X, 21.

Die ersten quantitativen Bestimmungen über die Dichtigkeit des Ozons wurden von Andrews und Tait[1]) ausgeführt, welche einerseits die Menge des in einem zur Untersuchung dienenden elektrolytischen Sauerstoff enthaltenen Ozons in einer besonderen Portion mittelst Jodkaliums ermittelten, andererseits die Volumzunahme bestimmten, welche beim Erhitzen einer anderen, abgemessenen, über Schwefelsäure aufgestellten Quantität jenes Sauerstoffs durch die Zerstörung des Ozons beim Erhitzen sich zeigte. Aus den erhaltenen Zahlen schlossen sie, dass dem ozonisirten Sauerstoff das vierfache specifische Gewicht des gewöhnlichen Sauerstoffs zukomme. Schon Marignac[2]) bezweifelte die Richtigkeit der von Andrews und Tait erhaltenen Resultate, die aber de facto der Wahrheit doch ziemlich nahe kommen, wenn man bedenkt, dass die englischen Chemiker bei der Bestimmung der Ozonmenge nur den dritten Theil des darin enthaltenen Sauerstoffs erhalten konnten; denn wir wissen ja jetzt, dass das Ozon an Jodkalium nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt, während die beiden anderen sich als Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs ausscheiden. So fanden Andrews und Tait das specifische Gewicht um das Dreifache zu hoch und in der That, wenn wir die von denselben erhaltene Zahl durch 3 dividiren, erhalten wir wenigstens annähernd das richtige specifische Gewicht des Ozons. In späteren Mittheilungen[3]) gaben sie die Maximalcontraction, die der Sauerstoff durch stille Entladungen erleidet, auf $^1/_{12}$ seines Volumens an und kommen zu der Zahl 60 für die Dichtigkeit des Ozons verglichen mit derjenigen des gewöhnlichen Sauerstoffs. Ihrer Ansicht nach ist das Ozon aber kein allotroper Sauerstoff, der Sauerstoff selbst ein zusammengesetztes Gas! Marignac[4]) widerlegte die letzten Schlussfolgerungen von Andrews und Tait und blieb dabei stehen, dass das Ozon ein allotroper Sauerstoff von grösserer Dichte sei. Metalle, Jod, Jodkalium etc. zerstören das Ozon unter theilweiser Rückbildung von gewöhnlichem Sauerstoff, ein anderer Theil des letzteren bleibt an jene Körper gebunden. Odling[5]), der die gleiche Ansicht vertritt, sucht dieselbe schon durch ein Beispiel klar zu machen, welches zufälligerweise genau den später erst ermittelten Thatsachen über Art und Weise der Zersetzung des Ozons entspricht. Denkt man sich nach ihm 3 Volume Sauerstoff auf 2 Volume im Ozon verdichtet, so müssten, wenn ein Drittel dieses Sauerstoffs durch Quecksilber absorbirt würde, die übrigen zwei Drittel in Freiheit gesetzt werden und sich folglich zu ihrer normalen Grösse also zu zwei Volumen ausdehnen.

Andrews und Tait sowohl als auch Marignac theilen übrigens mit, dass bei dieser Zerstörung des Ozons eine Volumverminderung eintrete, eine Beobachtung, die später von Soret[1]), von v. Babo und Claus[2]) widerlegt wurde. Die letzteren bestimmten an einem gegebenen Volumen gewöhnlichen Sauerstoffs zuerst die Grösse der beim Elektrisiren eintretenden Verdichtung, dann die Jodmenge, welche dieser elektrisirte Sauerstoff aus Jodkalium abscheidet, und fanden, dass das Volumen des Sauerstoffs sich um gerade so viel verkleinert, als das Volumen derjenigen Menge Sauerstoff beträgt, welche sich aus dem freigewordenen Jod berechnet. Indem sie an die von Weltzien[3]) zuerst ausgesprochene Ansicht erinnern, nach welcher das Ozon wahrscheinlich aus zwei Atomen gewöhnlichen Sauerstoffs (würde nach jetzigen Begriffen zwei Moleküle heissen müssen) besteht, vermuthen sie, dass das Ozon aus mehreren Atomen Sauerstoff besteht und dass bei der Zerstörung des Ozons durch Jodkalium, Metalle etc. nur eines dieser Sauerstoffatome activ auftritt, der Rest mit seinem ursprünglichen Volumen aber wieder als gewöhnlicher Sauerstoff erscheint. Diese Ansichten von v. Babo und Claus stimmten völlig überein mit den Wahrnehmungen Tyndall's[4]), welcher aus der ungleich stärkeren Absorption der Wärmestrahlen durch auf elektrolytischem Wege erhaltenen Ozon-Sauerstoff auf einen Zustand starker Verdichtung des Sauerstoffs im Ozon schloss. Wurde der Ozon-Sauerstoff erhitzt, so zeigte er gegenüber den Wärmestrahlen ganz die gleiche Absorption wie gewöhnlicher Sauerstoff. Hier sehen wir also im Jahre 1863 zum ersten Male eine ganz richtige Definition über die Constitution des Ozons präcis ausgesprochen; es fehlte nur noch die quantitative Abgrenzung der im Ozon enthaltenen Anzahl von Sauerstoffatomen.

Soret[5]) war der Erste, welcher die, wie uns jetzt bekannt ist, richtige Ansicht, dass das Ozon ein auf

---

[1]) London Royal Soc. Proc. VIII, 498. Phil. Magaz. (4) XV, 146. Annal. d. Chem. u. Ph. CIV, 128. Poggend. Annal. CII, 625.

[2]) Aus Arch. ph. nat. I, 81 im Jahresber. f. Chem. 1857, 78.

[3]) Chem. News I, 232. Jahresber. f. Chem. 1860, 59 und Phil. Trans. 1860, 113. Poggend. Annal. CXII, 249.

[4]) Aus N. Arch. ph. nat. XII, 155 im Jahresber. f. Chem. 1861, 101.

[5]) Poggend. Annal. CLII, 316.

[1]) Compt. rend. LVII, 604. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 95. Poggend. Annal. CXXI, 268. Phil. Mag. (4) XXVI, 554.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 297. Bull. soc. chim. VI, 341.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXV, 121.

[4]) „On heat" 1863, 333. Deutsche Uebersetzg. von H. Helmholtz u. G. Wiedemann, Braunschweig 1867, S. 458.

[5]) Siehe die oben citirte Abhandlung.

$^2/_3$ seines Volumens verdichteter Sauerstoff wirklich sei, ausgesprochen hat. Es geschah im Anschluss an Versuche, bei welchen er entsprechend denen von v. Babo und Claus fand, dass die Jodmenge, welche ein ozonisirter Sauerstoff aus Jodkalium ausscheidet, genau äquivalent ist der Sauerstoffmenge, die sich beim Erhitzen desselben ozonisirten Sauerstoffs als Volumzunahme zeigt.

Dieser neuen Auffassung über die Constitution des Ozons standen jetzt noch die Hypothesen zweier Autoritäten, de la Rive[1]) und Clausius[2]), entgegen, welche den activen Sauerstoff im Gegensatz zu dem aus mehreren Atomen gebildeten Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs als aus einzelnen Sauerstoffatomen bestehend ansahen. Jedoch schon 1864, ein Jahr nach den Veröffentlichungen v. Babo's, Claus', Tyndall's und Soret's, modificirte Clausius[3]) seine Ansichten dahin, dass er den activen Sauerstoff als aus Molekülen bestehend betrachtete, die sich durch Anlagerung einzelner Sauerstoffatome an Moleküle gewöhnlichen Sauerstoffs, aus paaren Sauerstoffatomen bestehend, gebildet haben. Dass er dabei immer noch eine elektrische Polarisation annahm, wurde schon früher (S. 18) erörtert, ist aber für die vorliegende Frage nicht wesentlich.

Nur zweier Beobachtungen aus dieser Zeit, die scheinbar dagegen sprachen, dass das Ozonmolekül aus drei Atomen bestehe, sei hier noch Erwähnung gethan. Woods[4]) fand, dass sich ganz die gleiche Wärmewirkung zeige, gleichviel ob man gewöhnlichen oder ozonisirten Sauerstoff mit Stickoxyd mischt, und folgerte hieraus, dass, wenn in der That das Ozon anders gruppirte Atome enthalte, als der gewöhnliche Sauerstoff, keine Kraft, was allerdings sehr unwahrscheinlich wäre, verbraucht werden könne, um die besondere Gruppirung aufzuheben. Woods' Versuch hat jedoch keine Bestätigung gefunden. Saint-Edme[5]) dagegen schliesst aus einigen elektrolytischen Untersuchungen, dass das Ozon nur Sauerstoff in besonderem dynamischen Zustand sei, ohne jedoch genügende Beweise für seine Auffassung beizubringen.

Die entscheidenden Versuche, durch welche der experimentelle Beweis für die Richtigkeit der Ansicht geliefert wurde, dass das Ozon auf $^2/_3$ verdichteter Sauerstoff sei, und dass das Molekül des Ozons demnach mit grösster Wahrscheinlichkeit aus 3 Atomen, das des gewöhnlichen Sauerstoffs aus 2 Atomen Sauerstoff bestehe, wurden von Soret[1]) im Jahre 1865 ausgeführt. Er brachte in zwei gleich grosse ca. 250 C. C. fassende Ballons mit langem graduirtem Hals ozonhaltigen, durch Elektrolyse gleichmässig dargestellten Sauerstoff über Wasser abgemessen, zerstörte in dem einen das Ozon mittelst eines elektrisch erglühenden Platindrahtes und bestimmte die dadurch eintretende Volumzunahme, während er in dem anderen das Ozon durch Terpentinöl oder Zimmtöl absorbiren liess und die dadurch hervorgerufene Volumabnahme feststellte. Die Volumzunahme durch Zerstörung des Ozons war halb so gross wie die Volumabnahme durch Absorption desselben durch Terpentinöl, was — unter der richtigen Voraussetzung, dass das Terpentinöl das Ozon vollständig absorbirt — bedeutet, dass das Volumen des durch Terpentinöl-Absorption gemessenen Ozons doppelt so gross ist, als die Volumdifferenz zwischen demselben Ozon und dem daraus durch Erhitzen gebildeten gewöhnlichen Sauerstoff. Hiernach dehnt sich also das Ozon beim Uebergang in gewöhnlichen Sauerstoff um das $1^1/_2$fache seines Volumens aus. Geht man von der Annahme aus, dass das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus 2 Atomen besteht, so enthält das Ozonmolekül 3 Atome Sauerstoff.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit seiner Ansichten brachte Soret im Jahre 1867 durch Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit des Ozons im Verhältniss zu derjenigen des Chlors bei, aus welchen Versuchen er auf Grund des Diffusionsgesetzes ebenfalls zu dem Schluss kam, dass das Molekül des Ozons aus 3 Atomen Sauerstoff besteht. Als Apparat zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit bediente er sich zweier Glasröhren, welche an beiden Enden durch aufgeschliffene Glasplatten zu verschliessen waren. Jede Glasplatte war mit einer Durchlöcherung versehen, so dass durch Verschiebung das Innere der Röhre verschlossen oder nach aussen in Communication gesetzt werden konnte. Nach Füllung der einen Röhre mit dem ozonisirten Sauerstoff wurde die zweite Röhre ebenfalls verschlossen darüber gestellt und nun die zwischen beiden Röhren liegenden Platten so verschoben, dass vermittelst der correspondirenden Durchlöcherungen Communication und Diffusion zwischen dem beiderseitigen Röhreninhalt stattfinden konnte. Nach 45 Minuten wurden die Zwischenplatten wieder so gestellt, dass die beiderseitigen Röhren abgeschlossen waren, und wurde nun aus jeder einzelnen Röhre der Gasinhalt mittelst Luft in Jodkaliumlösung geleitet und aus der ausgeschiedenen durch Titration

[1]) Aus Arch. ph. nat. XIX, 294 in Jahresber. f. Chem. 1852, 303. Traité d'Electricité II, 417.
[2]) Poggend. Annal. CIII, 644.
[3]) Poggend. Annal. CXXI, 250, 330.
[4]) Aus Phil. Mag. (4) XXVIII, 106 in Jahresber. f. Chem. 1864, 122.
[5]) Compt. rend. LIX, 291. Chem. Centr. 1865, 319.

[1]) Annal. d. Chim. et Phys. (4) VII, 113. Compt. rend. LXI, 941. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 45. Chem. Centr. 1866, 33. Phil. Mag. (4) XXXI, 82.

bestimmten Jodmenge das nicht diffundirte und das diffundirte Ozon jedes für sich bestimmt. Die Summe der beiden repräsentirte die Gesammtmenge des zu Anfang in der unteren Röhre befindlich gewesenen Ozons. Ganz in der gleichen Weise wurde dann auch die in 45 Minuten diffundirte Chlormenge eines Gemisches von Chlor mit Sauerstoff bestimmt. Es ergab sich beim Vergleich der auf gleiche Volume reducirten Mengen der diffundirten Gase, dass in 45 Minuten für je 1 C. C. Ozon 0,271 C. C., für je 1 C. C. Chlor 0,227 C. C. von der unteren in die obere Röhre diffundirt waren: Auf 1 C. C. Ozon diffundirten also in der gleichen Zeit $\frac{0,227}{0,271} = 0,8376$ C. C. Chlor. Nach dem Diffusionsgesetz sind die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus ihrer Dichte, so dass unter der Voraussetzung, dass dem Ozon das spec. Gewicht 1,658 (das $1^1/_2$fache des Sauerstoffs) zukommt und das Chlor mit dem spec. Gewicht 2,44 eingesetzt wird, sich berechnet:

$$\frac{\sqrt{1,652}}{\sqrt{2,44}} = 0,8243$$

Während also nach dem Diffusionsgesetz auf 1 C. C. Ozon 0,8243 C. C. Chlor hätten diffundiren sollen, sind nach dem Versuch 0,8376 C. C. diffundirt, eine Differenz, die sich sehr wohl durch Versuchsfehler erklärt, so dass hiernach die Dichte des Ozons in der That als 1,658, das anderthalbfache des Sauerstoffs, angenommen werden muss.

Einwände gegen die Richtigkeit der Soret'schen Ansicht wurden nur von Wolffenstein[1]) erhoben, von Soret[2]) jedoch widerlegt. Die Versuche vieler Chemiker bestätigten dagegen die Richtigkeit der oben gegebenen Ableitung. So fand Weltzien[3]), von der Annahme ausgehend, dass Ozon $= O^3$ sei, dass gerade bei solchen Reactionen, bei welchen drei Sauerstoffatome frei werden, die Bedingungen für dessen Bildung besonders günstig sind, was sich durch Zersetzung der Chromsäure mit Schwefelsäure, gewisser Zersetzungen der Mangansäure und Uebermangansäure bestätigte. Than[4]) fand, dass Ozon bei Verbrennungsprocessen sich nur bildet, wenn Wasserstoff mit verbrennt, nicht dagegen, wenn Kohlenstoff allein verbrennt. Er führt dies darauf zurück, dass der Kohlenstoff bei seiner Verbrennung ein ganzes Molekül Sauerstoff bindet ($C + O^2 = CO^2$), während beim Verbrennen des Wasserstoffs einzelne Sauerstoffmoleküle unter Abscheidung einzelner Atome zerrissen werden ($H^2 + O^2 = H^2O + O$). Die einzelnen Sauerstoffatome lagern sich an noch ganze Sauerstoffmoleküle und bilden Ozon ($O + O^2 = O^3$), daher nur bei Verbrennung von Wasserstoff oder allgemein gesagt solcher Elemente, die den Sauerstoff in unpaarer Atomzahl binden, Ozon entstehen kann. Auch Kolbe[1]) legt seinen Betrachtungen über die Constitution des Ozons die Formel $O^3$ zu Grunde.

Schliesslich seien hier noch die eingehenden Untersuchungen Brodie's[2]) erwähnt, durch welche derselbe auf Grund der Absorptionsverhältnisse des Ozons gegenüber einer Reihe von Stoffen die Richtigkeit der Molekularformel $= O^3$ erweist. Er unterscheidet drei Gruppen von Reactionen. Bei den Reactionen der ersten Gruppe findet durch Berührung des ozonisirten Sauerstoffs mit der absorbirenden resp. zersetzenden Substanz unter Bildung gewöhnlichen Sauerstoffs keine Volumverminderung statt, ein Schluss auf die Verdichtung des Sauerstoffs im Ozon lässt sich hieraus nicht ziehen. Bei den Reactionen der zweiten Gruppe ist die Volumverminderung des ozonisirten Sauerstoffs halb so gross, als das Volumen des in die absorbirende Substanz gegangenen Sauerstoffs in freiem Zustande sein würde, woraus zu schliessen ist, dass, wenn das Ozon vollständig absorbirt würde, demselben die Formel $O^4$ zukäme, oder aber, wenn nur die Hälfte des Volumens der Ozonmoleküle verschwunden wäre, dass dann das Ozon die $1^1/_2$fache Dichte des gewöhnlichen Sauerstoffs, also die Molekularformel $O^3$ besässe. Bei den Reactionen der dritten Gruppe beträgt die Volumabnahme des Gases $^2/_3$ von dem Volumen des absorbirten Sauerstoffs, woraus die $1^1/_2$fache Dichte des Ozons gegenüber dem gewöhnlichen Sauerstoff, also die Formel $O^3$, erfolgt.

Bei allen diesen Bestimmungen bot der Umstand, dass das Ozon immer nur gemischt mit Sauerstoff erhalten werden konnte, ganz besondere Schwierigkeiten und die Lösung des Problems der Feststellung der Molekularformel des Ozons muss deshalb als eine Leistung nicht gewöhnlicher Art betrachtet werden. Wenn übrigens Odling[3]) das Verdienst dieser Molekularbestimmung vorwiegend Brodie zuschreibt, so können wir ihm darin nicht vollständig beipflichten, denn bei aller Anerkennung, die wir den scharfsinnigen Schlussfolgerungen Brodie's zollen müssen, kann das Resultat,

[1]) Poggend. Annal. CXXXIX, 320. Chem. Centr.-Bl. 1870, 210.
[2]) Poggend. Annal. CXLI, 294. Chem. Centr.-Bl. 1870, 423.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLII, 107.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. I, 415. Chem. Centr.-Bl. 1870, 385.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. VII, 119.
[2]) London Roy. Soc. Proceed. XX, 472. Siehe auch Odling: Monit. scientif. (3) III, 323.
[3]) Monit. scientif. (3) III, 324.

zu welchem er gelangte, doch nur als eine werthvolle Bestätigung der Versuche Soret's betrachtet werden, durch welche die Dichte des Ozons und damit seine Molekularformel definitiv festgestellt worden waren.

Nach allen diesen Versuchen steht es demnach fest, dass dem Ozon die Molekülformel $O^3$ zukommt, und können wir uns dabei vorstellen, dass die drei Sauerstoffatome ringförmig — jedes Atom mit je einer Valenz an das benachbarte — gebunden sind [1]), während das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen besteht, die sich gegenseitig doppelt binden:

Ozon Gewöhnl. Sauerstoff

O<>O

So erklärt sich dann auch auf einfache Weise — gleiches Molekularvolumen vorausgesetzt — die anderthalbfache Dichte des Ozons gegenüber derjenigen des gewöhnlichen Sauerstoffgases, erklärt sich die Unveränderlichkeit des Volumens bei Einwirkung ozonisirten Sauerstoffs auf Jodkalium, überhaupt auf alle diejenigen Stoffe, die nur ein Atom Sauerstoff des Ozons binden, und vieles Andere.

## Bildungsweisen des Ozons.

1. Mechanische Verdichtung gewöhnlichen Sauerstoffs. 2. Uebertritt von Elektricität in Sauerstoffgas oder sauerstoffhaltige Gasgemische. Beim Verdampfen des Wassers. 3. Im Momente der Ausscheidung des Sauerstoffs aus chemischen Verbindungen durch Erhitzen, Elektrolyse, doppelte Umsetzung, beim Wachsthum der Pflanzen. in Wäldern. 4. Bei Oxydationsprozessen: bei langsamer Verbrennung, durch Terpentinöl und verwandte Stoffe, Wirkung feinvertheilter Metalle, der Blutkörperchen etc., bei rascher Verbrennung.

Die Zahl der Prozesse — seien es mechanisch-physikalische oder rein chemische im engeren Sinne — durch welche Ozon entstehen kann, ist eine ausnehmend grosse, doch lassen sich dieselben in Rücksicht auf den inneren Vorgang, der dabei statt hat, in die folgenden vier Gruppen bringen.

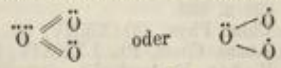
1. Bildung von Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff durch blos mechanische Verdichtung desselben. Feinvertheilte edle Metalle, wie Gold und Platin, absorbiren, wie längst bekannt ist, bedeutende Mengen Sauerstoffgas, halten ihn in verdichtetem Zustande mit einer gewissen Energie fest, geben ihn aber bei Berührung mit oxydationsfähigen Stoffen direct an diese ab unter Umständen, unter welchen gewöhnlicher Sauerstoff keinerlei Wirkung zeigen würde. So färbt sich Jodkalium-Stärkekleister sofort intensiv blau, ebenso Guajactinctur, wenn an der Luft gelegenes Platinschwarz oder feinvertheiltes Gold hineingebracht wird. [1])

Trotzdem diese Verdichtung des Sauerstoffs in feinvertheilten edlen Metallen von vielen Seiten als eine Ozonisation desselben aufgefasst wird, kann ich mich dieser Anschauung aus folgenden zwei Gründen nicht anschliessen: erstens ist es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass bei einer blosen Verdichtung der Moleküle ($O^2$) des gewöhnlichen Sauerstoffs eine andere Atomgruppirung in der Weise eintritt, dass einzelne dieser Moleküle zerfallen und sich zu neuen Molekülen (Ozon = $O^3$) vereinigen; vielmehr ist zu vermuthen, dass bei der Verdichtung mehrere Moleküle des gewöhnlichen Sauerstoffs sich zu einem entsprechend verdichteten Molekül zusammenlagern, sich also einfach polymerisiren, in welchem Zustande der Sauerstoff ebenso gut eine entsprechend stärker oxydirende Wirkung haben kann, wie im ozonisirten; und zweitens ist ja bekannt, dass jene feinvertheilten Metalle ein Vielfaches ihres Volumens an Sauerstoff absorbiren können, während durch einfache Ozonisation nur eine Verdichtung des Sauerstoffs auf $^2/_3$ seines Volumens möglich wäre. Will man desshalb diesen verdichteten Sauerstoff als Ozon betrachten, so muss man trotzdem noch eine weitere Condensation desselben innerhalb der feinvertheilten Metalle annehmen, gerade so, wie dies bei einfacher Verdichtung gewöhnlichen Sauerstoffs nothwendig ist, denn die blose Verdichtung zu Ozon allein erklärt nicht die starke Sauerstoffgasentwickelung, welche die mit Sauerstoff in Berührung gewesenen feinvertheilten Metalle zeigen.

Für meine Auffassung sprechen auch die Erfahrungen, welche in neuester Zeit Pictet [2]) und Cailletet [3]) mit verdichtetem, tropfbar flüssigem Sauerstoff gemacht haben. Sie erwähnen nirgends, dass sie in dem Sauerstoffgas, welches sich durch Verflüchtigung von flüssigem Sauerstoff bildet, Ozon wahrgenommen hätten, was sich doch hier in auffallender Weise hätte zeigen müssen. Auch hier also haben wir offenbar eine Verdichtung des gewöhnlichen Sauerstoffs ohne gleichzeitige Ozonisation desselben.

---

[1]) Kolbe (Journ. f. prakt. Chem. N. F. VII, 126) lässt noch die Möglichkeit offen, dass die Constitution des Ozons auszudrücken sei durch die Formeln:



oder

je nachdem man den Sauerstoff ausser zweiwerthig auch noch vier- oder einwerthig annimmt.

[1]) Siehe Schönbein: Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel II, 35. Journ. prakt. Chem. LIV, 65.
[2]) Annal. d. Chim. Phys. (5) XIII. 145.
[3]) Ibid. (5) XV, 132.

Die mehrfach angenommene Ozonbildung durch blos mechanische Verdichtung[1]) gewöhnlichen Sauerstoffs ist desshalb nicht als erwiesen zu betrachten.

2. Bildung von Ozon beim Uebertritt von Elektricität in Sauerstoffgas oder in sauerstoffhaltige Gasgemische (atmosphärische Luft etc.). Wie aus dem geschichtlichen Ueberblick dieser Abhandlung hervorgeht, hat schon van Marum im Jahre 1785 die Bildung einer eigenen Gasart beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft beobachtet, wenn gleich ihrem inneren Wesen nach nicht erkannt, und erst Schönbein erkannte das Gas in seinen wesentlichen Eigenschaften, constatirte, dass ein neuer Körper, den er mit Ozon bezeichnete, vorliege, und dass dieses Ozon überall da gebildet werde, wo Elektricität in Luft oder Sauerstoff übertritt, insbesondere auch unter der Wirkung des Blitzes auf die atmosphärische Luft bei Gewittern.

Die Menge des Ozons, die sich unter der Einwirkung der Elektricität auf Sauerstoff bildet, ist sehr verschieden je nach der Art und Weise, wie die Elektricität zur Wirkung kommt. Im Allgemeinen können Sauerstoff und sauerstoffhaltige Gasgemische stärker ozonisirt werden durch sogenannte stille Entladungen, als durch heftiges Durchschlagen der Funken, so zwar, dass z. B. Sauerstoff, der durch stille Entladungen auf sein Maximum ozonisirt ist, beim Durchschlagen des Funkens wieder eine Desozonisation erleidet. Andrews und Tait[2]) haben bei ihren dahin gehenden Versuchen gefunden, dass sich der Sauerstoff um $^1/_{12}$ seines Volumens vermittelst stiller Entladung contrahiren[3]), also zu 25 % seines Gewichtes in Ozon verwandeln lässt, während beim Durchschlagen des Funkens durch derartig ozonisirten Sauerstoff eine Wiederausdehnung um $^3/_4$ der Contraction, also eine Verminderung des Ozongehalts auf 6,25 Procent stattfindet. Den gleichen Ozonisationsgrad erhielten Andrews und Tait auch beim directen Durchschlagen des Funkens durch Sauerstoffgas.

Alle Versuche, die bis jetzt angestellt worden sind, um ein gegebenes Volumen Sauerstoffgas durch fortgesetztes Elektrisiren mittelst stiller Entladungen vollständig in Ozon umzuwandeln, waren ergebnisslos; es gelang immer nur, den kleineren Theil des Sauerstoffs zu ozonisiren. Das Maximum in dieser Beziehung hat Houzeau[1]) erreicht, dem es gelang, Sauerstoff mit 34,23 Gew. p. C. Ozon darzustellen. Andrews und Tait fanden, wie oben erwähnt, als Maximum 25, v. Babo und Claus[2]) 17,22 Gew. p. C. Ozon[3]). Wird jedoch aus einem gegebenen Volumen Sauerstoff das jeweils gebildete Ozon durch irgend ein Absorptionsmittel weggenommen, so lässt sich der restirende Sauerstoff schliesslich vollständig in Ozon verwandeln, wie zuerst Fremy und Becquerel[4]) beobachtet, Andrews und Tait[5]), sowie v. Babo[6]) bestätigt haben.

Wir erklären uns diese Thatsache durch die Annahme, es werde das Ozon, wenn seine Menge im Sauerstoffgas einen gewissen Punkt überschreitet,

---

[1]) Die Angabe von Saintpierre (Compt. rend. LVIII, 420. Chem. Centr. 1864, 697), wonach durch Compression der Luft bei Gebläsemaschinen Ozon entsteht, bedarf noch der Bestätigung; doch auch wenn sich die Sache so verhält, so dürfte diese Bildungsweise des Ozons mehr auf Kosten der in solchen Maschinen stattfindenden Reibung zu setzen sein.

[2]) Phil. Trans. 1860, 113. Poggend. Annal. CXII, 249.

[3]) Um die bei der Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon stattfindende Contraction zu zeigen, bediente sich Andrews (Poggend. Annal. CLII, 318) des auf beigefügter Taf. Fig. 1 und 2 ersichtlichen Apparates. Fig. 1 eine Modification der Siemens'schen Ozonröhre, bei e in ein Haarröhrchen endigend, welches nach hinlänglichem Durchleiten reinen Sauerstoffgases zugeschmolzen wird. Ebenso wird das andere Ende der Röhre bei b ausgezogen und zugeschmolzen. Die ganze Röhre wird in das mit Wasser gefüllte Gefäss AA (Fig. 2) eingesetzt, die Spitze in das kleine Becherglas a unter Schwefelsäure eingeführt und abgebrochen, wobei es zweckmässig ist, noch etwas Sauerstoff auszutreiben, damit das Niveau der Schwefelsäure nach a' steigt. Ohne dies würde zu Anfang der Ozonisation Sauerstoff ausgetrieben werden. Das Innere der Ozonisationsröhre wird ebenfalls mit Wasser gefüllt, die Flüssigkeit innen und aussen durch die Drähte pp', welche bis auf die unteren Enden mit Kautschuk überzogen sind, mit einem Inductionsapparat von 10 mm Funkenlänge in Verbindung gesetzt. Selbstverständlich muss auf Gleichmässigkeit der Temperatur und des Druckes zu Anfang und zu Ende des Versuches Rücksicht genommen werden, was mittelst Thermometers c und eines Barometers zu controliren ist. Wird die elektrische Entladung durchgeleitet, so bemerkt man bald ein constantes Steigen des Niveaus a'. Auch unter Anwendung Siemens'scher Röhren mit Staniolleitung lässt sich der Versuch ausführen.

[1]) Compt. rend. LXXIV, 256. Houzeau fand 188 mg im Liter; da er jedoch nur den auf Jodkalium wirkenden Theil des Ozons hierbei in Rechnung gezogen hatte, welches blos dem dritten Theile desselben entspricht:

$$2\,KJ + O^3 + H^2O = 2\,KHO + J^2 + O^2,$$

muss seine Zahl mit 3 multiplicirt werden, um den wirklichen Ozongehalt zu finden. Alle älteren, auch viele neueren Angaben sind in dieser Weise umzurechnen.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 297.

[3]) Siehe auch Andrews u. Tait: Lond. R. Soc. Proceed. IX, 606. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXII, 185 L'Hote u. St. Edme: Compt. rend. LXVII, 620. Letztere finden im Ladd'schen Condensator (6 mit Staniol überzogene Glasplatten, die in einem Holzkasten so aufgestellt sind, dass sie sich nicht direct berühren; die beiden äussersten stehen mit dem Inductionsapparat in Verbindung, der Zwischenraum ist mit dem zu ozonisirenden Gas angefüllt) bei Anwendung von Sauerstoffgas 8,6 mg, von Luft 0,8 mg Ozon im Liter. Es liegt auf der Hand, dass der Apparat nur schlecht wirken kann. Boillot: Compt. rend. LXXVI, 628 u. 869.

[4]) Annal. Chim. Phys. (3) XXXV, 62. Compt. rend. XXXIV, 399. Annal. Chem. Ph. LXXXIV, 203.

[5]) Lond. R. Soc. Proceed. IX, 606. Phil. Mag. (4) XVII, 435. Annal. d. Chem. u. Ph. CXII, 185.

[6]) Annal. d. Chem. u. Ph. Suppl. II, 265.

durch die Wirkung der Elektricität wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Ganz die gleiche Erscheinung zeigt sich übrigens auch beim Elektrisiren eines Gemisches von 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff mittelst stiller Entladungen [1]), wobei auch die Condensation d. h. hier die Ammoniakbildung unter dem Einflusse der Elektricität nur ein gewisses Maximum erreicht, während andererseits ein Theil Stickstoff und Wasserstoff unverbunden bleibt, auch wenn die Entladungen beliebig lange fortgesetzt werden. Nur wenn das jeweils gebildete Ammoniak durch eine Säure gebunden und so beseitigt wird, kann das ganze Gemisch in Ammoniak umgewandelt werden. Offenbar liegen hier elektrische Dissociationserscheinungen ähnlicher Art vor, wie wir sie bei Wärmewirkungen längst kennen. Gerade so wie z. B. unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen auch bestimmte Mengen Kohlensäure, Kalk und kohlensaurer Kalk sich im Gleichgewicht erhalten, gerade so auch Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak, oder Sauerstoffmoleküle und Ozon unter dem Einflusse der Elektricität [2]).

Ueber die sonstigen Bedingungen, unter welchen der Sauerstoff die stärkste Ozonisation erleidet, sind von v. Babo [3]), insbesondere aber von Houzeau [4]) eingehende Untersuchungen angestellt worden. Es geht daraus hervor, dass die Ozonisation des Sauerstoffs zunimmt mit dem Druck und mit abnehmender Temperatur [5]), dass die Ozonbildung bedeutender ist in erneuter als in abgeschlossener Luft, dass sich mehr Ozon bildet am negativen als am positiven Pol. Die Ozonisation steigert sich mit der Intensität der Elektricität, nimmt aber ab mit dem Abstand der Elektroden; sie wird nicht verhindert dadurch, dass die Elektroden mit dünnen Glasröhren umgeben sind, variirt aber je nach der Grösse der Oberfläche derselben. Im reinen Sauerstoff bildet sich etwa das 7—10fache Ozon, wie in atmosphärischer Luft [6]). Je trockener das Gas, desto günstiger die Bedingungen (v. Babo).

[1]) P. u. A. Thénard: Compt. rend. LXXVI, 983.

[2]) Ueber die Wirkung der Elektricität auf Wasserstoff, Stickstoff, Ozon, Stickoxydul, Stickoxyd, Kohlensäure u. a. Gase und Gasgemische siehe Andrews und Tait: Phil. Trans. 1860, 113. Poggend. Annal. CXII, 270; A. Thénard: Compt. rend. LXXIV, 1280; P. u. A. Thénard: Compt. rend. LXXVI, 517, 983, 1048.

[3]) Annal. d. Chem. u. Ph. Suppl. II, 265.

[4]) Compt. rend. LXX, 1286. Chem. Centr. 1870, 438.

[5]) v. Babo giebt an, dass die Ozonmenge ziemlich gleich bleibt zwischen —19 und +95°.

[6]) Boillot, Compt. LXXVI, 628 u. 869, macht die jedoch von keiner Seite bestätigte Angabe, dass atmosphärische Luft mehr Ozon liefere als reiner Sauerstoff, weil der verdünnende Stickstoff die Rückbildung des Sauerstoffs aus Ozon hindere.

Nach den Untersuchungen von Berthelot [1]) beträgt die Bildungswärme für ein Molekül Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff unter dem Einflusse stiller Entladungen 29,600 W. E. [2])

Die Bildung von Ozon durch Berührung des Sauerstoffs mit verdampfendem Wasser oder verdampfenden Salzlösungen rechne ich nach dem Vorgange Bellucci's u. A. ebenfalls zu den Ozonbildungen durch elektrische Einwirkung. Die Ozonisation des Sauerstoffs findet unter diesen Umständen höchst wahrscheinlich in Folge der Wirkung der durch die verdampfenden Theilchen hervorgebrachten Reibungselektricität statt. Bellucci [3]) hat gefunden, dass die Ozonbildung hierbei um so stärker ist, je salzreicher das Wasser, und erklärt dies durch die vermehrte Reibung, die durch die festen Theilchen bedingt ist. So soll nach ihm durch das bei Stürmen stark verdampfende Seewasser besonders viel Ozon in der Luft gebildet werden. Dass überhaupt die Seeluft besonders ozonreich ist, steht nach den Untersuchungen von Chimmo, Jansen, Mitchell, Fitzroy, Fox u. A. ausser Zweifel. [4]) Gorup-Besanez [5]) hatte schon früher in der Nähe von Gradirwerken, also in der mit verdunstender Soole in Berührung gekommenen Luft, erhebliche Mengen Ozon aufgefunden; ebenso hatte er nachgewiesen, dass bei jeder hochgesteigerten Wasserverdunstung starke Ozonbildung wahrzunehmen ist. Er befestigte dabei Jodkalium-Stärkepapier oder Thalliumoxydul-Papier in den Rieselständern des botanischen Gartens zu Erlangen so, dass das Papier von dem Wasser nicht direct getroffen werden konnte, wohl aber mit der Luft in fortwährender Berührung blieb. Nach zwölf Stunden hatte sich immer das Jodkalium-Stärkepapier gebläut, das Thalliumoxydul-Papier gebräunt. Endlich ist hier noch anzuführen, dass Bellucci [6]) in nächster Nähe der Wasserfälle von Terni und von Trollhättan in Schweden einen starken Ozongehalt der Luft wahrgenommen hat. Der Erste übrigens, der eine Ozonbildung in der Luft durch verdampfendes Wasser nachwies, war Scoutetten, [7]) der schon im Jahre 1856

[1]) Compt. rend. LXXXII, 1231. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 962.

[2]) Nach Hollmann (aus Archiv. néerland. des sciences exact. et natur. III, 260 im Jahresber. f. Chem. 1868, 136) entwickelt 1 Gr. Ozon bei Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff = 355,5 W.-E. Aus der Berthelot'schen Angabe berechnen sich $\left(\frac{29,600}{48}\right)$ per 1 Gr. = 616,6 W.-E.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 905; 1876, 581. Gazz. chim. ital. 1876, 88.

[4]) „Ozone and Antozone" b. Fox, London 1873, 100 u. 108.

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CLXI, 232.

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 905.

[7]) Compt. rend. XLII, 941 und XLIII, 216.

seine bezüglichen Wahrnehmungen gegenüber Cloëz[1]) aufrecht erhielt, und auch schon diese Art der Ozonisation auf Reibungselektricität zurückführte.[2])

Dass gerade diese Art der Bildung des Ozons für die Beschaffenheit unserer atmosphärischen Luft von ganz besonderer Bedeutung sein muss, liegt auf der Hand; wir haben ja dadurch in der Seeluft einen Ozon-Generator, der die Verluste, die durch animalisches Leben und seine Emanationen, Fäulnissprocesse, technische Anlagen etc. entstehen, immer wieder ersetzen hilft.

3. Bildung von Ozon im Momente der Ausscheidung des Sauerstoffs aus chemischen Verbindungen durch Einwirkung der Wärme, des elektrischen Stromes und anderer Agentien. Die Zahl der Reactionen, bei welchen unter Ausscheidung von gewöhnlichem Sauerstoff zu gleicher Zeit auch eine Ozonbildung wahrgenommen werden kann, ist eine sehr grosse; denn fast überall da, wo Sauerstoffabscheidung erfolgt unter Bedingungen, unter denen das Ozon existenzfähig ist, tritt diese Sauerstoffmodification auch mit auf. Wie schon oben erwähnt, stellen wir uns dabei vor, dass im Momente der Ausscheidung einzelne noch nicht zu Molekülen vereinigte Sauerstoffatome sich an schon fertige Sauerstoffmoleküle anlagern und so Ozonmoleküle bilden.

a) Ozonbildung durch Erhitzung sauerstoffhaltiger Stoffe ist schon von mehreren Chemikern wahrgenommen worden. So schon im Jahre 1855 von Schönbein,[3]) welcher beobachtete, dass der beim Erhitzen von Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, chlorsaurem, bromsaurem und jodsaurem Kali entstehende Sauerstoff einen ganz geringen Ozongehalt zeigt. Auch Kingzett[4]) fand in dem aus Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd durch Erhitzen dargestellten Sauerstoffe etwas Ozon. Ueberjodsäure scheidet beim Erhitzen auf 130—135° ebenfalls ozonisirten Sauerstoff ab.[5])

b) Die Bildung des Ozons durch Zerlegung des Wassers mittelst des elektrischen Stromes (Elektrolyse) ist eine der ältesten Ozonbildungen, die wir überhaupt kennen. Schon Cruikshank ist, wie aus der geschichtlichen Einleitung hervorgeht, der eigenthümliche Geruch bei der Elektrolyse des Wassers aufgefallen, und Schönbein hat gleich zu Anfang seiner Untersuchungen die Identität dieses Geruches mit demjenigen der elektrisirten Luft erkannt und das Ozon auf diesem Wege dargestellt.[1])

Wenn man die beiden Elektroden einer Batterie in Wasser taucht, so bildet sich am positiven Pole neben Sauerstoff immer eine geringe Menge Ozon. Reines Wasser eignet sich für diesen Versuch viel weniger als angesäuertes,[2]) und hat sich als günstigstes Verhältniss zur Darstellung ozonisirten Sauerstoffs auf elektrolytischem Wege 1 Vol. Schwefelsäure auf 5 Vol. Wasser herausgestellt.[3]) Nach Baumert[4]) sollen besonders günstige Resultate erhalten werden, wenn das Wasser mit Schwefelsäure-haltiger Chromsäure angesäuert ist; ob jedoch andererseits Alkalien die Bildung von Ozon bei Elektrolyse des Wassers vollständig hindern, wie Osann[5]) gefunden hat, bedarf noch der Bestätigung. Schönbein[6]) fand allerdings bei Anwendung von mit Kalilauge versetztem Wasser auch nur selten Spuren von Ozon.

Die Menge des Ozons, die sich bei der Elektrolyse des Wassers bildet, ist ausserdem auch noch abhängig von der Temperatur der Flüssigkeit: je kälter, desto mehr Ozon. Soret[7]) fand beim Einstellen des der Elektrolyse unterworfenen Wassers (1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser) in ein Gemisch von Eis und Kochsalz und unter Anwendung 6 Bunsen'scher Elemente über 6 pCt. Ozon im Sauerstoff. Selbstverständlich müssen die Elektroden bei all' diesen Versuchen aus einem Material — am besten Gold oder Platin — gebildet sein, das sich mit Ozon nicht direct oxydirt, da sonst das Ozon theilweise oder ganz dadurch wieder zerstört werden würde.

Der chemische Vorgang ist hier wieder der gleiche wie oben: die durch die Elektrolyse freigewordenen Sauerstoffatome vereinigen sich nur theilweise zu Molekülen gewöhnlichen Sauerstoffs ($O^2$) und indem einige

---

[1]) Compt. rend. XLIII, 38, 762; Annal. d. Chim. et Phys. (3) L, 87.

[2]) Hare (Sill. Am. J. (2) XII, 434) hat im Jahre 1851 beobachtet, dass Kieselsteine beim Reiben Ozongeruch geben.

[3]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 252. Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 286.

[4]) Chem. News XXV, 242.

[5]) Croft sowohl: Chem. News XXV, 87, als auch Bellucci: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 905, haben beobachtet, dass beim Festwerden der Jodsäure Ozon gebildet wird.

[1]) Bericht über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel IV, 58, 66. Abhandlgn. d. II. Classe d. bayr. Akad. d. Wiss. III. Abtheilg. I, 257. Poggend. Annal. L, 616.

[2]) Osann (Poggend. Annal. LXXI, 458) behauptet sogar, reines Wasser gebe bei der Elektrolyse gar kein Ozon. Hat sich jedoch nicht bestätigt.

[3]) Hoffmann: Poggend. Annal. CXXXII, 607.

[4]) Poggend. Annal. LXXXIX, 38. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 221. Journ. f. prakt. Chem. LIX, 350.

[5]) Poggend. Annal. XCVI, 498. Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 102.

[6]) Jahresber. f. Chem. 1855, 289.

[7]) Compt. rend. LVI, 390. Phil. Mag. (4) XXV, 208. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 38. Poggend. Annal. CXVIII, 623. Journ. f. prakt. Chem. XC, 216.

der letzteren mit noch einzelnen Sauerstoffatomen zusammentreffen, bildet sich Ozon ($O^3$).[1])

c) Bildung des Ozons aus sauerstoffreichen Verbindungen, auf rein chemischem Wege, durch Einwirkung von Säuren. Houzeau[2]) fand zuerst, dass bei der Zersetzung des Bariumsuperoxyds mit Schwefelsäure neben Sauerstoffgas ein activer Sauerstoff entsteht, dessen Identität mit Ozon er bald darauf erkannte. Schönbein erklärte denselben später für das dem Ozon in elektrischer Beziehung entgegengesetzte Antozon, während ich in Gemeinschaft mit Nasse[3]) nachwies, dass der aus Bariumsuperoxyd entwickelte Sauerstoff nur geringen Mengen beigemischten Ozons und Wasserstoffsuperoxyds sein eigenthümlich reactives Verhalten verdanke. Bald nach Houzeau's Veröffentlichung fand Bertazzi,[4]) dass übermangansaures Kali mit Schwefelsäure, Schönbein,[5]) dass Silbersuperoxyd mit Schwefelsäure das gleiche Ozon (damals für Antozon gehalten) bilde. Durch Untersuchungen von Weltzien,[6]) Kingzett,[7]) Böttger[8]) u. A. wurden die obigen Wahrnehmungen bestätigt; auch fanden die beiden Ersteren, dass chromsaures Kali mit Schwefelsäure in gleicher Weise ozonhaltigen Sauerstoff liefert. Riche[9]) wies nach, dass bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls ozonhaltiger Sauerstoff entsteht. Bei allen Reactionen demnach, durch welche Sauerstoff auf chemischem Wege unter Bedingungen ausgeschieden wird, bei welchen das Ozon existenzfähig ist, scheint sich von letzterem immer auch eine geringe Menge zu bilden.

d) Die Bildung ozonhaltigen Sauerstoffs durch die Pflanzen ist eine Frage, die noch nicht abgeschlossen ist. Gerade wenn wir Ozonbildung im Allgemeinen überall da annehmen, wo Sauerstoffabscheidung unter Bedingungen erfolgt, die für die Existenz des Ozons günstig sind, sollte man denken, es müsse auch der durch die Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff ozonhaltig sein. Wenn auch der chemische Vorgang bei der Aufnahme und Reduction der Kohlensäure durch die Pflanze noch längst nicht klargelegt ist, so dürfen wir doch wohl annehmen, dass der durch die Pflanze ausgeschiedene Sauerstoff theilweise oder ganz von der Kohlensäure stammt, deren eines Sauerstoffatom direct oder indirect in Freiheit gesetzt wird, wobei dann allen unseren Erfahrungen nach als wahrscheinlich angenommen werden muss, dass einzelne dieser ausgeschiedenen Sauerstoffatome sich mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon vereinigen.

Die Zahl der Chemiker, welche die wichtige Frage zu beantworten suchten, ob die Pflanzen ozonhaltigen Sauerstoff ausscheiden, ist eine sehr grosse; trotzdem aber ist wie gesagt die Beantwortung noch keine definitive. Schönbein gab auch zu diesen Untersuchungen die erste Anregung. In einer Abhandlung „über die Selbstbläuung einiger Pilze und das Vorkommen von Sauerstofferregern und Sauerstoffträgern in der Pflanzenwelt"[1]) bewies er, dass der ausgepresste Saft von *Boletus luridus*, dessen Stiel und Hut beim Zerbrechen an der Luft sich rasch bläuen, gerade so im Stande ist wie das Ozon, Guajaktinctur zu bläuen. Andererseits extrahirte er mittelst Alkohol aus den Pilzen eine Substanz, die, mit dem ausgepressten Safte vermischt, die gleiche blaue Färbung gab, wie wenn die zerrissenen Pilze der Luft ausgesetzt waren. Demgemäss nimmt Schönbein in diesen Pilzen einerseits eine durch Alkohol extrahirbare Guajak-ähnliche Substanz, andererseits einen in dem ausgepressten Safte enthaltenen Stoff an, der den Sauerstoff der Luft in Ozon umzuwandeln und so in Berührung mit der ersteren die Bläuung hervorzurufen im Stande ist. Phipson[2]) unterstütze diese Ansichten Schönbein's und suchte weitere Beweise dafür beizubringen.

Die Luft selbst, die mit Pflanzen in Berührung gekommen war, hatte man noch keiner besonderen Prüfung auf Ozon unterzogen, bis Scoutetten[3]) den Nachweis zu liefern suchte, dass der durch die grünen Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff immer ozonhaltig sei. Luca[4]) fand, dass atmosphärische Luft, aus einem

---

[1]) Die Wahrnehmung Meidinger's (Annal. d. Chem. u. Ph. LXXXVIII, 57), dass bei der Elektrolyse des Wassers auch noch Wasserstoffsuperoxyd entsteht, scheint sich nach neueren Untersuchungen Berthelot's (Annal. d. chim. phys. (5), XIV, 354) u. Schöne's (Annal. d. Chem. u. Ph. CXCVII, 166) nicht zu bestätigen; vielmehr soll die Verminderung der Ausscheidung an Sauerstoffgas bei Electrolyse Schwefelsäure-haltigen Wassers durch die Bildung von Ueberschwefelsäure ($S^2O^7$) veranlasst sein. Damit fällt auch einer der Hauptstützpunkte der Schönbein'schen Theorie über Ozon und Antozon. Ueber die bei der Electrolyse des Wassers stattfindenden Vorgänge, sowie über die einschlägige Literatur siehe in Schöne's oben citirter Abhandlung.

[2]) Compt. rend. XL, 947. Journ. f. prakt. Chem. LXV, 499. Poggend. Annal. XCV, 484.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CLIV, 215.

[4]) Aus Cimento II, 291 im Jahresber. f. Chem. 1855, 287. Siehe auch Schönbein: Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel III, 305. Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 70. Böttger: Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 377, u. Jahresber. d. physik. Vereins Frankfurt 1859—1860.

[5]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 246. Journ. prakt. Chem. LXVI, 280.

[6]) Annal. Chem. Ph. CXLII, 107.

[7]) Chem. News XXV, 242.

[8]) Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 377.

[9]) Aus Bull. soc. chim., Sitzg. 11. Mai 1860, im Jahresber. f. Chem. 1860, 66.

[1]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 339. Journ. prakt. Chem. LXVII, 496. Siehe ferner Schönbein: Verhdgn. d. naturf. Ges. Basel V, 3, 15, 22.

[2]) Chem. News VIII, 103.

[3]) Compt. rend. XLII, 941; XLIII, 216.

[4]) Ibid. XLIII, 865.

Raume mit Pflanzen kommend und über Kalium geleitet, Salpetersäure bildet, während er niemals Salpetersäurebildung wahrnahm, wenn die Luft aller Vegetation ferngeblieben war. Dieses verschiedene Verhalten erklärte er durch einen Ozongehalt der Luft im ersteren Falle, indem er annahm, dass das Ozon in Gegenwart von Kalium mit Stickstoff Salpetersäure bildet. Kosmann,[1]) Brame,[2]) Poey,[3]) Daubeny[4]) u. A. vertreten die gleiche Ansicht und auch Griessmeyer[5]) findet in den mit Wasser zerriebenen frischen Ahornblättern Ozon.

Zuerst trat Cloëz[6]) in einer Reihe von Abhandlungen gegen diese Ansichten auf und suchte den Beweis zu liefern, dass der durch Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff völlig ozonfrei sei. Die gleiche Ansicht vertraten Mulder,[7]) Huizinga[8]) u. A. Insbesondere aber durch die in neuerer Zeit angestellten Versuche von Bellucci[9]) und Fautrat[10]) hat es den Anschein gewonnen, dass es zur Zeit nicht möglich ist, in dem pflanzlichen Sauerstoffe Ozon nachzuweisen.

Indessen, die Acten über dieses Kapitel sind noch nicht geschlossen, und kann ich es einstweilen nur als auffallend bezeichnen, dass unter so günstigen Bildungsbedingungen das Ozon noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Die bis jetzt ausgeführten Versuche haben sich vorwiegend die Beantwortung der Frage nach der Bildung von Ozon durch diejenigen Organe der Pflanzen, welchen die normale Sauerstoffabscheidung zukommt, also die Entwickelung des Ozons mit dem gewöhnlichen Sauerstoff zur Aufgabe gestellt, eine Frage, die jedenfalls das höhere wissenschaftliche Interesse für sich in Anspruch nehmen darf. Andere haben die Frage aufgeworfen, ob nicht in harzreichen, also in Fichten- und Tannenwaldungen, der Sauerstoff der Luft eine Umwandlung in Ozon erleidet. Nach den Untersuchungen von Ebermeyer (siehe weiter unten) ist in der That die Waldluft ozonreicher.[11]) Dem ganzen Verhalten der fast an allen Theilen der Nadelhölzer wahrzunehmenden, sich fortwährend verharzenden Ausscheidungen nach wäre es auffallend, wenn in den Wäldern nicht eine solche Umwandlung gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon oder doch in eine der sogenannten Ozonisation durch Terpentinöl (siehe S. 29) entsprechende active Form fortwährend stattfinden würde. Inwieweit nun aber gerade dieser Process eine dauernde Erhöhung des Ozongehalts der Waldluft bedingt, muss durch weitere Versuche entschieden werden. (Siehe darüber auch weiter unten S. 53.)

4. Die Bildung des Ozons bei Oxydationsprozessen. Bald nach der Entdeckung des Ozons machte Schönbein[1]) die Beobachtung, dass langsam sich oxydirender Phosphor den gleichen activen Sauerstoff bilde, den er durch Elektrisiren von Luft und durch die Elektrolyse des Wassers erhalten hatte. Auch bei der langsamen Oxydation resp. Verbrennung einer Reihe von anderen Stoffen, wie Aether, Weingeist, Aldehyd, Bittermandelöl, Terpentinöl, Citronenöl, Leinöl, ferner von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, phosphoriger Säure, Arsenwasserstoff, Stibäthyl, von sich oxdirenden Metallen u. a. m., wies er Bildung von Ozon nach[2]).

Wenn wir den chemischen Vorgang bei der Bildung des Ozons nach den unter 3. angeführten Prozessen in Rücksicht ziehen, hat das Auftreten von Ozon bei Oxydationswirkungen nichts Auffallendes mehr. So wie sich dort das Ozon bildet durch Anlagerung einzelner Atome an Moleküle Sauerstoff, so auch hier. Während aber dort die einzelnen Atome und Moleküle fast gleicherzeit ausgeschieden werden, sich also gleichsam im statu nascendi treffen, werden hier bei der langsamen Verbrennung einzelne Moleküle des gewöhnlichen Sauerstoffs nur theilweise verzehrt, Theile derselben — Atome — bleiben als Reste und vereinigen sich mit noch nicht zerlegten Sauerstoffmolekülen zu Ozon.

Bei langsamer Verbrennung einer grossen Zahl von Stoffen ist die Bildung von Ozon wahrgenommen worden; vor Allem aber bietet die Ozonbildung bei der langsamen Oxydation des Phosphors ein ganz besonderes Interesse. Schönbein, Marignac und de la Rive, Williamson, Leeds u. A. haben darüber eingehende Versuche angestellt, durch welche der Chemismus dieser interessanten Bildungsweise so weit als möglich klar gelegt worden ist[3]). Darnach

---

[1]) Compt. rend. LV, 731.
[2]) Instit. 1856, 282. Jahresber. f. Chem. 1856, 267.
[3]) Compt. rend. LVII, 344. Chem. Centr. 1864, 351.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. VI, 208.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 835.
[6]) Compt. rend. XLIII, 38, 762. Annal. d. Chim. Phys. (3) L, 80; später: Bull. soc. chim. (2) III, 86. Chem. Centr. 1865, 1152.
[7]) Aus Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 160, im Jahresber. f. Chem. 1863, 159.
[8]) Journ. f. prakt. Chem. CII, 203.
[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 756.
[10]) Compt. rend. LXXXIII, 752.
[11]) Fautrat giebt zwar an, in harzreichen Wäldern relativ wenig Ozon zu finden, da er jedoch seine Angaben (Compt. rend. LXXXIII, 755) nicht mit gleichzeitig gemachten Beobachtungen ausserhalb des Waldes vergleicht, sind seine Versuche nicht entscheidend. Mir kommen übrigens die von ihm gefundenen Zahlen, die zwischen 7,7—8,8° schwanken, nichts weniger als auffallend niedrig vor.

[1]) Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel VI, 16.
[2]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 467. Journ. prakt. Chem. LII, 135, 183; LV, 1, 11; LVI, 354; LXXVIII, 63; LXXIX, 65, 71. Poggend. Annal. CVIII, 471.
[3]) Die betr. Literaturangaben siehe in d. geschichtl. Einleitg., auch Leeds, Annal. d. Ch. u. Ph. CXCVIII, 30.

ergiebt sich, dass feuchter Phosphor in allen sauerstoffhaltigen Gasgemischen ozonbildend wirkt und dass auch in reinem Sauerstoffgas — was lange Zeit hindurch allen Voraussetzungen entgegen nicht nachgewiesen werden konnte — Ozonbildung stattfindet, wenn das Gas durch Minderdruck nur hinreichend verdünnt wird. Ueberhaupt bildet sich immer dann, wenn feuchter Phosphor in einem Gasgemisch im Dunkeln leuchtet, Ozon, wovon man sich auch beim reinen Sauerstoffgas leicht überzeugen kann. Legt man nämlich einige Stücke Phosphor in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche halb unter Wasser, so wird man unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ein Leuchten und damit Ozonbildung nicht wahrnehmen können, während sofort Leuchten und Ozonbildung eintritt, wenn mittelst einer Luftpumpe das Sauerstoffgas in der Flasche bis zu einem gewissen Grade verdünnt wird[1]). Dass das Ozon in einem über feuchtem Phosphor befindlichen abgeschlossenen Raum von selbst wieder verschwindet, ist eigentlich selbstverständlich, denn indem allmälig der gesammte Sauerstoff an Phosphor gebunden wird, muss auch das Ozon mit dem Phosphor sich vereinigen. Aus diesem Grunde geben auch bei der Darstellung des Ozons diejenigen Apparate, bei welchen die Luft durch lange Röhren über feuchten Phosphor hinweggeleitet wird, nur schlechte Resultate. Das Ozon, das sich am Anfang der Röhre bildet, wird wieder gebunden, ehe es die Röhre verlassen kann. Auch unter den günstigsten Bedingungen lässt sich übrigens der Sauerstoff mittelst Phosphors längst nicht so stark ozoniren, wie durch stille elektrische Entladungen[2]).

Eine der am wenigsten geklärten Fragen, welche in das Kapitel der „Erregung" (Ozonisation) des Sauerstoffs durch langsame Oxydationen hineingehört, ist zweifellos die sogenannte Ozonisation des Sauerstoffs durch Berührung mit Terpentinöl oder mit anderen verwandten Stoffen, wie Citronenöl, Bergamottöl, Wachholderöl, Cubebenöl u. a., auch mit Bittermandelöl, Acet- und Valeraldehyd, mit Benzin und Petroleum, Aether, Alkohol etc.[3]) Der Sauerstoff wird durch Berührung mit den genannten Stoffen theilweise, wie man sich auszudrücken pflegt, ozonisirt, geht in diesem Zustande in die betreffende Flüssigkeit in Lösung und ertheilt dieser alle Reactionen des Ozons: Jodkaliumstärkekleister, Guajaktinctur werden gebläut, das Terpentinöl selbst besitzt stark bleichende Eigenschaften, wirkt im Allgemeinen sehr energisch oxydirend, kurz besitzt alle Merkmale, die einer Ozonlösung zukommen.

Trotz entgegenstehender Ansichten muss es als auf der Hand liegend bezeichnet werden, dass von einer Lösung des Ozons in Terpentinöl in gewöhnlichem Sinne hier nicht die Rede sein kann; denn es ist ja nicht denkbar, dass ein so energisch oxydirender Körper wie das Ozon sich in einer so leicht oxydirbaren Substanz, wie das Terpentinöl ist, lange Zeit hindurch in freiem Zustande sollte halten können. Berthelot[1]) hat schon vor vielen Jahren hierauf aufmerksam gemacht und drei Arten von Sauerstoff in mit Luft gestandenem Terpentinöl angenommen: gelösten gewöhnlichen Sauerstoff, ozonisirten Sauerstoff in Form einer sehr losen Sauerstoffverbindung und Sauerstoff in Form eines Terpentinharzes. Auch Houzeau[2]) nimmt eine noch unbekannte Sauerstoffverbindung loser Natur im Terpentinöl an und belegt diese Ansicht mit der von ihm gemachten Wahrnehmung, dass der Rückstand, den das Terpentinöl beim Verdampfen im Vacuum hinterlässt, immer noch die stark oxydirenden Eigenschaften besitzt. Wären letztere nur durch gelöstes Ozon bedingt gewesen, so hätten sie beim Verdampfen des Oeles — also des Lösungsmittels — verschwinden müssen. Nur beim Kochen geht die stark oxydirende Eigenschaft, aber unter Entweichen von Kohlensäure, verloren. Letztere Thatsache deutet darauf hin, dass der active Sauerstoff des Terpentinöls in der Wärme oxydirend und zerstörend auf das Oel selbst einwirkt.

Ueber die Natur der im Terpentinöl enthaltenen stark oxydirenden Verbindung hat Kingzett[3]) Untersuchungen angestellt und ist der Ansicht, dass dieselbe

---

[1]) Die wichtige Frage, ob mit der Ozonbildung durch langsame Oxydation in der atmosphärischen Luft, wie schon Schönbein beobachtet hatte, immer eine Bildung von Salpetersäure oder salpetriger Säure Hand in Hand geht, scheint in neuerer Zeit endgültig entschieden zu sein, da Berthelot (Compt. rend. LXXXIV, 61) gefunden hat, dass die langsame Oxydation des Phosphors unter jenen Umständen immer von der Bildung geringer Mengen salpetriger Säure begleitet ist.

[2]) Besonders stark ozonisirend soll nach Schönbein das Stibäthyl auf Sauerstoff einwirken (Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 512. Journ. prakt. Chem. LVI, 354).

[3]) Siehe darüber Schönbein: Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel I, 501; II, 3, 426, 441, 463, 477, 488, 498; IV, 189, 204, 468 u. f. Poggend. Annal. CVI, 307. Journ. f. prakt. Chem. LII, 135, 183; LIII, 65; LXXV, 73; LXXVII, 257; LXXX, 266; LXXXIV, 406; XCVIII, 257, 280; XCIX, 11, 19; C, 469; CII, 145, 155; CV, 226. Annal. Chem. Ph. CII, 129. Chem. Centr. 1857, 481; 1858, 905; 1859, 737; ferner: Kuhlmann (Compt. rend. XLI, 538), Cloëz (Compt. rend. XLIII, 762), Berthelot (Annal. Chim. Phys. (3) LVIII, 426. Instit. 1859, 272), Houzeau (Compt. rend. L, 829. Instit. 1860, 163. Journ. prakt. Chem. LXXXI, 117), Löw (Chem. Centr. 1870, 821. Zeitschr. f. Chem. 1870, 609), Fudakowski (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 106), Schaer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 406), Kingzett (Chem. Soc. J. (2) XII, 511; XIII, 210. Monit. scientif. (3) VI, 197), Papasogli (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 84), Schiel, ibid. 1879, 507.

[1]) Annal. Chim. Phys. (3) LVIII, 445. Instit. 1859, 272.

[2]) Compt. rend. L, 829. Instit. 1860, 163. Journ. prakt. Chem. LXXXI, 117.

[3]) Chem Soc. J. (2) XII, 511; XIII, 210.

die Zusammensetzung $C^{10}H^{14}O^4$ besitzt, stark oxydirend wie Ozon wirkt und mit Wasser in Wasserstoffsuperoxyd und Kampfersäure zerfällt [1]).

Im Hinblick auf alle bei den Untersuchungen mit Terpentinöl gemachten Wahrnehmungen und auf Grund eigener Erfahrungen bin ich der Ansicht, dass bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Oel sich zunächst der harzartige Körper bildet, den wir längst als Bestandtheil des an der Luft gestandenen Terpentinöls kennen und dass alsdann eine weitere, aber nur lose Anlagerung von Sauerstoffatomen an diesen harzartigen Körper stattfindet. Die bleichende und stark oxydirende Wirkung des Oeles beruht darauf, dass diese Harz-Sauerstoffverbindung ihren Sauerstoff leicht abgiebt. Der Umstand, dass auch die Dämpfe des Terpentinöls oxydirend wirken, steht der obigen Annahme keineswegs entgegen, denn wenn auch nicht anzunehmen ist, dass die Harz-Sauerstoffverbindung für sich verdunstet, so verdunstet doch das Terpentinöl selbst und bildet nun in der Luft erst jene oxydirende Verbindung. Derartige lose Anlagerungen bilden ja nichts Abnormes mehr, ich erinnere nur an die Jodstärke und an die blaue Guajaktinctur, in welch' letzterer wir ebenfalls eine sehr leicht wieder zersetzbare Sauerstoffanlagerung an das Guajakharz annehmen, auch muss hier daran erinnert werden, dass nach Houzeau und Renard [2]) das Benzol bei Behandlung mit Ozon eine höchst explosive Verbindung, das Ozobenzin, bildet [3]), die wahrscheinlich auch nur als eine derartige molekulare, sehr leicht wieder zersetzliche Anlagerung zu betrachten ist. Was übrigens die oxydirenden Terpentinöldämpfe betrifft, so ist es, ohne dass man zu der Annahme gelösten Ozons im Terpentinöl selbst genöthigt wäre, sehr wohl denkbar, dass in überschüssiger Luft sich wie bei der Einwirkung langsam oxydirender Stoffe auf Sauerstoff in der That etwas freies Ozon bildet.

Ueber die ozonisirende Wirkung des Aethers hat in neuerer Zeit Wolffhügel [4]) höchst interessante Versuche mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dass die Bildung activen Sauerstoffs — ich möchte auch hier keine eigentliche Ozonbildung, vielmehr nur einen ähnlichen Vorgang wie beim Terpentinöl, annehmen — mit der verdunsteten Aethermenge ungefähr proportional ist.

[1]) Papasogli (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 84) hat gefunden, dass Terpentinöl mit Natrium an der Luft geschüttelt eine Säure bildet, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und gegen 97° schmilzt.
[2]) Compt. rend. LXXVI, 573.
[3]) Das Nähere darüber siehe S.
[4]) Zeitschr. f. Biologie IX, 424.

Die oxydirende Wirkung der Blutkörperchen darf mit derjenigen des Terpentinöls und verwandter Stoffe nicht, wie schon vielfach geschehen, in directen Vergleich gebracht werden. Die Blutkörperchen sind nach Schönbein [1]) im Stande, aus gewissen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Wasserstoffsuperoxyd, ozonisirtem Terpentinöl, ozonisirtem Aether) den Sauerstoff auszuscheiden oder richtiger zur oxydirenden Wirkung gegenüber anderen Stoffen zu bringen. So werden Guajaktinctur und Jodkaliumstärkekleister durch Wasserstoffsuperoxyd allein nicht gebläut, wohl aber sofort, wenn Blutkörperchen zugesetzt werden. Der Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes wird also zur Action gezwungen. In gleicher Weise wirken die Blutkörperchen auch in einer Reihe von anderen Fällen. Platinmoor, Weizenkleber, Eisenvitriollösung wirken ebenso wie die Blutkörperchen, und gründet Schönbein auf die letztere Reaction die Vermuthung, dass die Blutkörperchen ihre Wirkung dem Eisenoxydulgehalt verdanken. So wie das Eisenoxydul des Eisenvitriols u. a. Eisenoxydulsalze den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxydation erregt, so auch das Eisenoxydul der Blutkörperchen. Die von Hiss [2]) ermittelte Thatsache, dass die chemische Wirksamkeit der Blutkörperchen abnimmt in dem Maasse, in welchem denselben das Eisen entzogen wird, spricht zu Gunsten jener von Schönbein gemachten Annahme.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergeben sich immerhin schon einige Anhaltspunkte für die chemisch-physiologische Rolle, welche die Blutkörperchen bei der Respiration zu spielen haben; dieselbe dürfte nach diesen Erfahrungen mehr nur in einer Erregung des Sauerstoffs der Luft zu chemischer Thätigkeit und Assimilation, als in einer directen Aufnahme und Uebertragung oder Umwandlung desselben in Ozon bestehen.

Bei rascher Verbrennung kann sich unter Umständen ebenfalls Ozon bilden. Schon Schönbein bemerkte Ozon bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser, eine Beobachtung, welche durch neuere Versuche von Böttger [3]), Pincus [4]), Struve [5]), Löw [6]) u. A. ihre Bestätigung gefunden hat. Man kann sich vom Entstehen des Ozons dabei leicht überzeugen, wenn man den aus einer Metallspitze austretenden Wasserstoff entzündet und über die Flamme

[1]) Verhandlungen d. naturf. Ges. Basel I, 467; II, 9.
[2]) Siehe Schönbein: Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel II, 14.
[3]) N. Repert. Pharm. XXIII, 372.
[4]) Poggend. Annal. CXLIV, 480.
[5]) In d. Jahresber. f. Chem. 1870, 199 aus N. Petersburg. Acad. Bull. XV, 325.
[6]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 65. Chem. Centr. 1870, 113, 386.

ein Becherglas stürzt. Das in letzterem sich ansammelnde Gas nimmt deutlichen Ozongeruch an. Auch wenn man die gleiche Flamme in den Hals eines horizontal gestellten mit reinem Sauerstoff gefüllten Kolbens bringt, in welchem etwas Jodkaliumstärke sich befindet, kann man die Ozonbildung durch Bläuung des Kleisters beobachten. Der letztere Versuch ist von Wichtigkeit: denn da schon Saussure und auch Schönbein[1]) bei Verbrennung von Wasserstoff, Oel, Holz etc. in atmosphärischer Luft die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak wahrgenommen haben, eine Beobachtung, deren Richtigkeit Zöller und Grete[2]) in neuerer Zeit bestätigt haben, hätte jene Versuche der Vorwurf treffen können, dass die salpetrige Säure zu Täuschungen Veranlassung gegeben habe.

Nach Than[3]), Struve[4]), Löw[5]), Schnauss[6]) und Radulocoitsch[7]) wird bei der raschen Verbrennung einer grossen Zahl anderer Stoffe — nach Einigen bei jedem Verbrennungsprozess — gewöhnlicher Sauerstoff in Ozon umgewandelt. So findet Than Ozonbildung beim Brennen des Leuchtgases, der gewöhnlichen Kerzen und des Weingeistes, Radulocoitsch beim Verbrennen von Wachs, Stearin, Petroleum und Magnesium. In einer Leuchtgasflamme lässt sich nach Than das Ozon in der Weise erkennen, dass man die Luft, welche den unteren Theil der Flamme eines Bunsenbrenners umgiebt, rasch absaugt und durch angesäuerten verdünnten Jodkaliumstärkekleister leitet, welch' letzterer dadurch sich blau färbt. Auch bei anderen Flammen lässt sich in ähnlicher Weise Ozon nachweisen[8]). Radulocoitsch liess zur Nachweisung desselben die Flammen in einem Glaskolben mit abgesprengtem Boden brennen und die sich bildenden Verbrennungsproducte durch ein Glasrohr passiren, in dem sich mit Jodkaliumstärkekleister getränkte Papierstreifen befanden. Than, welcher die Beobachtung machte, dass Holzkohle bei der Verbrennung kein Ozon liefert, erklärt dies dadurch, dass der Kohlenstoff sich immer mit den beiden Atomen des Moleküls Sauerstoffs zu Kohlensäure vereinige, während bei der Verbrennung von Wasserstoff und wasserstoffhaltigen Stoffen unter Bildung von Wasser einzelne Sauerstoffatome ausgeschieden werden, die sich mit noch nicht zerfallenen Sauerstoffmolekülen zu Ozon vereinigen. Da die Holzkohle soviel wie keinen Wasserstoff enthält, kann sie hiernach bei der Verbrennung auch kein Ozon liefern[1]).

Lässt auch der sichere Nachweis des Ozons in vielen einzelnen Fällen noch Manches zu wünschen übrig, so geht doch aus den hier mitgetheilten Thatsachen zur Genüge hervor, wie gross die Zahl der chemischen Prozesse ist, durch welche das Ozon bei besonderen elektrischen Constellationen in unserer Atmosphäre und bei gewissen Veränderungen, die fortwährend auf unserer Erdoberfläche vor sich gehen, bei den zahlreichen Prozessen der Production und Consumtion des Sauerstoffs, gebildet werden kann.

---

## Darstellung des Ozons.

1. Durch Elektrisiren von reinem Sauerstoff oder von Luft. 2. Mittelst feuchten Phosphors. 3. Durch Verbrennen von Leuchtgas. 4. Elektrolyse des Wassers. 5. Chemische Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen.

Zur Darstellung des Ozons in Laboratorien und zu technischen Zwecken bedient man sich der Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs durch elektrische, meist sogenannte stille Entladungen, oder auch gewisser langsamer Oxydations- resp. rascher verlaufender Verbrennungsprocesse, welche, wie schon auseinandergesetzt worden ist, zur Ozonbildung aus gewöhnlichem Sauerstoff ebenfalls Veranlassung geben können. Nur selten kommt die Ausscheidung ozonhaltigen Sauerstoffs aus sauerstoffhaltigen Verbindungen auf nassem Wege zur Anwendung.

1. Methoden, welche auf dem Durchtreten von Elektricität durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft beruhen.

Die älteste schon von Schönbein und nach ihm von Marignac und de la Rive, Fremy und Becquerel, Andrews u. A. benützte Methode dieser Art besteht in der Anwendung eines Rohres von der Einrichtung eines Eudiometers, welches mit Luft oder besser Sauerstoffgas gefüllt über Quecksilber oder Schwefelsäure aufgestellt ist, und dessen beide eingeschmolzenen Platindrähte mit den Polenden eines In-

---

[1]) Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 129. Annal. Chem. Ph. CXXIV, 1. Chem. Centr. 1862, 625, 639.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 2144.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) I, 415. Chem. Centr. 1870, 305.

[4]) N. Petersb. Acad. Bull. XV, 325.

[5]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 65. Chem. Centr. 1870, 113.

[6]) Arch. Pharm. (2) CXLII, 193.

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1454.

[8]) Böttger (Chem. Centr. 1870, 161) und Böcke (Chem. News XXII, 57) suchten zwar nachzuweisen, der Erstere, dass bei den angeführten Verbrennungsprozessen nur kohlensaures Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd; der Letztere, dass Oxyde des Stickstoffs nebenbei gebildet würden und nicht Ozon; die neueren Versuche von Radulocoitsch, der neben Ozon allerdings auch noch die Bildung von salpetrigsauren Salzen wahrgenommen hat, bestätigen jedoch die Than'schen Resultate.

[1]) Es mag hier noch der Ansicht Moffat's („Ozone and Antozone" b. Fox, 117) gedacht werden, nach welcher die Phosphorescenz des Meeres Ozonbildung zur Folge hat; er hält jene für einen dem des Phosphors analogen Verbrennungsprozess und bringt diese Ozonbildung in directe Relation mit der langsamen Oxydation des Phosphors, ohne weitere Belege für diese Ansicht beizubringen.

ductionsapparates oder auch einer Elektrisirmaschine verbunden werden. Der durchtretende Funken bewirkt die Ozonisation des Sauerstoffs. Die günstigsten Bedingungen, unter welchen die Ozonbildung unter diesen Umständen vor sich geht, sind schon oben (S. 24) zusammengestellt, und sind dort auch die Versuche von Andrews angeführt, welche beweisen, dass man nach dieser Methode nur verhältnissmässig wenig Ozon erhält. In einem ähnlich eingerichteten, horizontal aufgestellten Rohr, welches an beiden Seiten offen ist, kann man beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff auch einen continuirlichen Strom ozonhaltigen Gases erzeugen.[1])

Werner Siemens[2]) war der Erste, welcher einen Apparat construirte, der auf die Einwirkung stiller Entladungen auf Sauerstoff oder atmosphärische Luft basirt ist, eine Methode, die nach den oben gegebenen Auseinandersetzungen eine weit stärkere Ozonisation ermöglicht. Dieser Apparat, auf beigef. Taf. Fig. 4 abgebildet, besteht aus dem weiteren Glasrohr AA, dem engeren Glasrohr B, beide mit möglichst dünnen Glaswandungen und so ineinander gesteckt, dass ein ringförmiger Raum zwischen denselben frei bleibt. A ist oben mit Ansatzrohr C versehen und an B angeschmolzen, unten in das engere Rohr D ausgezogen und hat auf seiner Aussenseite eine Metall-, am besten Stanniolbelegung; eine ebensolche hat B auf der Innenseite, welch' letztere mit der Klemmschraube E in leitende Verbindung gesetzt ist. Verbindet man die beiden Metallbelegungen mit den Drahtenden eines kräftigen Inductionsapparates, so beginnt der Zwischenraum zwischen den beiden Glasröhren zu leuchten und der dort befindliche oder hindurchgeleitete Sauerstoff wird stark ozonisirt.

Die neuere Construction dieses Siemens'schen Apparates ist auf gleicher Taf. Fig. 5 abgebildet. A, eine 1,8 cm weite Glasröhre, auf der Aussenseite in einer Länge von ca. 21 cm mit Stanniol belegt; B, ein engeres, innen versilbertes oder mit Stanniol belegtes, in das verengerte Ende von A luftdicht eingeschmolzenes, bei b geschlossenes Glasrohr, dessen Durchmesser nur ca. 1 cm beträgt. Die Metallbelegungen können durch die Klemmschrauben EE mit den Drahtenden des Inductionsapparates in Verbindung gesetzt werden, worauf der durch C eingeleitete, durch D abgeleitete, vorher möglichst getrocknete Sauerstoff, resp. die Luft, eine kräftige Ozonisation erfährt.

Um die bei dem Siemens'schen Apparat eintretende Erwärmung und dadurch herbeigeführte theilweise Zerstörung des Ozons zu verhindern, hat Wills[1]) einen Apparat construirt, bei welchem Wasserkühlung angebracht ist. Der Apparat wird von den englischen Mechanikern Tisley und Spiller[2]) gefertigt. Auf derselb. Taf. Fig. 6 bedeutet AA ein ca. 3,3 cm weites Glasrohr, an beiden Enden durch aufgekittete, innen mit Schellack überzogene Messingdeckel verschlossen. BB ist ein mit Zinnfolie belegter Metallcylinder, etwas enger, aber fast so lang, als AA und in dieses Rohr eingeschoben, C der äussere Stanniolbelag, beide mittelst Klemmschrauben FF mit dem Inductionsapparat in Verbindung zu setzen. DD ist ein Rohr, durch welches kaltes Wasser hindurchströmt, EE Eintritts- resp. Entbindungsröhre für das Sauerstoffgas.

Fig. 7 beigef. Taf. ist die sehr wirksame Ozonisationsröhre von v. Babo[3]) abgebildet zugleich mit einem Ansatz zum Weiterleiten des Gases, wie er von Nasse und Verf.[4]) bei ihren Untersuchungen benützt worden ist. AA ist eine 0,6—1 cm weite, ca. 1 m lange Glasröhre, in deren beiden Enden je ein starker Platindraht eingeschmolzen ist. Jeder dieser Platindrähte verzweigt sich innerhalb AA in 6—12 feine Platindrähte, welche bis zur entgegengesetzten Seite des Rohres hindurchlaufen, vor directer Berührung jedoch durch dünne Glasumhüllungen geschützt sind. Diese Glasumhüllungen bestehen in ganz dünnen ca. 0,3 mm weiten Glasröhren, die durch Ausziehen einer weiteren Röhre leicht herzustellen sind. Sie werden an der entgegengesetzten Seite des Eintritts des Platindrahtes zugeschmolzen und bilden so ein ganzes Bündel umhüllter Drähte, welches beim Verbinden der beiderseitigen Zuleitungsdrähte im Dunkeln stark leuchten muss. Zur Ersparung von Platindraht kann man den in die Glasröhrchen eingeschlossenen Theil aus dünnem Kupferdraht herstellen, wie er zum Ueberspinnen von Violinsaiten benützt wird, muss aber in diesem Falle die Platindrähtchen doch bis in die dünnen Glasröhrchen eintreten lassen, in dieselben einschmelzen und erst innerhalb mit den Kupferdrähtchen verbinden. Luft oder Sauerstoff werden bei a eingeleitet, treten durch das sich entladende Bündel von Drähten hindurch und bei b wieder aus. Zum Weiterleiten des

[1]) Hunt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 207) lässt zur Darstellung von Ozon in grossem Maassstabe den elektrischen Funken auf stark comprimirtes gut gekühltes Sauerstoffgas oder unter denselben Umständen auf Luft einwirken und will dieses für England patentirte Verfahren zur Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäure benützen.

[2]) Poggend. Annal. CII, 120.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 769.

[2]) „Nature" VIII, 148.

[3]) Annal. d. Chem. u. Ph. II. Suppl. 267.

[4]) Engler u. Nasse: Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.

Gases, welches nun Korke, Kautschuk etc. energisch angreift, bedient man sich am besten eines Ansatzes mit Quecksilberverschluss, bestehend in einem Glascylinder BB, der mittelst eines Korkes an dem ausgezogenen Ende der Röhre b (Fig. 7) befestigt ist. Der dadurch in BB entstehende kleine Behälter wird halb mit Quecksilber angefüllt, welches mit dem eingesetzten, unten glockenartig erweiterten Glasrohr C einen Verschluss bildet. Die U-förmige Biegung von b ist nothwendig, damit nicht bei eventuellen Erschütterungen Quecksilber von BB in die Ozonisationsröhre treten kann.

Apparat von Houzeau[1]; Fig. 8 beigef. Taf. AA eine Glasröhre, im engeren Theil nur ca. 1,5 mm weit, 40 cm lang, oben für Zuleitung des Sauerstoffs, unten zum Weiterleiten des ozonisirten Gases eingerichtet. Ein dicker Kupfer- oder besser Platindraht zieht sich der ganzen Länge nach durch den engen Theil des Rohres AA und ist oben durch einen eingeschmolzenen Draht mit dem Inductionsapparat in Verbindung, ebenso der Platindraht bb, welcher spiralartig um AA gewunden ist. Wenn man das Sauerstoffgas mit einer Geschwindigkeit von wenig mehr als einer Blase pro Secunde (ca. 1 l die Stunde) durch diese Röhre leitet, können bis 564 mg Ozon im Liter Sauerstoff erhalten werden.[2] In Fig. 9 ist ein abgeänderter Apparat dargestellt, der das Durchleiten des Sauerstoffgases mit doppelter Geschwindigkeit erlaubt. Das engere Rohr ist hier von einem zweiten weiteren umgeben, durch welches ebenfalls Sauerstoff behufs Ozonisation hindurchgeleitet wird. Das Gas entweicht unten aus beiden Röhren gleichzeitig.

Bei dem Apparat von Boillot[3] sind zwei Glasröhren nach Art eines Liebig'schen Kühlers ineinander befestigt. Innerer Durchmesser der inneren Röhre 10 mm, der äusseren 13 mm, Länge der letzteren 45 cm; die erstere ragt auf beiden Seiten etwas hervor. Als leitende Substanz benützt Boillot Retortenkohle, womit er die äussere Röhre in feinpulverigem, die innere in gröblich gepulvertem Zustand anfüllt, und welche beiderseits mit dem Inductionsapparat in Verbindung gesetzt wird. Sauerstoff oder Luft passiren zur Ozonisation das innere Rohr. Im Liter fanden sich 27,7—46,0 mg Ozon.

[1] Compt. rend. LXXIV, 256. Annal. chim. phys. (4) XXII, 150. Dictionn. d. chim. Wurtz II a, 719.

[2] Houzeau giebt 188 mg Ozon an; aus dem Zusammenhang folgt jedoch, dass darunter nur derjenige Theil des ozonisirten Sauerstoffs verstanden ist, der auf Jodkalium jodausscheidend gewirkt hat, also der dritte Theil, so dass die von Houzeau angegebene Zahl mit 3 zu multipliciren ist, um die Gesammtozonmenge auszudrücken (siehe auch S. 24).

[3] Compt. rend. LXXV, 214 u. 1712.

Thenard[1], welcher die Beobachtung machte, dass die Metallelectroden bei langem Gebrauch der Ozonisationsröhren rauh werden, sich mit Zacken und Spitzen bedecken, die dann eine Condensation der vertheilten Elektricität und einen Uebertritt gerade nur an diesen Stellen zur Folge haben, construirte einen Apparat, bei welchem in Salzsäure gelöstes Chlorantimon als leitende Flüssigkeit benützt wird. Der Apparat besteht aus drei concentrisch ineinander befestigten Glasröhren; die innerste derselben, sowie der ringförmige Raum zwischen den beiden äusseren Röhren sind mit dem salzsauren Chlorantimon gefüllt, so dass zwischen beiden nur noch ein enger ringförmiger Raum zum Durchlassen des zu ozonisirenden Sauerstoffgases frei bleibt.

Das gleiche Princip ist bei dem Ozonapparat von Wislicenus zur Anwendung gebracht.[2] AA (beigef. Taf. Fig. 10) ist ein weiter Glascylinder, BB ein enges, dünnwandiges Glasrohr, welches von dem wenig weiteren, ebenfalls dünnwandigen Rohr CC so umhüllt ist, dass nur ein enger ringförmiger Raum frei bleibt, welchen der aus DD kommende Sauerstoff passirt und dann durch E wieder austritt. AA und BB sind mit Schwefelsäure (1 Thl. Wasser + 1 Thl. conc. Schwefelsäure) gefüllt, und diese ist vermittelst Elektroden mit dem Inductionsapparat in Verbindung gesetzt.

Sehr zweckmässig und einfacher als der eben beschriebene Apparat ist derjenige von Kolbe[3] eingerichtet. AA (beigef. Taf. Fig. 11) ist ein weiter Glascylinder mit Fuss, BB ein 4 cm weites, dünnwandiges Glasrohr mit Zuströmungsrohr a und Entbindungsrohr b; in BB ist ein etwas engeres, ebenfalls dünnwandiges Rohr eingeschmolzen, so dass zwischen den beiden Röhren wieder ein enger ringförmiger Raum für die übertretende Elektricität frei bleibt. Füllt man Cylinder AA und innerstes Rohr mit Schwefelsäure (1 Wasser + 1 conc. Schwefelsäure), verbindet die beiden Platinelektroden mit dem Inductionsapparat und leitet einen langsamen Strom Sauerstoff von unten nach oben durch den Apparat, so tritt starke Ozonisation des Gases ein.

Der Apparat, welchen Berthelot[4] beschreibt, ist dem Kolbe'schen — jedoch ohne dass Berthelot in seiner Publikation Kolbe's Name erwähnt hätte — genau nachgebildet, wie sich aus Fig. 12 beigef. Taf. ohne Weiteres ergiebt. AA weiter Glascylinder mit Fuss, B Glasröhre mit den Zu- und Ableitungsröhren a und b für das Sauerstoffgas, C engere, in B bei c einge-

[1] Compt. rend. LXXV, 118. Bericht einer akad. Commission über d. Apparat; ibid. 1735.

[2] Regnault-Strecker's Lehrbuch d. anorg. Chem. IX. Aufl. v. Wislicenus, S. 73.

[3] „Kurzes Lehrbuch d. anorg. Chemie" v. H. Kolbe S. 106.

[4] Annal. d. chim. phys. (5) X, 165.

schliffene Glasröhre. A und C sind mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und nehmen die Elektroden auf.

Von mehreren Seiten ist die Anwendung der Holtz'schen Elektrisirmaschine anstatt des Ruhmkorff'schen Inductionsapparates empfohlen worden, und nach den Versuchen von Gianetti und Volta[1]) soll man dabei eine dreimal so starke Ozonisation erhalten. Wright[2]) bedient sich zur Ozondarstellung einer 20 cm langen, 2,5 cm lichtweiten Glasröhre, welche beiderseits mit auf der Innenseite cementirten Korken verschlossen ist. Durch die Durchbohrung des einen Korkes geht ein Glasrohr, das sich ausserhalb in zwei Schenkel verzweigt, innerhalb aber nur ein Stück weit in das weitere Rohr eindringt; ein gleiches Rohr ist am zweiten Kork angebracht. Durch die Längsaxe dieser eingesetzten Glasröhren gehen dicke Kupferdrähte, die vor- und rückwärts bewegt, sich also beliebig genähert resp. von einander entfernt werden können. Der eine dieser Drähte endigt im Innern mit einer Kugel, der andere mit einer senkrecht zur Axe des Rohres angesetzten Scheibe, deren Peripherie jedoch nicht ganz bis zur Rohrwandung reicht, so dass ringsherum noch ein Abstand von 2—3 mm bleibt; ebenso schliesst auch die Kugel ihr Rohr nicht völlig ab. Der zu ozonisirende Sauerstoff tritt durch das Zweigrohr der einen Seite ein und in ozonisirtem Zustande auf der entgegengesetzten Seite wieder aus. Das Drahtende der Scheibe wird mit dem negativen, dasjenige der Kugel mit dem positiven Pol der Holtz'schen Maschine verbunden und beide Drähte so verschoben, dass gerade dunkle Entladung zwischen Kugel und Scheibe stattfindet. Bei reinem Sauerstoff muss die Entfernung grösser genommen werden als bei Luft.

Gianetti und Volta[3]) bedienen sich eines Apparates, der ganz ähnlich dem Siemens'schen eingerichtet ist. Derselbe besteht aus zwei Glasröhren, das innere 2 cm, das äussere $2\frac{1}{2}$ cm weit, das erstere innen, das letztere aussen mit Stanniol belegt und mit der Holtz'schen Maschine in Verbindung gesetzt. Der Sauerstoff durchströmt den ringförmigen Raum möglichst vollständig dadurch, dass Ein- und Austrittsrohr an schräg einander gegenüber befindlichen Stellen angebracht sind. Je langsamer der Gasstrom und je niedriger die Temperatur, desto mehr Ozon wird gewonnen. Zwischen 5 und 10° und bei Durchgang von $\frac{1}{2}$ Liter pro Stunde wurde ein Maximum von 40 mg Ozon pro Liter Sauerstoff erzielt, während unter gleichen Umständen mit dem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat nur $\frac{1}{3}$ dieser Menge erhalten werden konnte. Gianetti und Volta empfehlen die Holtz'sche Maschine besonders zur Ozonbereitung in grossem Massstabe.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 84.
[2]) Chem. News XXVI, 113. Phil. Mag. (4) XLIV, 156.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 84. Gazz. chim. ital. 1876, 88.

2. Methoden, welche auf der langsamen Oxydation feuchten Phosphors beruhen.

Für Laboratoriumszwecke bedient man sich noch vielfach des alten Schönbein'schen Glasballons, der nur lose mit einer Glasplatte bedeckt ist und auf dessen Boden frische Phosphorstücke halb unter Wasser liegend sich befinden. Dass nur Sauerstoff, der mittelst anderer Gase oder durch Minderdruck verdünnt ist, unter diesen Umständen ozonisirt wird, sowie auch die sonstigen Bedingungen, unter welchen hierbei das meiste Ozon entsteht, sind schon früher (S. 28) auseinandergesetzt. Nach Schönbein erhält man bei diesem Verfahren eine Luft, die auf 1300 Theile 1 Theil Ozon enthält (wohl 3 Theile unter Berücksichtigung des Umstandes, dass früher immer nur der dritte Theil des wirklich vorhandenen Ozons in der Analyse gefunden werden konnte).

Schon seit Jahren und bis in die neueste Zeit sind auf Ozondarstellung mittelst feuchten Phosphors Patente genommen worden, die sämmtlich den Zweck verfolgen, das Ozon für die Technik zu verwerthen. Nach dem patentirten Verfahren von A. W. Sangster[1]) befindet sich „der Phosphor in einer flachen auf Wasser schwimmenden Schale und ist halb mit Wasser bedeckt. Aus der Schale ragt eine Röhre hervor zum Einbringen beschwerender Stoffe. Die Gase und Dämpfe werden in einer grossen Glasglocke aufgesammelt, das Ozon unten durch den ringförmigen Raum abgeführt, der zwischen Glocke und dem äusseren das Ganze enthaltenden Gefäss frei bleibt. Die Glasglocke wird durch Federn, die an diesem Gefäss befestigt sind, in verticaler Lage erhalten.“ P. S. David[2]) leitet die atmosphärische Luft vor der Ozonisation durch Essigsäure, dann durch ein mit Phosphorstücken und ein klein wenig Wasser gefülltes Gefäss. Auch Radulowitsch[3]), Lake[4]) u. A. haben zur Ozonisation der Luft eigenthümliche Apparate construirt. Bei der Methode von Fr. W. Bartlett[5]) sind die Phosphorstücke, welche in ein mit Wasser gefülltes und durch radiale Wände in verschiedene Kammern getheiltes Glasgefäss tauchen, an Drähte von leicht schmelzbarem Metall oder an leicht entzündbar gemachten Fäden be-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 815. Ver. Staat. Pat. 199,997 vom 29. Oct. 1877.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 275. Wagner's Jahresber. 1875, 463. Engl. Pat. Nr. 3190 v. 2. Oct. 1873.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 1877, 205[1].
[4]) Ibid. 1877, 904. Engl. Patent Nr. 3294 vom 20. Sept. 1875.
[5]) Ibid. 1878, 1469. Engl. Patent Nr. 2697 vom 12. Juni 1877.

festigt, so dass, wenn der Phosphor sich entzünden sollte, die Fäden durch Schmelzen resp. Abbrennen zerreissen und der Phosphor in das darunter befindliche Wasser fällt und so erlischt.

Leed's[1]) hat einen Apparat mit drei in Schalen stehenden, gemeinsam zu hebenden Glocken construirt, wobei der in Scheiben gegossene Phosphor beliebig weit in die Flüssigkeit eingetaucht werden kann. Bei Anwendung eines Gemisches von Kaliumdichromatlösung und Schwefelsäure wurde das Maximum an Ozon (0,2 Gew. p. C.) gefunden. Günstigste Temperatur: 24°.

3. Methoden, welche auf dem Einblasen von Sauerstoff oder Luft in brennendes Leuchtgas beruhen. P. Rumine[2]) hat ein Patent erhalten, nach welchem zur Bereitung von Ozon im Grossen Sauerstoff oder Luft aus einer engen Röhre durch die klein gestellte Flamme einer Bunsen'schen Lampe geblasen wird. Ganz das gleiche Verfahren findet in der für Turner und Vanderpool[3]) patentirten Methode Anwendung. Oskar Löw hat einen Ozonerzeuger zu industriellen Zwecken, zur Oxydation von Alkohol, Entfuselung von Whisky etc. construirt, welcher von Ott[4]) beschrieben ist. Fig. 16 und 17 beigef. Taf. ist der Apparat abgebildet A ist ein grosser Holzständer mit abwechselnd geneigt eingelegten Glasplatten pp, BB ein Gasrohr, welches ringförmig um die Basis des Ständers herumläuft und auf welchem 24—30 Bunsen'sche Brenner bbb... senkrecht aufsitzen; CC ein Röhrenkranz für comprimirte Luft, von welchem aus, senkrecht zu den Bunsenflammen des Rohres BB, Röhrchen ccc... in radialer Richtung nach innen zu abzweigen, so dass die aus denselben austretende Luft mit den Verbrennungsgasen der Flammen in die um den ganzen Umfang der Tonne herum angebrachten Löcher rrr... geblasen wird, also in der Tonne in die Höhe steigt. D Einflusshahn für die mit Ozon zu behandelnde Flüssigkeit, E Abflusshahn.

4. Die Darstellung des Ozons durch Elektrolyse empfiehlt sich ganz besonders in den Fällen, wo es sich weniger um ein concentrirtes, als ein möglichst reines Ozon handelt. Carius[5]) beschreibt seinen bezüglichen Apparat folgendermassen: die Entwickelungszelle besteht aus einem $^1/_4$ m hohen, schmalen Cylinder; in demselben ist bis nahe zum Boden eine 1,3 cm weite, 20 cm lange, unten offene Glasglocke angebracht, an deren oberes Ende ein M-förmiges enges Gasleitungsrohr angesetzt ist. Der mittlere Theil des letzteren ist passend zu Kugeln aufgeblasen, die unter möglichster Vermeidung grösseren freien Raumes mit Wasser theilweise gefüllt sind, um so das Gas von den mitgerissenen Spuren Schwefelsäure zu befreien. In den unteren Theil der Glocke ist der positive Pol eingeführt, in Form eines 1,5 cm langen, sehr dünnen Platiniridiumdrahtes, der in ein unten gekrümmtes Glasrohr eingeschmolzen ist; der negative Pol endigt aussen in einer Platinplatte. Als Füllung der Zersetzungszelle bedient sich Carius eines Gemisches von 1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thln. Wasser, das während der Entwickelung mit Eis gekühlt wird; als Batterie 12—16 Bunsen'scher Elemente.

5. Methoden, welche auf der Ausscheidung ozonhaltigen Sauerstoffs aus sauerstoffreichen Verbindungen auf chemischem Wege beruhen. Die Zahl der Processe, bei welchen sich ozonhaltiger Sauerstoff aus chemischen Verbindungen ausscheidet, ist eine sehr grosse (siehe S. 26); doch eignen sich nur wenige derselben zur Darstellung des Ozons, weil die dabei sich bildenden Mengen zu geringfügig sind. Ein Apparat zur Ozonentwickelung aus übermangansaurem Kali besteht aus einem Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Kork, der zum Schutz gegen das Ozon mit Paraffin getränkt oder mit Schellack überzogen ist. Durch die eine Durchbohrung geht ein weites Glasrohr bis unter die im Kolben befindliche concentrirte Schwefelsäure, oben am Glasrohr hängt, durch Kautschukschlauch mit ihm verbunden, ein kleines Kölbchen, das feingepulvertes übermangansaures Kali enthält. Durch Neigen des Kölbchens kann das übermangansaure Kali portionsweise in die Schwefelsäure eingetragen werden, worauf sich der ozonhaltige Sauerstoff entwickelt und durch das in der zweiten Durchbohrung des Korkes befindliche Entbindungsrohr entweicht. Um ozonhaltigen Sauerstoff in einem Wohnraume zu entwickeln, genügt es, übermangansaures Kali in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure zu übergiessen. Auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf saures chromsaures Kali, auf Bariumsuperoxyd etc. kann ozonhaltiger Sauerstoff dargestellt werden. P. S. David[1]) liess sich ein Verfahren zur Darstellung von Ozon für Bleichzwecke patentiren, nach welchem übermangansaurer Kalk in concentrirte Schwefelsäure eingetragen wird. Bei dem relativ hohen Preise der übermangansauren Salze und der geringen Ausbeute an Ozon ist jedoch zur Zeit an eine Darstellung des-

[1]) Annal. d. Chem. u. Ph. CXCVIII, 30.
[2]) Ber d. deutsch. chem Ges. 1872, 123.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1553.
[4]) Dingl. polyt. Journ. CCXIII, 130. Jahresber. von Wagner 1874, 404. Ber. d. deusch. chem. Ges. 1872, 740. Patent f. Frankreich 92,134 v. 4. Juli 1871.
[5]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 6.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 275. Wagner's Jahresber. 1875, 463. Engl. Pat. Nr. 3190 v. 2. Oct. 1875.

selben aus jenen Salzen zu technischen Zwecken nicht zu denken.

Zu Desinfectionszwecken, theilweise auch zu Bleichzwecken, hat man sich in neuerer Zeit mehrfach der Verdunstung von Aether, Terpentinöl und ähnlichen Flüssigkeiten, auch der Verdunstung resp. Verstäubung des Wassers bedient. Es wird davon in den Kapiteln über die sanitäre Bedeutung und die technische Verwerthung des Ozons noch ausführlicher die Rede sein.

## Die Eigenschaften des Ozons.

Das Ozon ist bis jetzt zwar noch nicht für sich allein, vielmehr nur gemischt mit anderen Gasen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure etc., dargestellt worden; wir wissen aber trotzdem, dass es ein farbloses, intensiv und charakteristisch riechendes Gas bildet, das noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden ist;[1]) Andrews und Tait[2]) brachten dasselbe in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, eine Kältemischung, durch die man eine Temperaturerniedrigung auf ca. — 100° erzielen kann, v. Babo[3]) setzte es bei — 40° einem Drucke von $3^1/_2$ Atmosphären aus, ohne Condensation zu einer Flüssigkeit wahrnehmen zu können. Beim Erhitzen auf 237° zerfällt es nach Andrews[4]) in gewöhnlichen Sauerstoff unter Vergrösserung seines Volumens auf das $1^1/_2$fache. Andrews und Tait[5]) geben später die Zerfalltemperatur zu 270° an, während Marignac 300—400° fand. Ebenso wie durch Wärme soll man das Ozon auch durch Reibung zum Zerfallen in gewöhnlichen Sauerstoff bringen können. Nach Palmieri[6]), auch nach Houzeau[7]) verschwindet z. B. der Geruch des Ozons vollständig, wenn man dasselbe durch lange Glasröhren hindurchleitet, und ebenso nach Andrews,[8]) wenn ozonhaltiger Sauerstoff in einer Flasche mit feinen Glasscherben geschüttelt wird. Selbst beim Aufbewahren des Ozons in vollkommen trockenen Flaschen geht nach Berthelot[9]) eine Zersetzung des Gases vor sich. Eine Verminderung des Ozongehalts tritt auch ein, wenn man durch Sauerstoff, welcher mittelst stiller Entladungen möglichst stark ozonisirt wurde, elektrische Funken hindurchschlagen lässt.[10]) Wolffhügel,[11]) der sich in neuerer Zeit eingehend mit der Frage der Zerstörung des Ozons durch Reibung befasste, fand die Angaben Palmieri's und Houzeau's bestätigt, wies aber zur Evidenz nach, dass wenigstens bei den von ihm angestellten Controlversuchen, wie übrigens schon vor ihm Fox[1]) constatirt hatte, die Zerstörung des Ozons nur durch atmosphärischen Staub bedingt war, der sich an den Innenwandungen der Röhren angesetzt hatte; denn er bemerkte immer nur zu Anfang des Durchleitens durch eine Glasröhre Zerstörung des Ozons. Wurde der Versuch mit dem gleichen Rohre längere Zeit fortgesetzt, so ging die ozonhaltige Luft unverändert hindurch, weil nunmehr die angesetzten Staubtheile durch das zuvor durchgeleitete Ozon schon zerstört und unwirksam geworden waren. Zur Zeit ist demnach die Zerstörung des Ozons durch Reibung mit Sicherheit wohl nur in dem Andrews'schen Versuch als erwiesen anzusehen.

Beim Einbringen von vollständig metallisch blanken und trockenen Gold- oder Platin-Blättchen in ozonisirtes Gas erfahren dieselben eine negative Polarisation, sind also im Stande, mit gewöhnlichem Gold oder Platin einen Strom zu erzeugen, indem sich die letzteren den mittelst Ozon polarisirten Metallen gegenüber elektropositiv verhalten. Die Polarisation verschwindet beim Erhitzen und tritt überhaupt nur bei gewöhnlicher Temperatur ein.[2])

Die Löslichkeit des Ozons in Wasser ist Gegenstand schon sehr vieler Untersuchungen gewesen; von der einen Seite[3]) wurde diese Löslichkeit bestritten, während von der anderen Beweise für dieselbe — und das mit Erfolg — beigebracht wurden. Williamson[4]) constatirte schon 1845 die Löslichkeit des auf elektrolytischem Wege erhaltenen Ozons in Wasser, während er noch glaubte, dass das mittelst Phosphor erhaltene in Wasser unlöslich sei; später haben Verf. und Nasse,[5]) sowie Houzeau,[6]) die Löslichkeit des Ozons in Wasser beobachtet. Vor Allem aber sind in neuerer Zeit von Carius,[7]) von Schöne[8]) und von Leeds[9]) eingehende Untersuchungen über diese Frage

[1]) Cailletet und Pictet haben, so viel mir bekannt, mit Ozon noch keine Condensationsversuche angestellt.
[2]) Phil. Trans. 1860, 113. Poggend. Annal. CXII, 249.
[3]) Annal. Chem. u. Ph. Suppl. II, 265.
[4]) Poggend. Annal. XCVIII, 452.
[5]) Phil. Trans. 1860, 113. Poggend. Annal. CXII, 249.
[6]) Compt. rend. LXXIV, 1266.
[7]) Ibid. LXXIV, 1267.
[8]) Poggend. Annal. CLII, 321, u. Nature IX, 364.
[9]) Annal. chim. phys. (5) XIV, 361.
[10]) Vergleiche S. 24.
[11]) Zeitschr. f. Biol. XI, 427.

[1]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 267.
[2]) Schönbein: Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel IV, 67.
[3]) Schönbein: Poggend. Annal. LXVI, 293. Marignac: Annal. chim. phys. (3) XIV, 254. Andrews: Poggend. Annal. XCVIII, 435. C. Hoffmann: ibid. CXXXII, 617. Böttger: Chem. Centr. 1872, 112, u. 1874, 386. Waldmann: ibid. 1872, 275. Fox: „Ozone and Antozone", London 1873, S. 29. Siehe auch Rammelsberg: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 603.
[4]) Annal. d. Chem. u. Ph. LIV, 130.
[5]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.
[6]) Annal. chim. phys. (4) XXVII, 15.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 520; 1873, 806. Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 1.
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1224.
[9]) Ibid. 1879, 1831.

angestellt worden, durch welche die Löslichkeit des Ozons in Wasser ausser allen Zweifel gestellt wird. Carius fand, dass 1 Liter Wasser bei 1 bis 2½° 28,16 ccm Ozon auflöst aus einem durch Elektrolyse erhaltenen ozonisirten Sauerstoff, der 3,44 Vol. pCt. Ozon enthielt. Er berechnet daraus für die Temperatur + 1° den Absorptionscoëfficienten 0,834. Für Ozon, mittelst elektrischer Entladungen dargestellt, ergab sich der Absorptionscoëfficient für die gleiche Temperatur zu 0,635. Nach Schöne[1]) löst bei 18,2° 1 Lit. Wasser 8,81 ccm Ozon aus einem Gas mit 3,29 pCt. Ozongehalt, und ist der Absorptionscoëfficient bei 18,2° demnach 0,366. Aus den Carius'schen Angaben berechnet Schöne den Absorptionscoëfficienten für die nur wenig niedrigere Temperatur von 16,5° zu 0,373, woraus folgt, dass die Löslichkeit des Ozons in Wasser mit steigender Temperatur rasch abnimmt.

Leitet man ozonisirten Sauerstoff durch Wasser, so tritt nach Schöne[2]) ein Verlust an Ozon ein, der um so bedeutender ist, je grösser die Wasserfläche war, mit der das Ozon in Berührung kam[3]). Es findet, wie übrigens Andrews[4]) und Tait[5]), Soret[6]), Meissner[7]) schon früher beobachtet hatten, eine Zerstörung des Ozons statt; und wenn man Ozon lange Zeit mit Wasser in einer verschlossenen Flasche ruhig stehen lässt, so verschwindet das Ozon vollständig und geht unter gleichzeitiger und entsprechender Volum- oder Druckvergrösserung in gewöhnlichen Sauerstoff über[8]).

Die Angabe von Meissner[9]), dass bei der Einwirkung von Ozon auf Wasser sich Wasserstoffsuperoxyd bilde, hat sich bei dahingehenden Versuchen, die von Verf. und Nasse[10]), von Carius[11]), von Schöne[12]) angestellt worden sind, nicht bestätigt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXI, 87.
[2]) Ibid. CLXXI, 94. Siehe auch CXCVI, 241. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1225.
[3]) Bei 0° ist diese Zerstörung des Ozons nach Carius nur ganz gering (Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 1).
[4]) Poggend. Annal. XCVIII, 452.
[5]) Ibid. CXII, 252.
[6]) Ibid. CXXI, 272.
[7]) Neue Unters. über d. elekt. Sauerstoff S. 63, 108.
[8]) Da nach Beobachtungen von Palmieri, insbesondere aber von Andrews, Ozon schon durch Reibung mit festen Körpern zerstört wird (siehe S. 36), halte ich es nicht für unmöglich, dass auch hier die Zerstörung durch Reibung und zwar mit den Wassertheilchen veranlasst ist. Auch beim ruhigen Stehen von Ozonluft über Wasser kann diese Reibung als Folge der Wassertension angenommen werden. Unerklärt bleibt damit allerdings immer noch die, wenn auch langsamere Zersetzung des trocknen Ozons für sich allein (siehe S. 36).
[9]) „Untersuchungen über d. Sauerstoff", Hannover b. Hahn 1863, S. 122.
[10]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.
[11]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 1.
[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1225.

Die Lösung des Ozons in Wasser[1]) besitzt den eigenthümlichen Geruch des ungelösten Gases, auch zeigt sie alle sonstigen Reactionen desselben. Insbesondere wird Lakmuspapier gebleicht, Guajaktinctur und Jodkaliumstärkekleister werden gebläut, Thalliumoxydullösungen braun gefällt. Andere weniger empfindliche Reactionen zeigen sich der starken Verdünnung wegen nur in geringem Maasse oder auch gar nicht, weshalb man sich zur Nachweisung des Ozons in wässrigen Lösungen nur der empfindlichsten Erkennungsmittel bedienen darf.

In sehr beträchtlichem Maasse soll nach Jeremin[2]) das Ozon durch wässrige Oxalsäurelösung absorbirt werden und sich darin beliebig lange unzersetzt halten.

Das Ozon besitzt ein ganz ungewöhnlich hohes Oxydationsvermögen, selbst in der starken Verdünnung, in welcher es in den gewöhnlichen Apparaten erhalten wird. Gerade aber wie beim Chlor, so tritt auch beim Ozon die oxydirende Wirkung meist erst ein bei Gegenwart von Wasser. Schönbein[3]) hat gefunden, dass Thallium, Blei, Arsen und Silber ihre metallisch glänzende Oberfläche in vollständig ausgetrocknetem Ozon nicht verlieren, und auch Schwefelmetalle, Jodmetalle, Ferrocyankalium, Manganoxydul- und Bleioxydsalze, viele organische Säuren und Farbstoffe werden in trockenem Ozon nicht verändert; auf trockenes Cyankalium übt es gleichfalls keinerlei Wirkung[4]). Ein merkwürdiges Verhalten zeigt Quecksilber gegenüber Ozon: es wirkt wenig darauf ein, verliert aber seinen Glanz und wird haftend, so dass es sich an Glaswandungen als dünner Spiegel anlegt[5]).

Um so energischer ist die oxydirende Wirkung des Ozons in feuchtem Zustande[6]); so energisch, dass man oft Schwierigkeiten hat, Apparate zu construiren, deren Materialien das Ozon nicht theilweise zersetzen. Es dürfen beispielsweise keine organischen Stoffe wie Kork, Kautschuk, Holz, Papier, keine Metalle damit in Berührung kommen und die gewöhnlichen Hülfsmittel, deren wir uns zum Verschluss und zur Verbindung unserer Apparate bedienen, sind desshalb unbrauchbar. Man kann sich bis zu einem gewissen Grade dadurch helfen, dass man die betreffenden Apparattheile mit einem Ueberzug von Siegellack, von Paraffin, Cement oder Gyps versieht, welche Stoffe von Ozon wenig oder gar nicht angegriffen werden;

---

[1]) Das „Ozon-Wasser", welches in den letzten Jahren zu medicinischen Zwecken im Grossen dargestellt wird, siehe weiter unten S. 62 u. 66.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 988.
[3]) Journ. prakt. Chem. XCV, 469. Chem. Centr. 1866, 46.
[4]) Engler u. Nasse: Annal d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.
[5]) Andrews und Tait: Lond. R. Soc. Proceed. IX, 606. Phil. Mag. (4) XVII, 436. Annal. d. Chem. u. Ph. CXII, 187.
[6]) Schönbein: Verhandl. d. naturf. Ges. Basel IV, 242.

am besten ist es jedoch, sich der Verbindung zu bedienen, die weiter oben (S. 33) beschrieben worden ist.

Die Oxydationswirkung des Ozons geht meistens in der Weise vor sich, dass nur eines der drei im Ozonmolekül enthaltenen Sauerstoffatome oxydirend auftritt, während die beiden anderen zu gleicher Zeit als gewöhnlicher Sauerstoff sich ausscheiden; z. B. bei der Wirkung auf Jodkalium:

$$2\,KJ + O^3 + H^2O = 2\,KHO + J^2 + O^2.$$

Nur in selteneren Fällen, z. B. bei der Einwirkung des Ozons auf Terpentinöl, werden alle drei Atome Sauerstoff absorbirt.

Die Wirkung des Ozons auf sehr oxydable Substanzen ist unter Umständen eine geradezu heftige. Nach Jouglet[1]) explodiren Nitroglycerin, Dynamit und Jodstickstoff, wenn sie mit Ozon in Berührung kommen; das gleiche gilt für ölbildendes Gas, wenn stark ozonisirter Sauerstoff in ein mit demselben angefülltes Gefäss eingeleitet wird[2]); jede eintretende Ozonblase reagirt unter Explosion. Füllt man nach Houzeau[3]) ein Halbliterkölbchen mit ozonisirtem Sauerstoff und bringt dazu 10 ccm Alkohol, so erfolgt unter Auftreten von Aldehyd und Essigsäure sofortige Oxydation[4]). Aether wirkt noch heftiger.

Mit Ausnahme von Gold, Platin und den Platinmetallen werden alle Metalle durch Ozon zu Oxyden oder Superoxyden oxydirt. Von besonderem Interesse ist die Bildung von Silbersuperoxyd, die eintritt, wenn ein blankes Silberblech in ozonhaltiges Gas eingehängt wird. Je feiner zertheilt die Metalle sind, desto energischer die Wirkung.

Auch viele Metalloide werden durch Ozon direct oxydirt: Jod wird zu Jodsäure, Phosphor zu Phosphorsäure, Arsen zu Arsensäure etc.

Beim Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff in Lösungen von Metalloxydulen oder Metalloxyden, resp. deren Salzen werden höhere Oxydationsstufen gebildet: Thalliumoxydul wird zu Thalliumoxyd, Manganoxydul zu Mangansuperoxyd, Bleioxyd zu Bleisuperoxyd etc. Auch metalloidische Sauerstoffverbindungen werden höher oxydirt: schweflige Säure wird zu Schwefelsäure, salpetrige Säure zu Salpetersäure, arsenige Säure zu Arsensäure etc.

Unter Umständen können jedoch sauerstoffreiche Verbindungen zersetzend auf Ozon einwirken, ohne dabei höher oxydirt zu werden. So wird z. B. das Ozon vollständig zerstört, wenn man es durch Röhren hindurchleitet, die mit Mangansuperoxyd oder Kupferoxyd gefüllt sind[1]). Häufig tritt hierbei eine gleichzeitige Reduction des Ozons und der Superoxyde (Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd) unter Bildung von gewöhnlichem Sauerstoff und niederen Oxyden ($BaO^2 + O^3 = BaO + 2\,O^2$) ein.

Besonders kräftig oxydirend wirkt Ozon auf eine Anzahl von Wasserstoffverbindungen ein, so auf Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff u. a. Chlorwasserstoff wird unter Entbindung von Chlorgas und Bildung von Wasser ebenfalls zerstört[2]). Auch Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich mit Ozon unter Ausscheidung gewöhnlichen Sauerstoffs und Bildung von Wasser, eine Reaction, die in verdünnten Medien — Ozon und Wasserstoffsuperoxyddämpfe — allerdings nur ganz langsam vor sich geht[3]).

Von hervorragendem Interesse für den Haushalt der Natur ist das Verhalten des Ozons gegen Ammoniak, vermöge dessen, wie Carius[4]) nachgewiesen hat, Oxyde des Stickstoffs (salpetrige Säure und Salpetersäure) und neben Wasser geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden. Diese Reaction ist aus dem Grunde von grosser Bedeutung, weil in Folge derselben die atmosphärische Luft von ammonikalischen Bestandtheilen, die durch Fäulniss- und Verwesungsprozesse fortwährend in die Luft gelangen, immer wieder gereinigt wird.

Die meisten organischen Materien werden von Ozon zerstört, die Farbstoffe dabei gebleicht[5]). Blut z. B. kann nach Versuchen von Hiss[6]) mittelst ozonisirten Sauerstoffs in eine annähernd wasserhelle Flüssigkeit verwandelt und fast vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Indigblau wird ebenfalls gebleicht und nach Erdmann zu Isatin oxydirt[7]), ebenso wirkt das Ozon bleichend auf alle übrigen natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe: auf Lakmus, Cochenille, Anilinfarben[8]) etc. ein. Die bleichende Wirkung des Ozons ist überhaupt eine ganz

[1]) Compt. rend. LXX, 539. Chem. Centr. 1870, 211.
[2]) Compt. rend. LXXVI, 573.
[3]) Compt. rend. LXXV, 142.
[4]) Die technische Verwerthung dieser Reaction zur Essigsäureherstellung siehe unter Kapitel „die technische Verwerthung des Ozons".

[1]) Andrews: Poggend. Annal. XCVIII, 435. Andrews und Tait: Annal. d. Chem. u. Ph. CXII, 188.
[2]) Van d. Broek: Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 317. Chem. Centr. 1872, 702.
[3]) Engler und Nasse: Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215. Schöne: Ibid. CXCVI, 240.
[4]) Annal. d. Chem. Ph. CLXXIV, 31. Ber. deutsch. chem. Ges. 1874, 1481.
[5]) Siehe darüber auch: Schönbein „Ueber die langsame u. rasche Verbrennung d. Körper", Basel 1845, und „Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel" II, 477, 488, 492, 499, 502.
[6]) „Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel" I, 475. Virchow's Archiv X, 483.
[7]) Journ. f. prakt. Chem. LXXI, 209.
[8]) Goppelsröder: Bull. d. l. Soc. Industrielle Mai 1875 u. Dingl. Journ. CCXIX, 540.

ausnehmend starke, nach Houzeau[1]) die 40fache von derjenigen des Chlors.

v. Gorup-Besanez hat die Wirkung des Ozons gegenüber einer Reihe von organischen Stoffen genauer studirt; darnach wird Cyankalium zu cyansaurem Kali, Harnsäure zu Alloxansäure und Harnstoff oxydirt; auch die Albuminate, Zucker u. s. f. werden zerstört. Guajaktinctur wird, wie Schönbein gleich zu Anfang seiner Untersuchungen über Ozon wahrgenommen, durch Ozon intensiv blau gefärbt, und bildet dieses Verhalten eine der empfindlichsten Reactionen auf Ozon, indem schon ganz geringe Mengen des letzteren bläuend auf Guajaklösung wirken. Es bildet sich dabei höchst wahrscheinlich eine lose Verbindung des im Guajak enthaltenen Harzes mit Sauerstoff, eine Verbindung, die deshalb mit reducirenden Agentien leicht wieder zerlegt und entfärbt werden kann. Binz[2]) hat nachgewiesen, dass das Ozon insbesondere auch ungemein leicht auf Eiweissstoffe oxydirend einwirkt, und gezeigt, dass es beispielsweise seinen activen Sauerstoff noch leichter an diese als an Guajak abgiebt. Behandelt man nämlich eine wässrige Flüssigkeit, die gleicherzeit Eiweiss und Guajak gelöst enthält, mit ozonisirtem Gas, so tritt unter Veränderung der Eiweisssubstanz keine Bläuung ein, ein Beweis, dass die Eiweissstoffe eher als Guajak angegriffen werden. Hieraus schliesst er zugleich, und dies mit Recht, dass das Ozon im Organismus in freiem Zustande nicht enthalten sein könne.

Bei der Einwirkung von stark ozonisirtem Sauerstoff auf Steinkohlen-Benzol, Siedepunkt 81°, bildet sich nach Houzeau und Renard[3]) neben geringen Mengen Ameisensäure und Essigsäure eine amorphe weisse Substanz, die sie mit „Ozobenzin" (nach Quesneville „Houzobenzin") bezeichnen. Dieselbe ist nur bei niederer Temperatur haltbar und explodirt bei schwachem Erwärmen mit ungeheurer Heftigkeit. Sie halten es für möglich, dass das Ozobenzin als Sprengmittel Verwendung finden könne.

Es muss hier noch auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht werden, dass bei der Einwirkung von Ozon auf wasserstoffhaltige Körper oder auf in Wasser gelöste bez. damit befeuchtete Substanzen sehr häufig Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Schon Schönbein[4]) hat Wasserstoffsuperoxyd in dem Wasser gefunden, in welchem Phosphor zur Darstellung von Ozon der atmosphärischen Luft ausgesetzt war; Houzeau[1]), A. und P. Thenard[2]) weisen Wasserstoffsuperoxyd bei Behandlung der Indigschwefelsäure mit Ozon nach. Wasserstoffsuperoxyd bildet sich nach Houzeau[3]) ferner bei der Einwirkung von Ozon auf Alkohol und Aether; nach Verf. und Nasse[4]) auf wässrige Lösungen von Jodkalium, Schwefelkalium und Cyankalium; nach Carius[5]) auf Ammoniak. Im Allgemeinen scheint sich jenes höhere Oxyd des Wasserstoffs immer leicht zu bilden, wenn Ozon in Gegenwart von Wasser zerstört wird. Hiermit ist zugleich auch eine Quelle für den Wasserstoffsuperoxydgehalt unserer Atmosphäre dargethan, der nach den eingehenden und interessanten Versuchen von Schöne[6]) jetzt ausser allem Zweifel steht[7]). In der That müssen sich ja auch, indem das in der Luft enthaltene Ozon oxydirend auf feuchte Stoffe wirkt, fortwährend geringe Mengen der gedachten Verbindung bilden.

---

## Die Nachweisung und Bestimmung des Ozons.

1. Qualitativer Nachweis. 2. Quantitative Bestimmung. 3. Die Methoden der Nachweisung und Bestimmung des Ozons in der atmosphärischen Luft.

1. Die Nachweisung des Ozons, wenn es in einigermassen erheblichen Mengen zugegen ist, bietet keinerlei Schwierigkeiten, denn es zeigt alle Reactionen, die einem mit so ausnehmend oxydirenden Eigenschaften begabten Körper zukommen. So kann man es in einem Gasgemisch erkennen, indem man dasselbe mit Lösungen von Pflanzenfarbstoffen (Lakmus, Indigo) oder künstlichen Farbstoffen (Anilinfarben etc.) in Berührung bringt, wodurch dieselben rasch gebleicht werden. Auch durch Einbringen von Papierstreifen, die mit den betreffenden Farbstoffen getränkt sind, tritt die gleiche Wirkung ein. Guajaktinctur wird

---

[1]) Compt. rend. LXXV, 349.
[2]) N. Repert. Pharm. XXI, 452.
[3]) Compt. rend. LXXVI, 572; Monit. scientif. (3) III, 340.
[4]) Poggend. Annal. CVIII, 471. Journ. f. prakt. Chem. LXXVIII, 63. Chem. Centr. 1860, 33.

[1]) Compt. rend. LXXV, 349.
[2]) Compt. rend. LXXV, 458.
[3]) Ibid. LXXV, 142.
[4]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215. Dieses in der durchgegangenen Luft enthaltene Wasserstoffsuperoxyd wurde früher für „Antozon" gehalten (siehe S. 16).
[5]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 81.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1693; 1878, 561, 874, 1028.
[7]) Schon Meissner (Göttinger Nachrichten 1863, 264), Schönbein (Journ. f. prakt. Chem. CVI, 272; Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel 1868), Struve (Journ. f. prakt. Chem. CVII, 503; Zeitschr. f. analyt. Chem. VIII, 315, XI, 28), W. Schmid (Journ. f. prakt. Chem. CVII, 60), Goppelsröder (Journ f. prakt. Chem. N. F. IV, 139; Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 259) haben durch Nachweis im Regen oder Schnee das Vorhandensein des Wasserstoffsuperoxydes in der Atmosphäre erwiesen. — Nur Houzeau (Compt. rend. LXVI, 315 u. LXX, 519; Chem. Centr. 1868, 316, 317) gelang es nicht, Wasserstoffsuperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen aufzufinden.

durch Ozon zuerst gebläut, durch einen Ueberschuss desselben aber wieder entfärbt. Leitet man ozonhaltiges Gas durch Jodkaliumstärkekleister, so tritt intensive Bläuung ein in Folge von Jodstärkebildung; beim Durchleiten durch eine wässrige Thalliumoxydullösung fällt braunes Thalliumoxyd. Statt der Lösungen können auch hier mit den betreffenden Verbindungen imprägnirte Papierstreifen verwendet werden. Auch Streifen, die mit schwefelsaurem Manganoxydul oder Schwefelblei imprägnirt sind, zeigen das Ozon an, indem die ersteren durch Bildung von Mangansuperoxyd gebräunt, die letzteren durch das entstehende schwefelsaure Blei gebleicht werden. Während aber alle hier angeführten Reactionen auch durch andere Stoffe hervorgerufen werden können, wie z. B. durch Chlor, Brom und Jod, durch die höheren Oxyde des Stickstoffs, einige auch durch Wasserstoffsuperoxyd, durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, besitzen wir in der von Houzeau angegebenen Methode ein untrügliches Mittel, das Ozon von diesen Stoffen zu unterscheiden. Es besteht aus einer neutralen Lakmuslösung, die mit ganz wenig Jodkaliumlösung vermischt ist. Wirkt Ozon auf diese Lösung oder einen damit getränkten und wieder getrockneten Papierstreifen ein, so erfolgt Bläuung des Lakmusfarbstoffs durch Bildung von freiem Aetzkali. Ein sicheres Mittel, um Ozon zu erkennen, das sich aber nur für stärkere Gemische desselben eignet, ist die Bildung von braunem Silbersuperoxyd bei Einführung eines blanken Silberblechs in das fragliche Gasgemisch. Auch der Versuche von H. Day[1]), das Ozon auf spectroskopischem Wege in Gasgemischen zu erkennen, sei hier Erwähnung gethan.

2. Zur quantitativen Bestimmung des Ozons schlug Schönbein[2]) vor, sich der Indigschwefelsäure zu bedienen, welche, wie schon oben erwähnt wurde, durch Ozon gebleicht wird. Zur Herstellung der Normal-Indiglösung wird fein gepulverter Indigo in conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung so stark verdünnt, dass sie eben noch undurchsichtig blau erscheint; 100 cbm der geklärten Lösung werden mit 100 cbm Salzsäure vermischt und zu der bis fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit nach und nach eine verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali, die 1 Procent des Salzes gelöst enthält, zutitrirt, bis die blaue Farbe in die braungelbe gerade übergegangen ist. Sind z. B. 10 cbm der Lösung des chlorsauren Kalis verbraucht worden, so entspricht dies 0,1 g Salz d. h. 0,039 g Sauerstoff, die zur Oxydation des Indigos verbraucht worden sind. Um nun eine Indiglösung zu erhalten, von welcher 100 cbm durch 0,01 g Sauerstoff entbläut werden, muss man $\left(\frac{0,1}{0,039} = 2,56\right)$ 256 cbm auf 1000 cbm verdünnen. Von dieser Indiglösung wird in den mit dem ozonhaltigen Gasgemisch gefüllten und gemessenen Ballon allmälich so viel zugesetzt, bis keine weitere Entbläuung mehr eintritt. Da der letztere Punkt schwer scharf zu treffen ist, kann man sich als Endesindicators eines Jodkaliumkleisterpapiers bedienen, von welchem von Zeit zu Zeit frische Streifen eingehängt werden. So lange noch Ozon vorhanden ist, werden diese Streifen auch noch gebläut.

Die meisten der in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden für das Ozon beruhen auf der Zersetzung wässriger Jodkaliumlösung durch dasselbe und der Bestimmung des dabei freigewordenen Jods. Baumert[1]) war der Erste, der sich dieser Reaction bediente, indem er das ozonhaltige Gas durch Jodkaliumlösung leitete und das ausgeschiedene Jod mittelst schwefliger Säure bestimmte. Pless und Pierre[2]) verfahren in gleicher Weise, entfernen aber vorher den suspendirten Staub durch Hindurchleiten des Gases durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure; Cossa[3]) leitet zur Fernhaltung stickstoffhaltiger Stoffe vorher durch concentrirte Kalilauge. Zenger[4]) bedient sich statt des Jodkaliums einer wässrigen Lösung von Jodwasserstoffsäure und titrirt entweder das ausgeschiedene Jod mittelst unterschwefligsauren Kalks oder vergleicht die in der Lösung durch Zusatz von Stärkekleister erhaltene Blaufärbung mit Lösungen von bekanntem Jodstärkegehalt, wobei er statt der letzteren auch eine Scala verschieden stark gefärbter Lösungen von Kupferoxydammoniak benützt. M. Davy[5]) leitet das ozonhaltige Gas durch ein Gemisch titrirter arseniger Säurelösung mit wenig Jodkalium und titrirt die nicht oxydirte arsenige Säure mittelst Jodlösung zurück. Auch Schöne[6]) beschreibt ein praktisches Verfahren zur Bestimmung des Ozons mit Jodkalium.

Die Methode von Thenard[7]) beruht auf directer Oxydation der arsenigen Säure[8]) zu Arsensäure durch das Ozon, welches letztere dabei durch die Arsenig-

[1]) „Ozone and Antozone" by Fox, London 1873, 173.
[2]) Journ. f. prakt. Chem LVI, 349.

[1]) Poggend. Annal. LXXXIX, 38.
[2]) Wien. Akad. Ber. XXII, 211.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. VI, 24.
[4]) Wien. Akad. Ber. XXIV, 78.
[5]) Compt. rend. LXXXII, 900.
[6]) Annal. d. Chem. u. Ph. CXCVI, 244.
[7]) Compt. rend. LXXV, 174.
[8]) Da Berthelot fand, dass arsenige Säure bei Gegenwart von Platin schon an der Luft rasch zu Arsensäure sich oxydirt, prüfte Levy (Compt. rend. LXXXV, 42) die auf der Anwendung der arsenigen Säure beruhende Methode der Ozonbestimmung, constatirte jedoch, dass die dadurch entstehenden Fehler nicht in Betracht kommen.

säurelösung geleitet wird. Die nicht oxydirte arsenige Säure wird dabei mittelst übermangansauren Kalis zurücktitrirt.

Auch Houzeau[1]) bedient sich der Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon; während aber die Anderen gewöhnlich das ausgeschiedene Jod titriren, versetzt er die Jodkaliumlösung mit einem kleinen Ueberschuss titrirter Schwefelsäure, lässt nun das Ozon einwirken und bestimmt das dabei gebildete Aetzkali, nach Vertreibung des Jods durch Kochen, durch Zurücktitriren der freien Schwefelsäure. Dass letzteres Verfahren keine sehr genauen Resultate liefern kann, liegt auf der Hand, wofür auch spricht, dass Houzeau[2]) selbst neuerdings die Thenard'sche Methode anwendet. Die geringe Schärfe der Methode, welche auf der Bildung des Silbersuperoxyds aus reinem Silber mit Ozon beruht, und welche zuerst von Schönbein[3]) benützt, von Fremy[4]) später wieder empfohlen worden ist, wurde von Houzeau[5]) dargethan.

Als analytische Methoden zur quantitativen Bestimmung des Ozons, wenn es in nennenswerther Menge vorhanden ist, sind die oben angeführten Verfahren, insbesondere diejenigen, welche auf die Bestimmung des aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods basirt sind, von hinreichender Genauigkeit; bis auf einzelne Milligramme kann mittelst derselben der Ozongehalt eines Gases ohne Schwierigkeit ermittelt werden. An die quantitative Bestimmung des Ozons bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft, die nur ganz minimale Mengen davon enthält, werden aber so hohe Anforderungen bezüglich minutiöser Empfindlichkeit und Genauigkeit gestellt, dass es nur unter Anwendung ungewöhnlich grosser Luftmengen gelingt, annähernd wägbare oder messbare Mengen an der Hand jener Methoden zu bestimmen. Dazu kommt, dass gewisse accessorische Bestandtheile, die neben Ozon oftmals in der Luft sich finden, wie salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor etc., ebenfalls jodausscheidend auf die Jodkaliumlösung wirken; oder umgekehrt, wie z. B. Schwefelwasserstoff, das durch Ozon ausgeschiedene Jod in Jodwasserstoff verwandeln. Alle quantitativen Bestimmungen des in der Luft enthaltenen Ozons sind deshalb nur mit grosser Vorsicht aufzunehmen, denn insgesammt geben sie unter allen Umständen nur annähernd richtige Zahlen.

3. Die Bestimmungen des Ozongehalts der atmosphärischen Luft sind denn auch meistens nur relative, d. h. es wird dabei nur festgestellt, inwieweit unter verschiedenen Bedingungen — Jahreszeiten, Temperatur, meteorologische Verhältnisse, Höhenunterschiede, locale Einflüsse von Stadt, Land, Wald etc. — der Ozongehalt der Luft zu- oder abnimmt. Dabei ist es nicht nothwendig, die absoluten Mengen des in der Luft enthaltenen Ozons zu kennen; empfindliche Mittel, welche schon kleine Schwankungen des Ozongehaltes erkennen lassen, genügen.

Das älteste, schon von Schönbein gleich zu Anfang seiner Untersuchungen über das Ozon inaugurirte Verfahren dieser Art besteht in der Anwendung von Papierstreifen, welche mit einer ganz verdünnten Lösung von Jodkaliumstärkekleister imprägnirt sind. Dieselben nehmen, der ozonhaltigen Luft exponirt, eine mehr oder weniger blaue Färbung an, je nach der Menge des vorhandenen Ozons. Um einen sichereren Vergleich für diese relativen Mengen zu haben, construirte Schönbein das nach ihm benannte Ozonometer. Dasselbe besteht einerseits aus einer Scala mit 10 Farbennuancen von weiss (mit 0° bezeichnet) bis dunkelblau (= 10°), andererseits aus Papierstreifen, die mit ganz verdünntem Jodkaliumstärkekleister (1 KJ : 10 Stärke : 200 Wasser) getränkt sind.[1]) Exponirt man diese letzteren der Luft, so nehmen sie je nach deren Ozongehalt eine bestimmte Nuance an, die nach Anfeuchten mit Wasser mit einer der Nuancen der Scala übereinstimmt, und dem entsprechend wird dann der Ozongehalt der Luft durch den betreffenden Scalengrad zum Ausdruck gebracht.

Nach dieser Schönbein'schen Methode sind schon zahllose Bestimmungen des Ozongehalts der Luft ausgeführt worden; sie sind aber, sofern nicht eine Reihe von Bedingungen aufs Minutiöseste erfüllt worden sind, von nur geringem Werth. Vor Allem darf nur ein aus möglichst reiner Pflanzenfaser bestehendes Papier, wie z. B. schwedisches Filtrirpapier, genommen werden, und muss das Jodkalium vollkommen frei sein von jodsaurem Salz; die Aufstellung des exponirten Papiers muss so getroffen sein, dass es vor directem Sonnenlicht, vor Regen, Schnee u. s. w. geschützt ist, ohne dabei der Luftströmung entzogen zu sein; denn wenn man einen Ozonpapierstreifen in einer an einem Ende zugeschmolzenen oder auch nur in der Mitte einer an beiden Seiten offenen aber langen Glasröhre der Luft exponirt, so tritt keine Ozonreaction ein, selbst wenn die Luft verhältnissmässig reich an Ozon ist. Die übertriebene Vorsichtsmassregel, die Luft nur in völlig ausgetrocknetem Zustande zu dem Ozonpapier

[1]) Compt. rend. XLV, 873.
[2]) Compt. rend. LXXVI, 574.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. LVI, 349.
[4]) Compt. rend. LXI, 939.
[5]) Ibid. LXI, 1113.

[1]) Moffat nimmt auf 1 KJ nur $2^1/_2$, Lowe 5 Thle. („Ozone and Antozone" by Fox, 169), Lichtenstein („Wesen und Aufgabe der Ges.-Pflege", II, 10) ebenfalls 5 Thle. Stärke.

treten zu lassen, ist völlig verwerflich, da, wie ich in Gemeinschaft mit Nasse[1]) nachgewiesen habe, vollkommen trockenes Ozon auf trockenes Jodkalium, resp. auf Jodkaliumstärkekleister gar nicht einwirkt. Selbstverständlich ist bei der Aufstellung auch die Nähe eines Ortes zu vermeiden, von welchem Gase, die die Reaction beeinträchtigen, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Chlor etc., ausströmen.

Aber auch unter Berücksichtigung aller möglichen Vorsichtsmassregeln können die Ozonbestimmungen nach der angeführten Methode fast nie genau ausfallen, da ja neben Ozon sehr oft, vielleicht immer, Gase oder Dämpfe in der Luft enthalten sind, die, wie die salpetrige Säure, die Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, schweflige Säure u. a., die Jodausscheidung verstärken oder vermindern. Mittel aber, die nachtheilige Einwirkung der letzteren zu paralysiren, ohne den Ozongehalt zu beeinträchtigen, sind bis jetzt noch nicht aufgefunden.

Ausserdem können Ungenauigkeiten entstehen durch zu feuchte Luft, welche nicht unbeträchtliche Mengen verdunstendes Jod mit sich fortführt; durch zu langes Exponiren, wodurch jodsaures Kali, nach Maach[2]) zuerst farbloses Jodozon entsteht; zu hohe Temperatur der Luft, wobei sich ebenfalls Jod verflüchtigt; durch unreines Papier u. a. m.

Die Zahl der Chemiker, welche Bedenken gegen die Zuverlässigkeit des Schönbein'schen Ozonnachweises äusserten, ist deshalb auch eine sehr grosse: Cloëz[3]), Campani[4]), Bérigny[5]), Houzeau[6]), Heldt[7]), Begemann[8]), Lowe[9]), Fremy[10]), Böttger[11]), Weltzien[12]), Huizinga[13]), Daubeny[14]), Lamy[15]), Fox[16]), P. Thenard[17]), Pellagri[18]) u. A. sprachen sich insgesammt gegen die Genauigkeit jener Methode bei Ozonbestimmungen in der atmosphärischen Luft aus.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.
[2]) Archiv f. wiss. Heilkunde II, 29.
[3]) Compt. rend. XLIII, 38 u. 762.
[4]) Ciment. IV, 112.
[5]) Compt. rend. XLIV, 1104.
[6]) Compt. rend. XLV, 873.
[7]) Chem. Centr. 1862, 886.
[8]) Arch. Pharm. (2) CXIII, 1.
[9]) Phil. Mag (4) XXVII, 229.
[10]) Compt. rend. LXI, 939.
[11]) Journ. prakt. Chem. XCV, 311.
[12]) Annal. Chem. Pharm. CXXXVIII, 129.
[13]) Journ. prakt. Chem. CII, 193.
[14]) Zeitschr. analyt. Chem VI, 208.
[15]) Bull. soc. chim. (2) XI, 210. Chem. Centr. 1869, 272.
[16]) „Ozone and Antozone" by Fox, London 1873, 201.
[17]) Compt. rend. LXXXII. 900.
[18]) Gazz. chim. ital. VII, 297. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1383.

Andrews[1]) hat trotzdem noch in den letzten Jahren der Schönbein'schen Methode, deren Schattenseiten er allerdings nicht verkennt, zur Bestimmung des Ozongehalts in der Luft das Wort geredet, weil, wie er meint, ein besseres Verfahren bis jetzt nicht bekannt sei, und suchte insbesondere nachzuweisen, dass — wenigstens unter den bei seinen Versuchen vorhandenen Bedingungen — die Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers in der That immer durch Ozon bedingt ist. So fand er, dass Luft, welche beim Ueberleiten über sehr empfindliches Jodkaliumstärkepapier dasselbe intensiv bläute, diese Eigenschaft verlor, wenn sie vorher durch ein mit Mangansuperoxyd gefülltes Rohr hindurchgeleitet wurde, wodurch, wie wir wissen, das Ozon zerstört wird. Schlagender noch erschien der Versuch[2]), bei welchem er, wie auf beigefügter Tafel Fig. 3 angedeutet ist, mittelst eines Aspirators über ein im Rohr P eingeschlossenes empfindliches Jodkaliumstärkepapier Luft hinwegleitete, die vorher den mit Drahtnetz überzogenen, 5 Liter fassenden Ballon, dann das 1 m lange U-Rohr C, welches innen angefeuchtet, aussen mit kaltem Wasser gekühlt war, passirt hatte. Es trat nach kurzer Zeit Bläuung des Papiers in P ein, wenn Luft von gewöhnlicher Temperatur durch den Apparat aspirirt wurde, während niemals Bläuung zu bemerken war, wenn der Ballon mittelst der Lampe B auf ca. 260° erwärmt war (237° ist nach Andrews die Zersetzungstemperatur des Ozons). Wurde Luft, welcher geringe Mengen von Chlor oder den höheren Oxyden des Stickstoffs beigemischt war, durch den Apparat geleitet, so trat Bläuung ein, gleichgültig, ob er erhitzt war oder nicht. Dieser Versuch wäre in der That beweisend für die Anwesenheit des Ozons in der Luft, wenn nicht der durch Schöne in derselben constatirte Wasserstoffsuperoxyddampf sich dabei ebenso wie Ozon verhalten würde.

Fox[3]) hat den Andrews'schen Versuch mit etwas abgeändertem Apparat wiederholt und ist zu gleichem Resultat gekommen. Zwischen Ballon und Ozonbüchse (siehe S. 43) schaltet er zwei U-Röhren ein, in welche Cylinder von Filtrirpapier eingeschoben sind; diese werden dadurch feucht erhalten, dass sie durch Lampendochte mit etwas Wasser, das sich unten in den Röhren befindet, in Verbindung stehen. Ein mit verdünnter Jodkaliumlösung imprägnirter Papierstreifen blieb im Ozonpapierbehälter vollständig farblos, wenn die Luft erhitzt wurde, während ein Streifen desselben

---

[1]) Phil. Mag. (4) XXXIV, 315. Chem. News XVII, 32. Annal. d. Chem. u. Ph. Suppl. VI, 125. Poggend. Annal. CXXXI, 659.
[2]) Poggend. Annal. CLII, 326. Nature IX, 366.
[3]) „Ozone and Antozone" by Fox, London 1873, 216.

Papiers röthlichbraune Farbe annahm, wenn er die gleiche Zeit ausserhalb des Apparates der Luft exponirt war.

Als ganz besonders empfindliches Reagens auf das atmosphärische Ozon empfiehlt Andrews Löschpapierstreifen, die mit einer sehr verdünnten Lösung von Jodkalium befeuchtet und darauf im Dunkeln freiwillig getrocknet sind. Schon nach 5 Minuten soll ein solcher Streifen in bewegter Luft in Folge Ausscheidung von Jod eine schön rothe Farbe angenommen haben. Am deutlichsten sind hierbei, ebenso wie auch bei jedem anderen derartigen Ozonnachweis, geringe Farbenänderungen des Ozonpapiers durch Vergleich mit solchem, das der Luft nicht ausgesetzt war, wahrzunehmen.

Auch von Moffat[1]), Lowe[1]), Negretti und Zambra[2]), Jame[2]), Day[2]), Polli[2]), Osann[2]), Dewar[2]) und Lerebours[3]) sind Abänderungen in der Anwendung des Jodkaliums zum Ozonnachweis in der Luft vorgeschlagen worden, die aber meist nur in abgeänderten Mengenverhältnissen zwischen Jodkalium und Stärke, Veränderung der Scaleneintheilung etc. bestehen.

Sehr bemerkenswerthe Gesichtspunkte sind in neuerer Zeit von Wolffhügel[4]) über die Methode der Bestimmung des Ozons in der Luft nach dem Vorgange von Mitchell[5]) und von Fox[6]) aufgestellt worden. Er macht mit Recht darauf aufmerksam, dass alle Ozonreactionen, bei welchen die Papierstreifen einfach nur exponirt werden, in hohem Grade abhängig sein müssen von der Bewegung der Luft. Bei völliger Windstille z. B. bleibt das Papier fortwährend mit ein und demselben Luftquantum, dessen Ozongehalt bald zersetzt sein muss, in Contact, während bei bewegter Luft, je nach Geschwindigkeit der Bewegung verschiedene, immer aber weit bedeutendere Luftmengen mit dem Papier zusammentreffen. Die Färbung des Papiers ist also mehr nur ein Massstab für die Summe von Ozon, welche in Folge der Bewegung der Luft mit dem Ozonpapier zusammengetroffen ist. Er macht ferner darauf aufmerksam, wie auch durch den verschiedenen Feuchtigkeitsgrad der Luft, durch Verflüchtigung von Jod bei längerer Dauer der Einwirkung u. a. m. Schwankungen und Ungenauigkeiten bedingt sind.

Um die störenden Einwirkungen auf die Ozonreaction möglichst zu beseitigen, bedient sich Wolffhügel[1]) bei seinen Bestimmungen des atmosphärischen Ozons der auf beigefügter Tafel Fig. 13 abgebildeten „Ozonbüchse". Dieselbe besteht aus einer engeren, nur 8 mm weiten Glasröhre A, die mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch in der 12,5 mm weiten, mit Asphaltlack überzogenen Glasröhre B befestigt ist. Das verengerte Ende von A steht mit einem Aspirator in Verbindung, welcher es erlaubt, die Luft mit beliebiger Geschwindigkeit bei $\beta$ in den Apparat ein- und durch denselben hindurchzusaugen. Zwischen Aspirator und Rohrende von A kann, wenn der Aspirator nicht selbst die Messung der durchgesaugten Luft gestattet, eine Gasuhr aufgestellt werden. Der Streifen des Jodkaliumstärkekleisterpapiers ist um das Ende $\alpha$ der engeren Röhre A lose herumgelegt, ist also vor der Einwirkung directen Lichtes durch das umhüllende geschwärzte Rohr B geschützt. Die Geschwindigkeit, mit der die Luft über das Ozonpapier streicht, soll nicht mehr als 0,446 m pro Sekunde betragen, was etwa 50 Liter pro Stunde durchzuleitender Luft entspricht. Auch die Ausführung einer gleichzeitigen Controlprobe wird als nothwendig erachtet, und darf hierzu wie überhaupt bei vergleichenden Versuchen nur Papier von der nämlichen Bereitungsweise und gleichem Alter genommen werden.

Wolffhügel hebt endlich hervor, dass bei Anwendung der gewöhnlichen (Schönbein'schen) Ozonometerscala die Intensitätssteigerung in der Färbung der exponirten Papiere durchaus nicht proportional ist der Menge der zur Wirkung gelangten ozonhaltigen Luft; dass z. B., wenn bei einem von zwei Parallelversuchen das Ozonpapier den 4. Ozonometergrad annimmt, ein anderes im zweiten zu gleicher Zeit und ganz unter gleichen Bedingungen angestellten Versuch, bei welchem aber schon Papier mit der Nuance des 4. Ozonometergrades angewendet wurde, nicht den 8. Grad erreicht, vielmehr häufig um volle zwei Grade dahinter zurückbleibt. Mit anderen Worten, die Summe der Ozonometergrade zweier nacheinander mit einem Papier angestellten Proben ist nicht gleich der Summe, die sich bei den nämlichen beiden Proben mit zwei verschiedenen Papieren ergiebt. Oft zeigt sich gleich in den ersten Stunden starke Bläuung und ist später fast keine weitere Dunkelfärbung zu bemerken, während in anderen Fällen die dunkleren Nuancen ganz allmählich und gleichmässig auftreten.

Diese Bemerkungen Wolffhügel's sind bei Ozonbestimmungen der Luft sehr beherzigenswerth. Es muss beispielsweise bei sehr ozonreicher Luft die Dauer

---

[1]) „Ozone and Antozone" by Fox, 169.
[2]) Ibid. 170, 171.
[3]) Siehe bei Wolffhügel: Zeitschr. f. Biol. XI, 408.
[4]) Ibid. XI, 408.
[5]) Quarterl. Rep. Meteorolog. Soc. of Scotland, 1860.
[6]) „Ozone and Antozone" by Fox, London 1873, 190.

[1]) Zeitschr. f. Biolog. XI, 415.

der Exposition des Papiers so abgekürzt werden, dass nicht in Folge zu dunkler Färbungen Ungenauigkeiten der angedeuteten Art entstehen.

Zur täglichen Beobachtung von Ozonschwankungen sollen 4 Stunden mit 250 Liter zu aspirirender Luft ausreichen; auch empfiehlt Wolffhügel, den Apparat so einzurichten, dass bei vermehrtem Ozongehalt, wie bei Gewittern, der Versuch von 50 zu 50 Liter unterbrochen und die eingetretene Reaction beobachtet werden kann.

Analog wie bei dem unten beschriebenen Verfahren von Houzeau suchte auch Wolffhügel die Anwendung einer Scala dadurch zu umgehen, dass er die Luftmenge bestimmte, die zur Hervorbringung einer bestimmten Nuance von Blau erforderlich ist; da aber bei Beobachtung der Bläuung immer ein Befeuchten des Papiers nothwendig wird, beim Weiterarbeiten mit dem eventuell noch nicht hinreichend gebläuten, nun aber befeuchteten Papier eine sehr starke Jodverflüchtigung stattfindet, kam er bald von dieser Modification wieder ab. Er hält es übrigens, da für die Mehrzahl der Beobachter zehn- und mehrtheilige Farbenscalen zu wenig different in der Nuance sind, für ausreichend, wenn man für meteorologische Zwecke sich einer nur fünftheiligen Farbenscala bedient.

In England hat man dem Umstande, dass bei einfachem Exponiren des Ozonpapiers in bewegter Atmosphäre ganz willkürliche Quantitäten Luft, bei Wind viel, bei Windstille wenig, zur Einwirkung kommen, auf dortigen meteorologischen Beobachtungsstationen schon seit lange Rechnung getragen. So wurden schon 1855 von Mitchell, 1865 von Smyth und von Andrews, später von Daubeny, Dancer, Fox u. A. Aspiratoren[1]) zum Ansaugen bestimmter Mengen von Luft, meist auch vor Licht geschützte Behälter für das Ozonpapier, sogenannte „Ozonboxes“[2]), zur Anwendung gebracht. Dewar's[3]) Ozonbüchse (beigef. Taf. Fig. 14) z. B. besteht aus dem engeren Glasrohr A, welches an seinem ausgezogenen Ende D mittelst des Glasstopfens B in dem weiteren Rohr E befestigt ist. E steht durch Ansatz C mit dem Aspirator in Verbindung; das Ozonpapier wird in A auf einem Platindrahtnetz so exponirt, dass beide Seiten von der durchziehenden Luft getroffen werden. Fig. 15 ist die durch Fox[4]) verbesserte Ozonbüchse von Smyth[5]) abgebildet. Das Ozonpapier befindet sich bei AB, CC ist der äussere, DD der innere Cylinder, E ist das gebogene Zuströmungsrohr für die Luft, FF sind vier Lagen von dichtem Platindrahtnetz zur Filtration der Luft und Abhaltung des Lichtes, G eine Röhre, die zum Aspirator führt, HH ein galvanisirter Eisendrahtring.

Es liegt auf der Hand, dass nur unter Berücksichtigung der hier angedeuteten Gesichtspunkte die Bestimmungen des in der Atmosphäre enthaltenen Ozons von Werth sein können, und dass deshalb die vielen Hunderte von ozonoskopischen Beobachtungen, die in Unkenntniss oder unter Hintansetzung der angeführten Vorsichtsmassregeln gemacht wurden, werthlos sind.

Schon im Jahre 1868 hat Schönbein[2]) mit Thalliumoxydullösung getränkte Papierstreifen zur Nachweisung des Ozons in der Luft in Vorschlag gebracht und dabei Folgendes hervorgehoben. Thalliumoxydulpapier wird durch ozonhaltige Luft unter Bildung von Thalliumoxyd stark gebräunt, selbst wenn es schon in kohlensaures Salz übergegangen ist; in letzterem Falle allerdings viel langsamer. Die Oxyde des Stickstoffs sind ohne jede merkliche Einwirkung. Die Bräunung des Papiers hält gleichen Schritt mit der Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers, nur dass sie viel langsamer sich steigert. Während Jodkaliumstärkepapier meist schon nach wenigen Stunden tiefblau gefärbt ist, tritt die Bräunung mit dem Thalliumoxydulpapier erst nach etwa 12 bis 24 Stunden ein. Letzteres Papier bleibt manchmal trotz Einwirkung ozonhaltiger Luft, insbesondere bei Anwesenheit von salpetriger Säure, dennoch völlig weiss, giebt aber dann mit Guajaktinctur Blaufärbung. Huizinga[3]) und auch Bérigny[4]) bedienten sich des gleichen Thalliumoxydulpapiers zur Bestimmung des atmosphärischen Ozons. Lamy[5]), der die Brauchbarkeit des Papiers prüfte, hält die Bräunung desselben überhaupt nur dann für ein sicheres Zeichen der Anwesenheit von Ozon, wenn es nachträglich auch bläuend auf Guajaktinctur einwirkt. Frisch bereitet ist es nach ihm sogar empfindlicher als Jodkaliumstärkepapier. v. Gorup-Besanez[6]), der sich dieses Ozonpapiers neben Jodkaliumstärkepapier zur Nachweisung

[1]) „Ozone and Antozone“ by Fox, London 1873, S. 249—260.
[2]) Ibid. 261—266.
[3]) Ibid. 264.
[4]) Ibid. 265.
[5]) Ibid. 262.

[1]) Auch Wolffhügel (Zeitschr. f. Biolog. XI, 421) verkennt nicht die störende Mitwirkung dieser Agentien bei seinen Ozonbestimmungen, glaubt jedoch in Rücksicht auf die fraglichen und jedenfalls geringen Mengen jener Stoffe, sowie auf den innigen Zusammenhang, in welchem dieselben mit der Bildung und dem Vorhandensein des Ozons in der Atmosphäre stehen, für seine speciellen Zwecke von den dadurch bedingten Ungenauigkeiten absehen zu dürfen.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. CI, 321. Chem. Centr.-Bl. 1868, 314.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. CII, 193.
[4]) Compt. rend. 1867, July.
[5]) Bull. soc. chim. (2) XI, 210. Chem. Centr.-Bl. 1869, 272.
[6]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLXI, 232.

der Bildung des Ozons bei Wasserverdunstungen bediente, empfiehlt als beste Bereitungsweise: Befeuchten schwedischen Filtrirpapiers mit wässriger Thalliumoxydullösung von 10 Procent Thalliumoxydulgehalt, so dass 1 qcm ungefähr 1 mg Oxydul enthält. Die Lösung wird immer frisch bereitet durch Fällen von schwefelsaurem Thalliumoxydul mit Barytwasser. Von Gasen, die zu Täuschungen Veranlassung geben können, ist hauptsächlich nur der Schwefelwasserstoff zu nennen, doch wirkt das gebildete Schwefelthallium nicht bläuend auf Guajaktinctur. Um sich gegen eine solche Täuschung sicher zu stellen, kann man neben den Thalliumpapierstreifen noch solche mit einem Bleisalz befeuchtete exponiren, welch letztere nur durch Schwefelwasserstoff, nicht aber durch Ozon gebräunt werden. Trotz aller Vorsichtsmassregeln leidet aber die Methode der Bestimmung des atmosphärischen Ozons mittelst Thalliumoxydulpapiers an der relativ geringen Empfindlichkeit desselben, denn wenn es auch in frischbereitetem Zustande vielleicht ebenso oder noch empfindlicher als Jodkaliumstärkepapier ist, so nimmt doch diese Empfindlichkeit sehr ab in dem Maasse, als sich unter der Einwirkung der Luft kohlensaures Thalliumoxydul bildet. Zu diesem Missstande tritt nach den Untersuchungen Schöne's[1]) noch der weitere, dass das Thalliumoxydul auch durch Wasserstoffsuperoxyddämpfe gebräunt wird, und da die Anwesenheit der letzteren in der Luft jetzt festzustehen scheint, so muss auch die Bräunung des Thalliumoxydulpapiers immer durch Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bedingt sein.

Das untrüglichste und zugleich auch ein sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des atmosphärischen Ozons ist das Ozonpapier von Houzeau[2]), das aus Papierstreifen besteht, die auf der einen Hälfte mit neutraler Lakmuslösung, auf der anderen mit der gleichen Lakmuslösung, ausserdem aber noch mit ganz verdünnter Jodkaliumlösung getränkt sind. Wirkt ozonhaltige Luft auf dieses Papier ein, so wird auf der mit Jodkalium getränkten Hälfte neben Jod kaustisches Kali ausgeschieden, was sich durch Bläuung des daneben vorhandenen Lakmus zeigt. Die nicht mit Jodkalium getränkte Hälfte dient dazu, sich zu gleicher Zeit von der An- oder Abwesenheit der die Reaction beeinträchtigenden alkalischen oder sauren Stoffe, die manchmal in der Luft vorhanden sind, zu überzeugen.

Zur Bereitung des Ozonpapiers[3]) wird ein Streifen schwedischen Filtrirpapiers in eine weinrothe Lakmuslösung[1]), die pro Kubikcentimeter ca. 0,012 g bei 100° getrocknete Extractbestandtheile enthält, eingetaucht, wieder getrocknet und nun zum vierten Theil seiner Länge mit einer Lösung von neutraler und reiner Jodkaliumlösung imprägnirt. Letztere Flüssigkeit, durch Sättigen von mit Jod versetzter kohlensaurer Kalilösung mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Verjagen der überschüssigen Säure und des Jods bereitet, soll 1 Procent Jodkalium enthalten. Das getrocknete Papier muss vor Licht geschützt in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Noch durch 0,0002 bis 0,0003 mg Ozon werden diese Papiere schwach blau gefärbt und in einer Luft mit nur $^1/_{261000}$ ihres Gewichtes Ozon tritt sofortige Bläuung ein.

Dieses Jodkaliumlakmuspapier wird, bei Bestimmung des atmosphärischen Ozons nach Houzeau, vor Sonne und Regen geschützt unter einem hohlen Teller freischwebend aufgehängt. Der Teller ist in der Mitte durchlöchert, so dass gerade eine Schnur durchgezogen werden kann, an deren Ende eine Korkscheibe befestigt ist, die als Träger des Tellers dient. Das andere Ende der Schnur wird an irgend einem Gegenstand, einem Halter, des — am besten nördlich gelegenen — Ortes befestigt, an welchem die Ozonbestimmung ausgeführt werden soll. Der Papierstreifen wird mittelst einer Stecknadel an der Korkscheibe angeheftet, und zwar so, dass die mit Jodkalium getränkte Seite nach dem Boden zu sieht. Nach 12- bis 24-stündigem Exponiren wird die eingetretene Färbung beobachtet und notirt. Keinenfalls darf das Papier zur Verstärkung der Färbung in Wasser getaucht, auch unter keinen Umständen (also auch nicht, wenn es sich scheinbar gar nicht verändert hat) ein zweites Mal zur Bestimmung des Ozons verwendet werden.

Die Farbennuancen, die auf der mit Jodkalium imprägnirten Hälfte des Lakmuspapiers durch das Ozon der Luft hervorgerufen werden, theilt Houzeau ein in rosa, welches relative Abwesenheit des Ozons bedeutet, schwachblau, ungefähr 0,00025 mg Ozon entsprechend, und dunkelblau, durch grössere Mengen Ozon bedingt. Unter allen Umständen darf jedoch aus einer eingetretenen Bläuung auf Ozongehalt nur geschlossen werden, wenn sich auf der nur mit Lakmus getränkten Hälfte nicht auch eine Bläuung gezeigt

[1]) Annal. d. Chem. u. Ph. CXCIII, 58.
[2]) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 5.
[3]) Ibid. (4) XXVII, 20.

[1]) Man prüft auf die bleibend weinrothe Färbung der Lakmuslösung, die mittelst Schwefelsäure ganz schwach angesäuert worden ist, durch Verdunsten eines Tropfens auf einer Porzellanschale an freier Luft. So lange als der Tropfen sich dabei blau färbt, so lange muss noch mehr Säure zugesetzt werden.

hat.[1]) Auch hier kann selbstverständlich aus der Nuance der Bläuung auf den mehr oder weniger bedeutenden Ozongehalt der betreffenden Luft geschlossen werden, Houzeau macht jedoch hiervon bei seinen Bestimmungen keinen Gebrauch, vielmehr spricht er immer nur von einer bestimmten Anzahl von Ozontagen, die er innerhalb eines bestimmten Zeitraumes wahrnehmen konnte, d. h. also von der Anzahl von Tagen, an welchen er innerhalb eines grösseren Zeitraumes überhaupt eine deutliche Ozonreaction beobachtete, und so stellt er also fest, wie viel Ozontage vergleichsweise z. B. auf 30 Regentage, 30 sonnige Tage, 30 stürmische Tage, 30 Tage des Frühlings, des Sommers etc. kommen, auch inwieweit gewisse locale Verschiedenheiten von Einfluss sind.

Die Houzeau'sche Methode leidet, wie ersichtlich, nur an dem Uebelstand, dass beim Exponiren des Papiers auf die verschiedene Bewegung der Luft keine Rücksicht genommen ist, was, wie schon weiter oben auseinandergesetzt wurde (S. 43), zu grossen Ungenauigkeiten führen muss. Selbstverständlich aber kann auch bei Anwendung dieses Ozonpapiers jene Fehlerquelle unter Benützung des Aspirators mit der Ozonbüchse vermieden werden.

Fox[2]), der mittelst des Houzeau'schen Papiers sehr viele seiner ozonoskopischen Beobachtungen angestellt hat, wendet anstatt des auf der einen Seite mit Jodkalium getränkten Lakmuspapiers, wobei die Grenze, insbesondere bei Anwendung fliessenden Filtrirpapiers, nicht scharf genug hervortritt, immer zwei Streifen an, von welchen der eine mit Lakmus und Jodkalium, der andere mit Lakmus allein imprägnirt ist. Die Breite der Streifen beträgt $^3/_8$, die Länge $2^1/_4$ Zoll engl.; sie müssen in gutverkorkten Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt werden.

## Das Ozon als Bestandtheil der Atmosphäre.

1. Natürliche Ozonquellen. 2. Schwankungen des Ozongehalts mit den Jahreszeiten, bei Tag und Nacht, bei verschiedenem elektrischen Zustande der Luft und bei Gewittern, verschiedenem Luftdruck, bei Regen, Schnee etc., bei verschiedener Windstärke und Windrichtung, mit der Höhe über der Erdoberfläche, mit der topographischen Lage, an der See, in Wäldern, in Städten und auf dem Lande, in Wohnräumen und im Freien. Absolute Menge des Ozons in der atmosphärischen Luft.

Die Frage nach dem Gehalt der atmosphärischen Luft an Ozon hat die Chemiker, Meteorologen und Hygieniker schon seit Jahrzehnten beschäftigt: auf der einen Seite hielt man das Vorhandensein für erwiesen, oder suchte neue Beweise dafür beizubringen, auf der anderen bestritt man dasselbe. Bis in die heutigen Tage zieht sich diese Controverse hinein, indem es noch heute Chemiker giebt, die einen Ozongehalt der Luft leugnen. Abgesehen jedoch von den gleich nach der Entdeckung des Ozons durch Schönbein ausgeführten Versuchen, die allerdings nicht in jeder Richtung einer scharfen Kritik Stand halten, ist durch die neueren Versuche von Houzeau, von Andrews, von Fox, von Wolffhügel u. A. der Beweis für den Ozongehalt normaler frischer Luft für jeden Chemiker erbracht, der nicht aus Mangel an Kritik oder aus Gewohnheit noch der entgegengesetzten Ansicht huldigt.

1. Die Bildungsweisen des Ozons in der Atmosphäre. Nach den Thatsachen, die in dem Kapitel über die Bildungsweisen des Ozons im Allgemeinen mitgetheilt wurden, sind auch in der Natur eine Reihe von Bedingungen gegeben, die eine fortwährende Quelle für unser atmosphärisches Ozon bilden.

Gleich zu Anfang seiner Entdeckung des Ozons machte Schönbein[1]) darauf aufmerksam, dass der eigenthümliche meist mit „schwefelig" oder „phosphorig" bezeichnete Geruch, der in der Nähe von Orten zu bemerken ist, wo der Blitz eingeschlagen hatte, von Ozon herrühren müsse. Er hatte selbst Gelegenheit, sich nach einem Blitzschlage von der Identität des dabei auftretenden Geruches mit demjenigen des Ozons zu überzeugen. Auch von mehreren anderen Seiten ist diese Wahrnehmung bestätigt worden, und es darf deshalb als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass das Ozon unter der Wirkung des Blitzstrahls sich in gleicher Weise bildet, wie beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch die Luft, mit anderen Worten, dass die Blitze eine Quelle für das Ozon unserer Atmosphäre bilden.

Houzeau[2]), dem wir im Uebrigen auf diesem speciellen Gebiete sehr reiche Kenntnisse verdanken, ist allerdings anderer Meinung; er glaubt, dass die Blitzschläge mehr nur Veranlassung zur Entstehung von salpetriger Säure und Salpetersäure geben, und dass Ozon höchstens spurenweise durch dieselben gebildet wird. Er schliesst dies, wie er mittheilt, insbesondere aus der Wahrnehmung, dass auch im Kleinen beim Durchschlagen des Funkens durch atmosphärische Luft nur spurenweise Ozon entsteht, und er wird in seiner

[1]) Bei mehr als 4000 Beobachtungen, die Houzeau (Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 22) an freier Luft anstellte, hat sich der nur mit Lakmus imprägnirte Theil des Papiers nicht ein einziges Mal gebläut, woraus er schliesst, dass das kohlensaure Ammoniak in der atmosphärischen Luft sich nicht so häufig findet, wie gewöhnlich angenommen wird.

[2]) „Ozone and Antozone" by Fox, London 1873, 239.

[1]) „Ueber d. Erzeugung d. Ozons auf chem. Wege", Basel 1844, S. 21. Ferner: Ber. über d. Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel IV, 70.

[2]) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 60.

Ansicht durch Fremy und Becquerel bestärkt, welche gefunden haben, dass nur aus reinem Sauerstoff unter der Wirkung des elektrischen Funkens Ozon gebildet werde.[1]) Dieser Angabe stehen jedoch eine Reihe von Beobachtungen entgegen, die es zweifellos erscheinen lassen, dass auch der durch Luft hindurchtretende Funken Veranlassung zu Ozonbildung giebt; bediente man sich früher zur Darstellung des Ozons auf elektrischem Wege ja doch vielfach der Methode, solche Funken durch atmosphärische Luft hindurchtreten zu lassen; und Andrews und Tait haben durch ihre Versuche sogar das gegenseitige Mengenverhältniss des durch den Funken und durch stille Entladungen gebildeten Ozons durch eine Reihe von Versuchen festgestellt (S. 24). Wenn aber der elektrische Funken in diesem einen Fall, im Kleinen, Veranlassung zur Ozonbildung giebt, warum nicht auch in dem anderen. Wünschenswerth wäre es allerdings, dass bei Gelegenheit auch einmal in der Luft in nächster Nähe eines vom Blitz getroffenen Ortes das Ozon mittelst des Ozonpapiers von Houzeau (siehe oben S. 45) nachgewiesen würde.

Abgesehen von dieser allerdings noch nicht direct beobachteten Entstehungsweise steht es jedenfalls ausser allem Zweifel, dass in der atmosphärischen Luft die sogenannten stillen Entladungen wie bei den Versuchen im Kleinen der Bildung des Ozons besonders günstig sind. Alle neueren Apparate zur Darstellung des Ozons auf elektrischem Wege sind ja ihrer Construction nach auf diese Erfahrung basirt. Dass eine Wechselwirkung zwischen den mit Elektricität geladenen Wolken einerseits und dem Boden unserer Erde andererseits fortwährend stattfindet in der Weise, dass ein Uebertritt der gegensätzlich polarisirten Elektricitäten von der einen nach der anderen Seite erfolgt, ist eine von den Physikern und Meteorologen längst erkannte Thatsache; und da der Raum zwischen Boden und Wolken mit atmosphärischer Luft ausgefüllt ist, sind alle Bedingungen zur Bildung des Ozons gegeben. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht neben verschiedenen anderen, weiter unten zu besprechenden Thatsachen insbesondere die von Houzeau gemachte Wahrnehmung, dass während der Gewitter oder nach denselben die Luft ganz besonders ozonreich ist.

Eine weitere Quelle für das atmosphärische Ozon ist vorhanden in den verschiedenen Verdunstungsprocessen, die an der Oberfläche der Erde statthaben und auf die weiter oben (S. 25) ausführlicher aufmerksam gemacht worden ist. Insbesondere haben v. Gorup-Besanez sowie Bellucci gefunden, dass bei jeder intensiven Wasserverdunstung Ozon gebildet wird, und um so mehr von letzterem, je energischer der Verdunstungsprocess vor sich geht, und je mehr Salze in dem verdunstenden Wasser gelöst sind. So fanden dieselben die Luft ausnehmend stark ozonisirt in der Nähe von Wasserfällen, von Berieselungsvorkehrungen, Gradirwerken, auf und in der Nähe der See[1]) u. s. f. Dass auch diese Ozonbildung auf eine elektrische Einwirkung, auf die durch Reibung der verdampfenden Flüssigkeits- resp. Salztheilchen erzeugte Elektricität, zurückgeführt wird, ist schon weiter oben (S. 25) ausführlicher auseinandergesetzt, und ebenso wird die in bewegter Luft bemerkte Verstärkung des Ozongehaltes auf die gleiche Ursache, die Reibung der Lufttheilchen, zurückgeführt.[2])

Ob auch die Pflanzen in ihrem ausgeschiedenen Sauerstoff Ozon bilden, ist durch die neuesten Untersuchungen Bellucci's zum Mindesten sehr zweifelhaft geworden, wenngleich auch hier die Bedingungen für Ozonbildung — Freiwerden von Sauerstoff aus einer chemischen Verbindung — vorhanden zu sein scheinen.[3])

Dagegen wissen wir, dass fast bei allen langsamen und raschen Verbrennungsprocessen geringe Mengen von Ozon gebildet werden[4]), und haben wir deshalb auch darin eine Quelle für das Ozon unserer atmosphärischen Luft, eine Quelle, die in Anbetracht der vielen langsamen und raschen Verbrennungsprocesse, die sich auf der Erdoberfläche vollziehen, nicht unterschätzt werden darf.

Die Schwankungen des Ozongehalts der atmosphärischen Luft unter verschiedenen örtlichen, klimatischen und meteorologischen Verhältnissen. Wenn man sich die vielerlei Ungenauigkeiten vor Augen hält, die in den meisten ozonoskopischen Beobachtungen dadurch entstanden sind, dass man sich dabei des Jodkaliumstärkepapiers ohne besondere Vorsichtsmassregeln bediente, so muss man sich leider gestehen, dass trotz der fast unzähligen

[1]) Houzeau führt als Gewährsmann hierfür auch van Marum auf. Verf. hat sich jedoch im Original überzeugt („Beschreibung einer ungemein grossen Elektrisirmaschine etc." von van Marum. Deutsche Uebersetzung, Leipzig 1786, S. 28), dass van Marum nicht allein beim Durchschlagen des Funkens durch „dephlogistirte Luft" (Sauerstoff), sondern auch durch atmosphärische Luft eine Ozonisation erhielt.

[1]) Die Literaturangaben hierüber siehe S. 53.

[2]) Darüber, dass der höhere Ozongehalt in bewegter Luft nur ein scheinbarer ist, siehe S. 43 u. 52.

[3]) Das Ozon, welches Mantegazza (Jahresb. f. gesammt. Medic. 1870, I, 316) in der Umgebung von stark riechenden Pflanzen oder deren Essenzen (Kirschlorbeer, Lavendel, Münze, Wachholder, Fenchel, Bergamotte u. a.) findet (weshalb er an miasmenreichen Orten die Anpflanzung jener Pflanzen empfiehlt), muss wohl mehr auf eine dem oxydirten Terpentinöl ähnliche Wirkung (Seite 29) zurückgeführt und darf nicht als durch Pflanzen ausgeschiedener activer Sauerstoff betrachtet werden.

[4]) Die Literaturangaben hierüber siehe S. 28—30.

Bestimmungen noch nicht viele sichere Anhaltspunkte vorhanden sind, die einen Schluss auf die Ursachen des schwankenden Ozongehalts unserer Atmosphäre zulassen. Fox hat in seinem mehrfach citirten gründlichen Werk über das Ozon (S. 271 u. f.) die Fehlerquellen zusammengestellt, die auch dann noch vorhanden bleiben, wenn die Herstellung und die Aufstellung des Ozonpapiers völlig lege artis erfolgt sind. Sehr feuchte Luft z. B. veranlasst eine theilweise Verflüchtigung des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods, gleichgültig, ob dasselbe an Stärke gebunden ist oder nicht, während ozonhaltige Luft in zu trockenem Zustande auf das ebenfalls trockene Jodkaliumstärkepapier nicht oder nur wenig einwirkt. Daher die häufig irrigen Angaben, dass ganz feuchte und ganz trockene Luft nur wenig oder gar kein Ozon enthalte. Das Gleiche gilt bezüglich der Abhängigkeit des Ozongehalts von der Lufttemperatur: weil bei höherer Temperatur, insbesondere bei gleichzeitig grossem Feuchtigkeitsgehalt sich viel Jod verflüchtigen kann, hat man daraus oft fälschlich auf einen geringen Ozongehalt in warmer gegenüber kalter Luft geschlossen. Und nicht allein darf bei vergleichenden Versuchen das Ozonpapier nicht das eine Mal der bewegten, das andere Mal der ruhigen Luft ausgesetzt werden, weil im ersteren Falle grössere Quantitäten auf die gleiche Fläche des Papierstreifens zur Wirkung kommen, nein, auch wenn man mittelst Aspirators und Ozonbüchse dafür sorgt, dass jedesmal gleiche Volumen Luft über das Ozonpapier hinweggehen, kommt es auch auf die Geschwindigkeit an, mit welcher die Luft durch den betreffenden Apparat hindurchaspirirt wird. Fox[1]) hat nachgewiesen, dass farbloses Jodkaliumpapier sich stärker färbt, wenn ein bestimmtes Volumen Luft langsam, als wenn es rasch übergeleitet wird, was er darauf zurückführt, dass bei rascherem Durchgang das Ozon nicht völlig zur Wirkung kommen kann, also theilweise unzersetzt durch den Apparat passirt. Die hier angedeuteten Gesichtspunkte und die schon weiter oben (S. 42) besprochenen Fehlerquellen, bedingt durch die Anwesenheit noch anderer accessorischer Bestandtheile der Luft, die auf Jodkaliumstärkepapier einwirken u. a. m., mahnen zur Vorsicht bei Beurtheilung ozonometrischer oder ozonoskopischer Mittheilungen über das atmosphärische Ozon. Nur diejenigen Beobachtungen, bei welchen alle angeführten Vorsichtsmassregeln berücksichtigt sind, oder die wenigstens, wenn in freier Luft ohne Aspirator und Ozonbüchse ausgeführt, unter möglichst gleichmässigen Bedingungen der Bewegung, Temperatur und des Feuchtigkeitsgehalts der Luft gemacht wurden, können bei jener Beurtheilung von Werth sein. Zuverlässiger sind, wie schon oben ausführlich auseinandergesetzt ist, die Beobachtungen mit dem Ozonpapier von Houzeau, wenngleich auch bei Anwendung dieses Ozonoskopes die gleichen Fehler wie beim Jodkaliumstärkepapier entstehen für den Fall, dass beim Exponiren desselben nicht auf die Bewegung der Luft Rücksicht genommen ist.

Aus dem Gesagten erhellt, dass bei Beurtheilung der Schwankungen im Ozongehalt der atmosphärischen Luft, über welche in fast zahllosen Mittheilungen berichtet ist, unterschieden werden muss zwischen solchen, welche als directe Folge der thatsächlichen Differenzen in der Menge des atmosphärischen Ozons betrachtet werden dürfen, und solchen, die theilweise oder ganz nur durch ungenügende Methoden der Bestimmung veranlasst sind. Gewiss sind die meisten ozonoskopischen Beobachtungen der letzteren Kategorie zuzuzählen, was jedoch als ein Vorwurf gegen die betreffenden Beobachter nicht betrachtet werden darf, wenigstens nicht gegen Diejenigen, welche ihre Wahrnehmungen zu Zeiten machten, in welchen eine Fülle von Fehlerquellen, deren Kenntniss wir vor Allem erst Fox verdanken, noch unbekannt war. Es ist aber zu constatiren, dass die deutsche Ozonoskopie bezüglich ihrer Bemühungen, jene Fehlerquellen zu vermeiden, weit hinter derjenigen der Engländer zurücksteht, und dass bei uns noch viele ozonoskopische Beobachtungen in sehr roher Weise ausgeführt wurden zu einer Zeit, da man in England, auch in Frankreich, schon zu weit zuverlässigeren Beobachtungsmethoden übergegangen war.

Der Wechsel der Jahreszeiten bringt auch einen Wechsel im Ozongehalt der atmosphärischen Luft mit sich. Bei der Veränderung der Bedingungen, welchen das Ozon seine Entstehung verdankt: der Veränderung des elektrischen Zustandes unserer Atmosphäre und der Temperatur derselben, den veränderten Verdunstungs- und Vegetationsverhältnissen hat diese Thatsache natürlich nichts Auffälliges, und die Schwankungen würden vielleicht noch bedeutendere sein, wenn nicht andererseits die Ozonconsumption, wie wahrscheinlich, einen Regulator für die Ozonproduction abgeben würde.

Ausser Zweifel scheint es zu stehen, dass die Luft das Maximum ihres Ozongehaltes immer in den Frühjahrsmonaten aufweist, während das Minimum auf die Herbstmonate fällt. Darüber jedoch, ob Winters, ob Sommers der Ozongehalt ein grösserer ist, herrscht in

[1]) „Ozone and Antozone" b. Fox. London 1873, 289.

den Angaben wenig Uebereinstimmung; Bérigny[1]) findet mehr im Sommer, ebenso T. Böckel[2]) und Houzeau[3]); dagegen Ebermeyer[4]), v. Löseke[5]), Moffat[6]) u. A. mehr im Winter.[7]) Die Angaben von Houzeau verdienen jedenfalls ganz besondere Beachtung, denn sie sind mit Ozonpapier erhalten, welches nicht wie das Jodkaliumstärkepapier auch noch durch andere Bestandtheile der Luft verändert wird, und ausserdem erstrecken sich seine Untersuchungen auf einen so langen Zeitraum, dass Zufälligkeiten mehr als bei vielen anderen Bestimmungen ausgeglichen werden. Houzeau, der bei seinen Beobachtungen bekanntlich (siehe S. 46) nur immer die Tage bestimmt, an welchen innerhalb eines bestimmten Zeitraumes (Monat, Jahr etc.) deutliche Ozonreaction auftritt, fand als Mittel aus den 10 Jahren 1861—1870 in den Monaten:

| | Tage mit deutlichem Ozongehalt | |
|---|---|---|
| December | 3,6 | Summe im Winter = 12,6 Ozontage. |
| Januar | 3,6 | |
| Februar | 5,4 | |
| März | 11,7 | Summe im Frühjahr = 40,5 „ |
| April | 12,8 | |
| Mai | 16,0 | |
| Juni | 15,9 | Summe im Sommer = 37,4 „ |
| Juli | 12,2 | |
| August | 9,3 | |
| September | 8,1 | Summe im Herbst = 19,3 „ |
| October | 6,3 | |
| November | 4,9 | |

Noch weniger Uebereinstimmung zeigt sich in den Angaben über Maximum und Minimum im Ozongehalt der Luft in den einzelnen Monaten. Nach Bérigny ist der ozonreichste Monat der Mai, der ozonärmste der November, Houzeau findet in den 10 Maimonaten seiner zehnjährigen Untersuchungen bei Rouen (1861—1870) in Summa 160 Tage mit starker Ozonreaction, in den 10 Junimonaten 159, in den Monaten Januar und December nur je 36 Ozontage; nach ihm sind demnach Mai und Juni die ozonreichsten, Januar und December die ozonärmsten Monate des Jahres. Aus einer Zusammenstellung von Fox[8]) ergeben sich die sehr verschiedenartigen Resultate, welche bei Bestimmung der Maxima und Minima des Ozongehalts auf 17 verschiedenen Beobachtungsstationen als Mittel von vielen Bestimmungen erhalten worden sind:

| Station | Maximum | Minimum |
|---|---|---|
| Prag | Juli u. August | October |
| Wien | Februar | September |
| Kremsmünster | Februar | Juli |
| Banbridge, Irland | December | Juli u. August |
| Eccles b. Manchester | März u. April | November |
| Salzburg | Februar | Nov. u. Dec. |
| Versailles | Mai | November |
| Rouen | Mai u. Juni | Januar |
| Scotland | Mai | November |
| Königsberg | März | November |
| Toronto | März | April |
| Insel Islay | Februar u. Mai | October |
| Whitby | April | November |
| Shetland | Februar | November |
| Culloden | April | August |
| Insel Lewis | März | Juli |
| Faröer | Juli u. September | April. |

Also auch hier wieder, trotz sehr vieler Abweichungen, die meisten Maxima im Frühjahr, die meisten Minima im Herbst, insbesondere im November.

Auch über die Schwankungen des Ozongehalts der Luft bei Tag und bei Nacht, ja sogar zwischen den einzelnen Stunden des Tages und der Nacht sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Die meisten Beobachter, wie z. B. Gräger[1]), Prestel[2]), Scoutetten[1]), Poey[3]), Schieffer-decker[1]), Rogers[1]), Lowe[1]), Zittel[4]), Ascherson[5]) u. A. finden mehr Ozon in der Nachtluft, als in der des Tages, so dass in Anbetracht der fast zahllosen Bestimmungen der Satz, dass die Luft bei Tage ozonärmer ist als bei Nacht, im Allgemeinen als richtig wird gelten dürfen. Immerhin ist jedoch zu erwähnen, dass einzelne Beobachtungen, und unter diesen diejenigen von Houzeau[6]) in Rouen, zu dem entgegengesetzten Resultat geführt haben, sowie dass Kosmann[7]) gefunden hat, dass nur die Luft in Städten einen höheren Ozongehalt bei Nacht aufweise, dass dagegen die Landluft bei Tage ozonreicher sei. Die Bestimmung der Schwankungen des Ozongehalts zwischen den einzelnen Stunden des Tages und der

[1]) Compt. rend. LX, 904.
[2]) Annal. d. chim. phys. (4) VI, 235.
[3]) Ibid. (4) XXVII, 37.
[4]) „Einfluss der Wälder auf die Beschaffenheit der Luft“ von Ebermeyer, 1873, und Monit. scientif. (3) III, 891.
[5]) Arch. Pharm. 1874, 427.
[6]) „Ozone and Antozone“ b. Fox, London 1873, 57.
[7]) Prestel findet als Maximum („Die jährliche period. Aenderung des atmosph. Ozons und die ozonoskopische Windrose als Ergebniss von Beobachtungen zu Emden.“ Dresden 1865) für den Ozongehalt Tag- und Nachtgleiche.
[8]) „Ozone and Antozone“ b. Fox, London 1873, 58.

[1]) „Ozone and Antozone“ b. Fox, London 1873, 59—62.
[2]) „Die jährl. period. Aenderung des atmosph. Ozons etc.“, Dresden 1865. Siehe auch bei Fox S. 58.
[3]) Compt. rend. LVII, 344. Chem. Centr. 1864, 351.
[4]) München. Sitzungsber. 1874, I, 215.
[5]) „Naturforscher“ 1877, 274 u. München. Sitzungsber. 1877, I, 77.
[6]) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 42.
[7]) Compt. rend. LV, 731.

Nacht haben noch keine Resultate ergeben, die zu allgemeinen Schlüssen berechtigen.[1])

Inwieweit der Ozongehalt der Luft direct abhängig ist von dem elektrischen Zustand derselben, konnte bis jetzt, trotzdem die meisten Beobachter sich für eine je nach der Luftelektricität steigende resp. fallende Ozonmenge aussprechen[2]), noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Bedingungen für eine Ozonreaction compliciren sich dabei in einem solchen Grade, dass die bisherigen Beobachtungen zur Beantwortung dieser schwierigen Frage längst nicht ausreichen. Jahres- und Tageszeiten, Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt etc., Umstände, die mit dem elektrischen Zustand der Luft jedenfalls in Beziehung stehen, sind auch von directem oder indirectem Einfluss auf die ozonoskopischen Versuchsresultate, die vermittelst des Jodkaliumstärkepapiers erhalten werden. Nach Saussure z. B. geben die Nebel zu starker Elektricitätsbildung in der Luft Veranlassung und obgleich a priori zu vermuthen ist, dass dabei auch viel Ozon entsteht, wird man doch unter Umständen in stark nebliger Luft weniger Ozon finden, weil durch den grossen Feuchtigkeitsgehalt Jod verflüchtigt, die Bläuung des ozonoskopischen Papiers also verringert wird. Ist dagegen, wie z. B. Koemtz[3]) angiebt, in nebliger Luft nur wenig Elektricität vorhanden, so wird man unter Umständen gar kein Ozon finden, während in einer mittelfeuchten Luft von gleichem Ozongehalt noch deutliche Ozonreaction eintreten kann. Kurz, die Verhältnisse liegen hier so complicirt, dass erst durch weitere Ausbildung der Ozonoskopie, durch Beseitigung der die Reaction beeinträchtigenden störenden Einflüsse, wie Temperaturschwankungen, verschiedener Feuchtigkeitsgrad der Luft etc. sichere Anhaltspunkte für Beantwortung dieser Frage gefunden werden können.

Der Einfluss der Gewitter auf den Ozongehalt der Luft ist ebenfalls schon vielfacher Untersuchung unterzogen worden, doch auch hier muss wieder bezüglich der meisten dieser Untersuchungen constatirt werden, dass sie nicht unter Berücksichtigung aller der Vorsichtsmassregeln angestellt worden sind, die durch die complicirten Verhältnisse geboten erscheinen. Veränderte Bewegung in der Luft, veränderte Temperatur, veränderter Feuchtigkeitsgehalt vor, während und nach dem Gewitter sind Fehlerquellen, die sich gerade auch wieder beim Jodkaliumstärkepapier, das zu den meisten Bestimmungen benutzt wurde, in störender Weise geltend machen müssen, und es verdienen deshalb die mittelst Jodkaliumlakmuspapier ausgeführten Bestimmungen Houzeau's[1]) vorzugsweise Beachtung. Derselbe bemerkte, dass während mehrerer Gewitter eine bedeutende Zunahme des Ozongehaltes der Luft wahrzunehmen war und dass der hohe Ozongehalt auch einige Tage nach den Gewittern anhielt, den ersten Tag nachher sich sogar noch steigerte. Die gleiche Wahrnehmung machte Böhm zu Prag; unter 17 Gewittern waren 12 von einer Steigerung des Ozongehaltes begleitet. Bei Beobachtungen in Königsberg ergaben dagegen nur 2 von 6 Gewittern eine Verstärkung der Ozonreaction und auch dies immer erst den folgenden Tag. Weltzien[2]) dagegen nimmt überhaupt nur bei Gewittern einen Ozongehalt in der Luft an. Nach Beobachtungen von Relshuber, Moffat, Fox[3]) u. A. ist dagegen keine Steigerung der Ozonreaction durch Gewitter wahrzunehmen, zum Mindesten ist nach Relshuber die Ozonzunahme direct abhängig von der Menge des wässrigen Niederschlages, der das Gewitter begleitet, während nach Moffat sogar eine Abnahme im Ozongehalt zu bemerken ist für den Fall, dass sich während des Gewitters ein Steigen des Barometers zeigt. Nur bei sinkendem Barometerstand bemerkte er Ozonmengen, die dem Mittelgehalt nahe kamen.[4])

Ueberhaupt zeigt sich nach Moffat ganz allgemein bei steigendem Barometer, also sich vermehrendem Luftdruck, ein geringer, oft nicht mehr wahrzunehmender Ozongehalt, während das Umgekehrte bei sinkendem Barometer, also sich vermindernden Luftdruck, statthat. Auch Neumann[5]) findet um so mehr Ozon, je niederer das Barometer; ebenso Lowe, während Schiefferdecker und E. Böckel keinen Zusammenhang zwischen Luftdruck und Ozongehalt bemerken können.[6])

Regen, Schneefall, Hagelschlag und Nebel stehen nach den Angaben vieler Beobachter auch in Zusammenhang mit der Ozonmenge der Luft und bedingen nach den meisten Angaben eine Steigerung des Ozongehalts. Houzeau hat auch hierüber eingehende Untersuchungen angestellt. In den 10 Jahren von 1861—1870 kam er bei seinen ozonoskopischen Beobachtungen zu folgenden Resultaten:

---

[1]) Siehe „Ozone and Antozone" b. Fox, London 1873, 62 u. f., woselbst detaillirte Angaben.
[2]) Ibid. S. 66.
[3]) Nach Fox S. 69 aus Koemtz „Cours complet d. Météorologie".

[1]) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 57.
[2]) Annal. Chem. Pharm. CXXXVIII, 129.
[3]) „Ozone and Antozone" b. Fox, London 1873, 71.
[4]) Ibid. 71.
[5]) Poggend. Annal. CII, 614.
[6]) Siehe „Ozone and Antozone" b. Fox, 86.

| | Zahl der Regentage 1861—70 | Zahl der Regentage mit Ozongehalt | Auf 100 Regentage kommen also Ozontage |
|---|---|---|---|
| Frühjahr | 309 | 156 | 50 |
| Sommer | 285 | 156 | 55 |
| Herbst | 302 | 92 | 30 |
| Winter | 308 | 60 | 19 |
| | | Im Mittel pr. Jahr: | 38. |

| | Zahl der Tage mit schönem Wetter | Zahl der schönen Tage mit Ozongehalt | Auf 100 schöne Tage kommen also Ozontage |
|---|---|---|---|
| Frühjahr | 567 | 236 | 42 |
| Sommer | 558 | 215 | 38 |
| Herbst | 486 | 91 | 19 |
| Winter | 486 | 66 | 13 |
| | | Im Mittel pr. Jahr: | 28. |

Es ergiebt sich daraus, dass bei Regen der Ozongehalt der Luft ein höherer ist, als bei schönem Wetter.[1]) Schönbein[2]) ist bezüglich des Schneefalls zu dem gleichen Resultat gelangt und führt den erhöhten Ozongehalt dabei auf die durch die Schneeflocken bedingte Reibung zurück; auch Wolf, Schiefferdecker, Relshuber u. A. bestätigen, dass Regen und Schneefall einen erhöhten Ozongehalt in der Atmosphäre zur Folge haben.[3]) Insbesondere Schiefferdecker hat eingehende Versuche darüber angestellt und bei seinen vom 1. Juni 1852 bis 31. Mai 1853 angestellten Versuchen gefunden, dass das Jodkaliumstärkepapier mit 20theiliger Scala im Mittel zeigte für

Schöne Tage . . . 6,9°,
Regentage . . . . 8,9°,
Tage mit Schneefall . 10,1°.

Auch Wolf und Relshuber bestätigen den ganz besonders hohen Ozongehalt bei Schneefall und soll speciell der Ozongehalt der Schneeflocken oftmals so bedeutend sein, dass jede einzelne auf Schönbein'schem Ozonpapier die Bildung eines blauen Flecks bewirkt.

Scoutetten[4]) fand bei Nebeln in sehr feuchter Luft einen geringen oder gar keinen Ozongehalt, dagegen Verstärkung der Ozonreaction beim Verschwinden derselben. Zum umgekehrten Resultat kam er bei Nebeln in verhältnissmässig trockner Luft. Wie bei Gewittern, so ist nach Moffat auch in nebliger Luft der Ozongehalt abhängig vom Luftdruck und von der Windrichtung.

Nach Ascherson's Beobachtungen in der Lybischen Wüste ist der Ozongehalt nach thaureichen Nächten besonders gross [1]).

Da sich aus den mitgetheilten Beobachtungsresultaten im Allgemeinen ergiebt, dass alle Niederschläge eine Erhöhung des Ozongehalts in unserer Atmosphäre zur Folge haben, ist es wohl am Platze, die Frage aufzuwerfen, ob diese Erhöhung direct oder nur indirect durch jene Niederschläge bedingt ist. Erinnert man sich der Untersuchungen Tyndall's über die in jeder freien Luft in Form von feinen Staubtheilchen anorganischer und organischer Natur enthaltene „schwebende Materie", bedenkt man ferner, dass diese schwebende Materie mit Regen, Schnee, Thau etc. niedergeschlagen, aus der Luft also gleichsam ausgewaschen wird, so ist sicherlich die Möglichkeit, dass die beobachtete Ozonvermehrung nur dadurch veranlasst ist, dass durch die atmosphärischen Niederschläge jene das Ozon zerstörenden Stoffe aus der Luft entfernt worden sind, nicht bloss nicht ausgeschlossen, vielmehr zur Wahrscheinlichkeit erhoben. Schon Fox[2]) und Wolffhügel[3]) machen, und mit vollem Recht, hierauf aufmerksam. Wenn wir die Ozonschwankungen zurückführen auf Schwankungen in der Production und Consumption des Gases, so muss unbedingt, sobald durch meteorologische Veränderungen in unserer Atmosphäre die Consumption vermindert wird — und dies ist eben bei atmosphärischen Niederschlägen im Allgemeinen der Fall — bei gleichbleibender Production sofort eine Vermehrung des Ozongehalts eintreten. Ob aber diese Vermehrung gleichzeitig auch eine Folge ist einer verstärkten Production, darüber wissen wir noch nichts Bestimmtes. Wolffhügel ist geneigt, die ganze Zunahme des Ozons nur auf Rechnung der Luftreinigung zu setzen; ich kann mich seiner Ansicht aus folgenden Gründen nicht anschliessen. Schon a priori ist bei der elektrischen Spannung zwischen Wolken und Erdoberfläche zur Zeit von Gewittern anzunehmen, dass durch die vor sich gehenden dunklen Entladungen in der zwischenliegenden Luftschicht eine verstärkte Ozonbildung eintritt. Dazu kommt, dass auch bei Gewittern, die nicht von atmosphärischen Niederschlägen begleitet sind, oftmals eine Erhöhung des Ozongehalts wahrzunehmen ist. Wenn dies nicht bei allen trockenen Gewittern zu bemerken ist, so kann es daran liegen, dass in solchen Fällen der durch gleichzeitigen heftigen Wind aufgewirbelte Staub das Ozon theilweise zerstört hat. Auch die von allen Seiten bestätigte Thatsache, dass Schneefall

[1]) Annal. d. chim. phys. (4), XXVII, 5.
[2]) „Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel" IV, 786.
[3]) „Ozone and Antozone" b. Fox, S. 72 u. 73.
[4]) Ibid. S. 73.

[1]) München. Sitzungsber. 1877, I, 77.
[2]) „Ozone and Antozone" b. Fox, S. 74.
[3]) Zeitschr. f. Biologie XI, 408.

noch mehr als Regen zur Vermehrung des Ozons in der Luft beiträgt, scheint mir dafür zu sprechen, dass nicht allein die Luftreinigung jene Vermehrung bedingt, da doch anzunehmen ist, dass im einen wie im anderen Fall, d. h. bei Schneefall wie bei Regen, die bewirkte Auswaschung der Luft die gleiche bleibt.

Ueber den Einfluss der Windstärke und der Windrichtung auf den Ozongehalt der Luft sind ebenfalls sehr viele Untersuchungen angestellt worden, von welchen aber auch wieder die grösste Zahl wegen Nichtberücksichtigung der störenden Nebenumstände nur zu unbrauchbaren Resultaten geführt hat. Es mag ja a priori etwas Wahrscheinliches haben, dass in Folge stärkeren Wechsels zwischen oberen und unteren Luftschichten zur Zeit von Stürmen der Ozongehalt der gerade über der Erdoberfläche befindlichen Luftschicht ein grösserer wird; wenn aber die meisten Beobachtungen starken Ozongehalt bei heftigem Wind ergeben haben, so liegt dies sicherlich theilweise auch daran, dass bei rascher Luftbewegung in der gleichen Zeit ein viel grösseres Luftquantum mit dem Ozonpapier in Berührung kam als bei Windstille.

Fox[1]) führt ein sehr einfaches Experiment an, durch welches man sich von der Berechtigung dieses Bedenkens überzeugen kann. Man befestige, so sagt er, beim Spazierengehen auf dem Hut zwei Ozonpapiere, das eine vorn, das andere hinten. Ist auch nur wenig Ozon in der Luft, so wird nach der Rückkehr das Papier, welches sich vorn auf dem Hut befand, viel dunkler gefärbt sein, als das hinten befindliche; einfach nur, weil das erstere mehr mit immer wieder erneuter Luft in Berührung kam, als das letztere. Mit Recht macht Fox deshalb auch darauf aufmerksam, dass die ozonoskopischen Beobachtungen bisher mehr nur den Anzeigen eines Anemometers als denjenigen eines Ozonometers entsprechen.

Als massgebend bei Beantwortung der Frage nach dem Einfluss der Windstärke auf den Ozongehalt können deshalb nur solche Beobachtungen betrachtet werden, die mit Hülfe der früher beschriebenen Aspiratoren und Ozonbüchsen (S. 43) oder unter Anwendung anderer entsprechender Vorsichtsmassregeln gemacht worden sind. An solchen Beobachtungen fehlt es aber zur Zeit noch und muss die Frage deshalb noch als eine offene betrachtet werden.

Das Gleiche gilt bezüglich des Einflusses der Windrichtung auf den Ozongehalt der Luft. Fast unzählige Beobachtungen sind darüber gemacht; je nach der zufälligen Stärke des Luftstroms musste man aber, das liegt auf der Hand, zu völlig abweichenden Resultaten gelangen; denn haben z. B. Nordwind und Südwind in Wirklichkeit den gleichen Ozongehalt, die Geschwindigkeit des ersteren beträgt aber bei der Beobachtung zufällig das Doppelte von der des letzteren, so wird die ozonometrische Bestimmung für Nordwind den doppelten Ozongehalt wie für Südwind ergeben. Die jahrelange Nichtberücksichtigung der Windstärke ist wohl auch die Hauptursache, weshalb in den Angaben über den Maximalgehalt an Ozon kaum eine Richtung der Windrose nicht ihren Vertreter gefunden hat. Dazu kommt noch, dass der Ozongehalt der bewegten Luft durch gewisse örtliche Einflüsse ganz wesentlich bedingt ist. Man hat zur Evidenz nachgewiesen, dass, wenn die ozonoskopische Beobachtung gemacht wurde, nachdem der Wind über Städte, über Sümpfe etc. weggezogen war, sehr oft nur ganz wenig oder gar kein Ozon mehr nachzuweisen war, während die Luft meist starken Ozongehalt zeigt, wenn sie durch den Wind von der See her oder über Wälder nach dem Ort der Untersuchung geweht wurde. Im ersteren Falle haben wir eine Verminderung des Ozongehalts durch Vermengung der Luft mit Emanationen, die das Ozon zerstören, vor uns, während im letzteren eine Bereicherung durch verdunstendes Seewasser oder durch die Wirkung der Wälder anzunehmen ist.

Aus einer vergleichenden Zusammenstellung der auf 28 Stationen gemachten sehr zahlreichen Beobachtungen zieht Fox[1]) den Schluss, dass an den meisten Orten die stärkste Ozonreaction dann zu bemerken ist, wenn West- und Südwestwind herrscht, die schwächste bei Nord- und Südostwind. Houzeau[2]) hat dagegen gefunden, dass bei Rouen die meisten Tage mit deutlichem Ozongehalt zu bemerken waren bei Süd- und Südostwind, dann bei Nordost- und Nordwind, die wenigsten bei Westwind. Bérigny[3]) fand während 9jähriger Beobachtungen in Versailles, dass die Winde von West, Südwest, Süd und Nordwest die stärkste Reaction geben und führt dies darauf zurück, dass durch diese Windrichtungen die Luft von den Seeseiten — Atlantischer Ocean, Busen von Biscaya, Mittelländisches Meer — hergeführt wurde, lässt also die verstärkte Ozonreaction auch nur von localen Einflüssen abhängen. Auch Schiefferdecker u. A. halten die Windrichtung an sich für bedeutungslos hinsichtlich des Ozongehalts. Jedenfalls ist auch diese Frage noch längst nicht als abgeschlossen zu betrachten, und wird der

[1]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 191.

[1]) Ibid. 77 u. 78.
[2]) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 47.
[3]) Compt. rend. LX, 903.

Abschluss in Anbetracht der complicirten Verhältnisse gewiss auch noch lange auf sich warten lassen.

In wie hohem Grade gewisse locale Einflüsse auf den Ozongehalt der Luft sich bemerkbar machen, zeigt eine Reihe von Beobachtungen, welche in verschiedenen Höhen über der Erde, in einer Anzahl von Städten und Ortschaften oder in deren Umgebung, in der Nähe der See, bewaldeter Districte etc. gemacht worden sind. Es ergiebt sich daraus im Allgemeinen, dass an und in der Nähe von Orten, an welchen Ozon producirt wird, die Atmosphäre einen höheren, in der Umgebung solcher, an welchen eine Consumption stattfindet, einen geringeren Gehalt an Ozon zeigt.

Die Höhe der Luftschicht über der Erdoberfläche bedingt eine Veränderung im Ozongehalt; je höher der Punkt, je entfernter also von thierischem Leben und dessen Emanationen, desto ozonreicher die Luft. Scoutetten untersuchte die Luft in verschiedenen Höhen auf der Kathedrale von Metz und fand unter Anwendung von Jodkaliumstärkepapier die folgenden Ozongrade:

| | 23. März | 14. April |
|---|---|---|
| Bei 20 m Höhe | 1 | 2 |
| „ 40 m „ | 2 | 3 |
| „ 60 m „ | 5 | 8 |
| „ 80 m „ | 5 | 6 |
| „ 100 m „ | 6 | 10 |

Decharmes kam bei seinen Versuchen auf der Kathedrale von Amiens zu ähnlichen, ja entsprechend der Höhe noch regelmässiger steigenden Zahlen, und Untersuchungen von Lowe, sowie Beobachtungen, die auf den Alpen bis in eine Höhe von 8000 Fuss verfolgt wurden, ergaben das gleiche Resultat.[1]) Da ausserdem Versuche von Poey,[2]) die jedoch mehr in Rücksicht auf die durch locale Einflüsse bedingten Schwankungen ausgeführt sind, auch in Havana eine solche Zunahme ergeben haben, muss der oben ausgesprochene Satz des mit der Höhe steigenden Ozongehalts als richtig angenommen werden.

Dass jedoch nicht in allen Luftschichten gleicher Höhe auch gleicher Ozongehalt vorhanden ist, beweisen die Beobachtungen Glaisher's.[3]) Derselbe fand bei 85 Fuss an der Seeküste 2,2°, bei gleicher Höhe im Binnenlande nur 0,6°, und selbst 170 Fuss ergaben hier erst 1,3°, 255 Fuss 3,8° der Ozonscala. Auch Bergeshöhen zeigen grösseren Ozongehalt als gleiche Höhen in Thälern.

[1]) Siehe detaillirte Angaben bei Fox „Ozone and Antozone" S. 102.
[2]) Compt. rend. LVII, 344. Chem. Centr. 1864, 351.
[3]) „Ozone and Antozone" b. Fox, S. 102.

Die topographische Lage eines Ortes bedingt ohne Zweifel eine Aenderung im Ozongehalt der Luft. Kleinere Inseln z. B., die ja von allen Seiten von der so ozonreichen Seeluft umgeben sind, zeigen in ihrer Atmosphäre immer einen ausnehmend hohen Ozongehalt, wie Untersuchungen[1]) auf Islay, Guernsey, Jersey, Faröer, auch auf Texel[2]) ergeben haben. Das Gleiche gilt selbstverständlich auch von solchen Orten, die in der Nachbarschaft der Küste gelegen sind. In England sind gerade hierüber eine grosse Zahl von Untersuchungen ausgeführt worden, aus welchen sich ausserdem mit Bestimmtheit ergiebt, dass die Luft von Küstenstrichen immer viel ozonreicher ist, wenn der Wind von der See als vom Lande her weht. Fox[3]) insbesondere bestätigt die schon vor ihm gemachten dahin gehenden Wahrnehmungen von Chimmo, Jansen, Mitchell, Fitzroy u. A. durch seine Beobachtungen zu Scarborough. Auf die gleiche Ursache, welche den erhöhten Ozongehalt der Seeluft bedingt — die Verdunstung des Wassers — muss auch die Wahrnehmung zurückgeführt werden, dass Ozonpapiere in der Luft über Binnenseen und Flüssen[4]), in der Nähe von Gradirwerken[5]) und von Wasserfällen[6]) viel intensiver als durch gewöhnliche Luft gefärbt werden.

Die Nähe der Wälder hat ebenfalls einen erhöhten Ozongehalt der Luft im Gefolge, wie die Untersuchungen von Ebermayer[7]) dargethan haben. Nach seinen Mittheilungen ergeben sich aus ozonoskopischen Beobachtungen, welche während circa dreier Jahre auf sechs verschiedenen bayrischen Forststationen angestellt worden sind, als mittlere Ozongrade:

| | |
|---|---|
| Im Frühjahr . . . | 8,07, |
| „ Sommer . . . . | 7,65, |
| „ Herbst . . . . | 8,07, |
| „ Winter . . . . | 8,31, |
| Jahresmittel: | 8,02. |

Vergleichende Bestimmungen mit dem nämlichen Papier ergaben in Leipzig als Jahresmittel 4,50, in Zwickau 2,95, in Greiz 1,80. Nur das von Wald umgebene Aschaffenburg zeigt den verhältnissmässig hohen Grad von 6,51. Nach den weiter oben gegebenen Darlegungen (S. 28) ist es nicht wahrscheinlich, dass der erhöhte Ozongehalt der Luft in Wäldern

[1]) „Ozone and Antozone" b. Fox, S. 100.
[2]) Huizinga: Journ. f. prakt. Chem. CII, 201.
[3]) „Ozone and Antozone" b. Fox, S. 100 u. 108.
[4]) Ibid. S. 108.
[5]) v. Gorup-Besanez: Annal. d. Chem. u. Pharm. CLXI, 232.
[6]) Bellucci: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 905.
[7]) Ueber den Einfluss d. Wälder auf d. Beschaffenheit d. Luft. Ebermeyer 1873 und Monit. scientif. (3) III, 895.

eine Folge der Bildung ozonisirten Sauerstoffs durch die Pflanzen ist. Ebermayer führt denselben auf die Feuchtigkeit der Waldluft zurück. Mit dieser Annahme stimmt aber nicht der hohe Ozongehalt im Winter, in welcher Jahreszeit Feuchtigkeit und Verdunstung sicherlich geringer sind, als beispielsweise im Herbst, der trotzdem einen geringeren Ozongehalt aufweist. Sollte hier nicht noch ein anderer Umstand in Betracht kommen? Ebermayer giebt an, dass die Luft im Innern der Wälder weniger ozonreich ist als über den Gipfeln der Bäume, dass der Ozongehalt wächst mit der Höhe über dem Boden. Diese Thatsache erklärt sich meiner Ansicht nach am besten durch die Annahme, dass Aeste, Zweige und Blätter resp. Nadeln der Bäume ein dachartiges Filter über dem Boden bilden, welches das Ausströmen und Austreten organischer Emanationen und losgerissener schwebender Materie in die äussere Luft verhindert. Erinnert man sich dabei, dass die Luft nach den Untersuchungen Glaisher's (S. 53) in einer Höhe von 170 Fuss mehr als den doppelt so grossen Ozongehalt zeigt als bei 85 Fuss Höhe, und dass diese Unterschiede grossentheils nur bedingt sind durch die grössere Ozonconsumption in den unteren Luftschichten in Folge ihres Gehalts an organischen Ausdünstungen und von der Erdoberfläche fortgerissener schwebender Materie, so ist es sehr wohl denkbar, dass durch das reinigende Filter eines Waldes, die an anderen Orten eintretende Ozonconsumption sehr herabgemindert werden kann. Demgemäss sehe ich die ozonisirende Wirkung des Waldes als nicht oder doch nur zum sehr geringen Theile auf einer wirklichen Production, vielmehr wesentlich als auf einer Verminderung der Consumption an Ozon beruhend an.[1])

An bewohnten Orten, insbesondere in Städten, ist der Ozongehalt der Luft immer geringer als auf dem Lande: dieser Satz schien sich schon aus den früheren, wenig genauen Beobachtungen zu ergeben, er hat sich aber auch bei den exacteren Bestimmungen nach neuerer Methode von Houzeau, Fox, Wolffhügel u. A. als vollkommen richtig erwiesen. Die Beobachtungen Houzeau's sind auch hier wieder von besonderem Werth, weil sie mit einem Papier angestellt sind, welches nur Ozon anzeigt, während das Jodkaliumstärkepapier, dessen sich fast alle übrigen Beobachter bedienen, auch durch salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd in gleicher Weise wie durch Ozon verändert wird, so dass bei letzterem Ozonoskop immer nur die Gesammtwirkung aller dieser Stoffe, der sogenannten „Luftreiniger", zur Erscheinung kommt.

Die Untersuchungen Houzeau's[1]), welche zu gleicher Zeit und unter möglichst gleichen Bedingungen in Paris, Rouen und auf dem Lande (bei Rouen) angestellt wurden, ergaben:

| | Januar 1862 Ozontage | März 1863 Ozontage |
|---|---|---|
| Paris | 0 | 0 |
| Rouen | 3 | 17 |
| Land | 12 | 30 |

Shapter[2]) findet Aehnliches für die Stadt Exeter, Haviland[3]) für Bridgewater. Beide constatiren, dass der Ozongehalt mit Entfernung von der Stadt zunimmt. So zeigte beispielsweise die Luft in Bridgewater den Ozongrad 0, $^3/_4$ Meilen davon 4,2, $3^1/_4$ Meilen 6,1. Auch Faraday bestätigt diese Wahrnehmungen für Brighton, Angus Smith für Manchester, während Tripe und Evans für London, Boehm für Prag, Rogers für Boston nachweisen, dass immer eine starke Desozonisation der Luft eintritt, wenn letztere über die Stadt vorher hinweggeht. Je volkreicher überhaupt die Stadt, je enger die Strassen und je geringer der Luftwechsel, je mehr Schmutz auf den Strassen und je mehr Unreinigkeiten in der Luft, durch Ausdünstungen, starke industrielle Thätigkeit in Fabriken, durch Rauch etc. bedingt, desto geringer der Ozongehalt, denn um so grösser ist eben der Verbrauch an Ozon. Die Richtigkeit dieses Satzes ist durch unzählbare Bestimmungen, die in Wien, Prag und einer grossen Zahl österreichischer Städte, in Königsberg, Strassburg, Emden, Leipzig etc., in Paris, Lyon, Rouen, Amiens, zu London, Manchester, Glasgow, Birmingham, Greenock und vielen anderen französischen und englischen Städten, zu Washington etc. zur Ausführung gekommen sind[4]), festgestellt.

Dass es nicht zwei Orte auf der Erde giebt, an welchen trotz Anstellung methodisch absolut übereinstimmender ozonoskopischer Beobachtungen ganz gleiche Resultate bezüglich der in der Luft enthaltenen Ozon-

[1]) Die filtrirende und desinficirende Wirkung des Waldes gegenüber in der Luft schwebenden Infectionsstoffen ist schon vor Jahren von Rigaud de l'Isle (Bibl. univ. XIII) und Becquerel (Compt. rend. XXXVI, 12) hervorgehoben worden.

Die Beobachtungen Bérigny's („Ozone and Antozone" by Fox, 100), wonach die Waldluft im Mai den grössten, im November den geringsten Ozongehalt zeigte, und Fautrat's (Compt. rend. LXXXIII, 752), der sogar eine Verminderung des Ozongehalts in den Wäldern wahrzunehmen glaubte, seien hier nur erwähnt; sie haben bis jetzt keine Bestätigung gefunden und widersprechen den ausführlichen und gründlichen Untersuchungen Ebermayer's.

[1]) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 27.

[2]) Aus „Climate of Devon" bei Fox, S. 94.

[3]) Aus „Climate, Weather and Disease" bei Fox, S. 94.

[4]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 94—101. Nur Berlin soll, was noch der Bestätigung bedarf, nach Lichtenstein („Wesen u. Aufg. d. Ges.-Pflege" II, 8) normalen Ozongehalt zeigen.

menge gefunden werden, kann jetzt nicht mehr auffallen, denn es giebt nicht zwei Orte, an welchen die zahlreichen Bedingungen der Production und Consumption des Ozons völlig gleiche sind.

Die Verschiedenheit des Ozongehaltes der Luft erstreckt sich jedoch nicht blos auf einzelne Gegenden, Städte und Ortschaften, sie geht noch weiter: so wie jeder Stadttheil, jede Strasse, jedes Haus seine besonderen Bedingungen für die Existenz des Ozons besitzt, so zeigt auch die Luft diesen Bedingungen entsprechende Verschiedenheiten im Ozongehalt. Böhm[1]) hat dahingehende Versuche in Prag ausgeführt, und seine Beobachtungen, vom 23. December 1857 bis 28. Februar 1858, Tag und Nacht durchgeführt, ergaben im Mittel:

| Hradschin Observatorium | | St. Katharina | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nachts | Tags | Nachts | Tags | Nachts | Tags |
| 2,22 | 0,96 | 1,55 | 0,88 | 3,95 | 3,74 |

In den Jahren 1866 und 1867 wurden entsprechende Versuche in Paris[2]) zur Durchführung gebracht, und sind die dabei erhaltenen Resultate nicht blos von Interesse, weil sie die Unterschiede im Ozongehalt einzelner Stadttheile deutlich machen, sondern auch wegen der bedeutenden Veränderungen im Ozongehalt, die sich in Folge ganz localer Einflüsse zeigen. Hier die Resultate:

| Stationen | Mittel aus täglichen Beobachtungen 1866 u. 1867 |
|---|---|
| Passy (in der Nähe harzreicher Bäume) | 6,39 |
| Monceau | 4,04 |
| Montmartre | 4,48 |
| La Villette (Raum an einem Seine-Quai) | 0,96 |
| Charonne | 4,34 |
| Ménilmontant (bei einer Fettwaarenfabrik) | 1,16 |
| Boul. d. Picpus | 4,49 |
| La Boule-Rouge | 2,45 |
| Fontaine-Molière (über einem öffentl. Pissoir) | 0,38 |
| Ecole d. Médecine (Hospitalraum) | 0,80 |
| Rue Racine (in der Nähe eines Reservoirs) | 1,69 |
| Panthéon | 2,83 |
| Saint-Victor | 4,98 |
| Boul. d'Italie | 3,08 |
| Vaugirard | 0,89 |
| Réservoir de Vaugirard (auf einem Damm des Reservoirs) | 8,37 |
| La Chapelle (Raum b. d. artesischen Brunnen) | 3,08 |
| Butte-aux-Cailles | 4,79 |

Auch aus Königsberg liegen Beobachtungen über den Ozongehalt in verschiedenen Stadttheilen mit gleichen Resultaten vor, und für Washington constatirte Wetherill, dass sich Nachts auf öffentlichen Plätzen starke Ozonreaction zeige, gar nicht dagegen in den Strassen.

Fast sämmtliche Beobachtungen haben zu dem bemerkenswerthen Ergebniss geführt, dass in bewohnten Räumen wenig, meist aber gar kein Ozon nachzuweisen ist: Heaton[1]), Burder[1]), Houzeau[2]), Fox[1]), Wolffhügel[3]) u. A. haben sich durch zahlreiche Versuche von der Richtigkeit dieses Satzes überzeugt. Insbesondere auch in Krankenhäusern wurde von Bérigny[1]), Scoutetten[1]) und E. Böckel[1]) die völlige Abwesenheit oder doch wenigstens die Anwesenheit nur minimaler Mengen Ozon constatirt, so dass man vielfach der Ansicht war, das Ozon werde durch die Exhalationen und Excrete der Kranken verbraucht und zerstört.[4])

Wolffhügel, der sich in einer sehr ergebnissreichen Untersuchung[5]) mit der Frage nach den Ursachen des geringen Ozongehalts in Wohnräumen befasste, kam zu dem Schluss, „dass es die Verunreinigungen unserer Wohnräume und deren Luftwege sind, welche das Ozon der Luft sofort für sich in Anspruch nehmen". Er ging von der Wahrnehmung aus, dass in geschlossenen Räumen nur an solchen Tagen Ozonreaction eintrat, an welchen durch heftige Bewegung der Luft oder grosse Temperaturdifferenz der freiwillige Luftwechsel gesteigert und ausserdem der Ozongehalt der Luft ein bedeutender war, und so kam er zu dem Schluss, dass das Eintreten einer Ozonreaction in Wohnräumen mindestens theilweise von der Grösse des Luftwechsels bedingt ist. Da er aber andererseits bemerkte, dass man selbst mit dem vierfachen Quantum Luft eines sehr gut gelüfteten Zimmers nicht die gleich starke Ozonreaction erhielt wie mit der Luft im Freien, suchte er nach weiteren Ursachen für das so eigenthümlich rasche Verschwinden der Ozonreaction der in die Wohnräume beim Ventiliren eindringenden Luft. Er dachte an Zerstörung des Ozons durch Reibung an Wandungen, Ventilationsröhren etc. in Erinnerung der Beobachtungen von Palmieri und von Houzeau (S. 36), nach welchen das Ozon verschwindet, wenn ozonisirter Sauerstoff durch eine lange Glasröhre hindurchgeleitet wird. Er constatirte aber bei dieser Gelegenheit, dass die Zerstörung des Ozons im Palmieri'schen Versuch nicht durch Reibung erfolgte, vielmehr, wie schon früher bemerkt, durch die an den Innenwandungen der Glasröhren aus der durchziehenden Luft abgelagerte

[1]) „Ozon and Antozone" b. Fox, 104.
[2]) Bull. d. Statistique Municipale Februar 1868.

[1]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 107.
[2]) Compt. rend. XLVI, 89.
[3]) Zeitschr. f. Biologie XI, 422.
[4]) Die Behauptung Lichtenstein's (Med. Centr.-Ztg. XXXI, 258), dass durch Hautausdünstung, Lungenthätigkeit des Menschen Ozon erzeugt werde, bedarf sehr der Bestätigung.
[5]) Zeitschr. f. Biologie XI, 408.

schwebende Materie, so dass, wenn das Durchleiten ozonisirter Luft durch eine solche Röhre genügend lange, d. h. bis zur Zerstörung der abgelagerten schwebenden Materie fortgesetzt wurde, fernerhin auch das Ozon unzersetzt durch die Röhre hindurchging. Nachdem auf diese Weise die Reibung als erklärende Ursache des Ozonverlustes beseitigt war, suchte er in den Wegen der freiwilligen und künstlichen Ventilation nach Stoffen, welche die Zerstörung des Ozons möglicherweise herbeiführen konnten, und kam zu der Frage, ob vielleicht die Baumaterialien, welche bei der freiwilligen Ventilation von der Luft bekanntlich durchzogen werden, die ozonzerstörende Wirkung ausüben?

Aus den Untersuchungen, die Wolffhügel[1]) unter diesem Gesichtspunkt mit dem Mörtel ausführte, ergaben sich sehr beachtenswerthe Resultate. Er aspirirte ozonhaltige Luft durch die von ihm construirte, schon oben (S. 43) beschriebene, Ozonbüchse, in welcher vor dem Ozonpapier Pfropfen verschieden präparirten Mörtels eingeschaltet waren, und fand, dass beim Passiren von Luft durch wenig permeable Mörtelsorten die Ozonreaction oft theilweise oder ganz zum Verschwinden kam. Durch Versuche mit den einzelnen im Mörtel enthaltenen Stoffen: Sand, kohlensaurem Kalk, Kalkhydrat, Wasser, ergab sich, dass nur das Kalkhydrat unter gewissen Bedingungen desozonisirend auf die Luft zu wirken im Stande ist. Ob nun aber hierbei das Kalkhydrat durch Abgabe oder Aufnahme von Wasser, oder durch eine andere chemische Veränderung wirkt, konnte nicht constatirt werden; nur soviel wurde noch festgestellt, dass der Permeabilitätsgrad allein die desozonisirende Wirkung nicht bedingt.

Demnach steht es ausser Zweifel, dass die Luft bei der freiwilligen Ventilation, bei welcher jene die Baumaterialien unserer Wohnräume durchdringt, einen Verlust an Ozon erleidet.

Aber auch bei der künstlichen Ventilation, bei offenen Fenstern oder unter Anwendung besonderer Ventilationskanäle verschwindet das Ozon auffallend rasch. Es beruht dies nach Wolffhügel darauf, dass der Staub, mit welchem sich Wände, Decke, Boden und Möbel etc. beschlagen, nach direct ausgeführten Versuchen eine stark ozonzerstörende Wirkung besitzt, so dass die Luft, mit jenen Wänden, Möbeln etc. in Berührung, äusserst rasch ihr Ozon verliert. Die Wände unserer Wohnräume sind aber nicht blos oberflächlich mit solchem Staub bedeckt; indem sie vielmehr als Filter für die freiwillig ventilirende Luft dienen, dringt jener Staub bis zu einem gewissen Grad auch unter die Oberfläche ein, was man daraus schliessen kann, dass Renk[1]) im Mörtelbewurf eines Krankenzimmers bis zu 0,115 Procent Stickstoff nachgewiesen hat. Wolffhügel weist deshalb mit Recht darauf hin, wie auf diese Weise und bei dem sehr wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Wände unserer Wohnungen zu Brutstätten für gesundheitsschädliche Agentien werden können, und dass sich deshalb oft wiederholte Erneuerung der oberen Schichten des Bewurfes durch Abkratzen und Tünchen etc. in hohem Grade empfiehlt.

Der starke Ozonverlust, der sich auch unter Anwendung künstlicher Ventilationssysteme zeigt, ist ebenfalls auf die Staubniederschläge zurückzuführen, die sich in den Ventilationskanälen finden. Directe Versuche, die Wolffhügel[2]) mit solchem Staub ausführte, beweisen dies zur Evidenz. Immer trat beim Durchleiten ozonisirter Luft durch Röhren, die mit solchem Staub beschlagen waren, theilweises oder völliges Verschwinden des Ozons ein.

Die Grundluft ist nach den Versuchen Wolffhügels[3]) nicht ozonhaltig, auch hat derselbe direct nachgewiesen, dass z. B. Gartenerde das Ozon in künstlich ozonisirter Luft zum Verschwinden bringt.

Aus den sämmtlichen hier mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass der Ozongehalt unserer Atmosphäre fortwährenden Schwankungen unterworfen ist, und dass wenigstens über dem festen Lande ein fortwährender Kampf zwischen den höheren und niederen Luftregionen stattfindet, bei welchem das Ozon durch die aus der Tiefe aufsteigenden gasförmigen Emanationen oder durch aufgewirbelte Staubtheilchen — Producte vegetabilischen, insbesondere aber animalischen Lebens und Absterbens — theilweise oder ganz vernichtet wird. Doch die Natur mit ihren unerschöpflichen Hülfsquellen ersetzt diese Verluste, indem sie durch Luftwechsel von oben nach unten und durch Neubildung von Ozon in einer grossen Zahl von Processen die desozonisirten Luftschichten durch ozonführende ersetzt, und demgemäss ist der jeweilige Ozongehalt unserer Atmosphäre gerade so gut wie ihr Gehalt an Sauerstoff oder Kohlensäure ein Ergebniss von Production und Consumption.

Dass unter diesen Umständen die Bestimmungen der absoluten Menge des in der Luft enthaltenen Ozons zu keinen übereinstimmenden Resultaten führen konnten, liegt auf der Hand. Es kommt dazu, dass die verschiedenen Methoden, deren sich die einzelnen Analytiker bei ihren Bestimmungen bedienten,

[1]) Zeitschr. f. Biologie XI, 431.

[1]) Zeitschr. f. Biologie XI, 441.
[2]) Ibid. 442.
[3]) Ibid. 444.

zu verschiedenen Resultaten führen mussten. Die folgenden Angaben liefern den Beweis dafür.

Plesse und Pierre[1]) fanden in 255 Liter Luft 0,02 mg, Zenger[2]) in 100 Liter = 0,002—0,01 mg, Houzeau[3]) giebt an, dass 450,000 Gew.-Thle. Luft in maximo 1 Gew.-Thl., resp. 700,000 Vol. Luft 1 Vol. Ozon enthalten.[4]) Nach Richardson[5]) ist schon in 10,000 Thln. Luft 1 Thl. Ozon enthalten. Plesse und Pierre sowie Zenger bestimmten das Ozon zu einer Zeit (1857), in welcher noch nicht bekannt war, dass bei der Einwirkung desselben auf Jodkalium nur der dritte Theil des Sauerstoffs zur Wirkung kommt ($2KJ + O^3 + H^2O = 2KHO + J^2 + O^2$), gaben also, da sie das Ozon aus dem ausgeschiedenen Jod des Jodkaliums berechnen, nur den dritten Theil des wirklichen Ozongehalts an. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes, wonach jene Angaben also mit 3 zu multipliciren sind, ergaben sich aus den gemachten Bestimmungen die folgenden Mengen des in der Luft enthaltenen Ozons.

| | Ozongewicht in 1 Mill. kg = 20,000 Ctr. Luft | Ozonvolumen in 1 Mill. Liter = 1000 cbm Luft |
|---|---|---|
| Nach Plesse u. Pierre | 182 g | 109,7 ccm |
| „ Zenger | 46,4—231,9 g | 28,0—139,9 ccm |
| „ Houzeau | 2 kg 222 g | 1 Lit. 340 ccm |
| „ Richardson | 100 kg | 60 Lit. 31 ccm |

Nach Schönbein[6]) enthalten 500,000 Thle. einer Luft, die noch deutlichen Ozongeruch zeigt, 1 Thl. Ozon.

Die Uebereinstimmung in diesen Angaben ist eine so geringe, dass der Werth derselben sehr illusorisch erscheint, und es wäre deshalb im höchsten Grade wünschenswerth, dass durch weitere Untersuchungen genauere und zuverlässigere Bestimmungen der absoluten Menge des in unserer Atmosphäre vorhandenen Ozons zur Ausführung gelangen würden.

---

## Die sanitäre Bedeutung des Ozons.

1. Physiologische Wirkung künstlich ozonisirter und natürlicher ozonhaltiger Luft. Ozoninhalationen und Ozonwasser. 2 Zusammenhang zwischen Ozongehalt der Luft und einigen Epidemien, insbesondere der Cholera. 3. Desinficirende Wirkung und Benützung derselben zur künstlichen Desinfection von Krankenzimmern und Wohnräumen im Allgemeinen. 4. Menge, Bildungsweise und Bedeutung der übrigen sogenannten „Luftreiniger" (Wasserstoffsuperoxyd und Oxyde des Stickstoffs) der Atmosphäre.

Bei der äusserst energisch oxydirenden Wirkung, welche das Ozon gegenüber fast allen organischen Gebilden zeigt und welche beispielsweise diejenige des Chlors noch um ein Bedeutendes übertrifft, kann seine heftige Wirkung beim Einathmen nicht auffallen. Schönbein[1]) bemerkte diese Eigenthümlichkeit der ozonisirten Luft sehr bald nach Entdeckung des Ozons; sie zeigte sich bei ihm durch starke Affection der Schleimhäute und der Lunge, durch heftigen Husten etc. Jeder, der häufiger mit stark ozonisirtem Sauerstoff zu thun hatte, muss sich von der unangenehmen Wirkung desselben beim Einathmen überzeugt haben. Houzeau[2]) insbesondere, auch P. Thenard[3]) u. A. bestätigen die lästige und schädliche Wirkung des Ozons auf die Athmungsorgane. Dass das Ozon unter Umständen geradezu giftig wirkt, beweisen die Versuche von Dewar und Kendrick[4]), nach welchen kleine Thiere, wie Kaninchen, Mäuse, kleine Vögel, in ozonisirtem Sauerstoff schon nach kurzer Zeit sterben. Das Einathmen stark mit Ozon beladener Luft verringert die Anzahl der Athemzüge und der Pulsschläge, während zu gleicher Zeit die Temperatur des Thieres merklich sinkt. Nach dem Tode findet sich das Blut in venöses verwandelt. Auch Redfern[5]) hat dahingehende Versuche mit Thieren ausgeführt und gefunden, dass insbesondere ganz kleine Thiere in Luft mit $^1/_{240}$ Ozongehalt oft schon nach 15 Secunden getödtet wurden. Der Tod erfolgt dabei durch intensive Compression der Lunge mit Emphysema und Distention der rechten Seite des Herzens mit flüssigem oder coagulirtem Blut, begleitet von Convulsionen. Beim Einathmen in verdünntem Zustande werden die Thiere schläfrig und sie sterben unter im Uebrigen ähnlichen Erscheinungen am Coma. Auch die Experimente von Richardson[6]), Ireland[7]) und Schwartzenbach[8]) bestätigen die heftige Wirkung ozonisirter Luft auf die Athmungsorgane. Fox[9]) macht insbesondere auf die verschieden intensive Wirkung aufmerksam, welche das Ozon gegenüber verschiedenen Thieren zeigt: Mäuse können schon in einer Luft mit $^1/_{6000}$ Ozon nicht leben, während beispielsweise Tauben und die Vögel überhaupt viel resistenzfähiger sind. Dass gerade die Vögel weniger empfindlich gegen das Ozon sind, ist nach Fox nicht auffallend, da sie im Allgemeinen viel mehr auf die höheren ozonreicheren Luft-

---

[1]) Wien. Acad. Ber. XXII, 211.
[2]) Ibid. XXIV, 78.
[3]) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 29.
[4]) Das spec. Gew. des Ozons nach Soret zu 1,685 angenommen, berechnet sich 1 Vol. Ozon in 746,100 Vol. Luft.
[5]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 144.
[6]) Journ prakt. Chem. LVI, 349. Phil. Mag. (4) IV, 545.

[1]) „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper" von Schönbein, Basel 1845, S. 13.
[2]) Compt. rend. LXXV, 143.
[3]) Compt. rend. LXXXII, 157.
[4]) R. Soc. Edinb. Proceed. Session 1873—1874. Siehe auch „Nature" IX, 104 und Poggend. Annal. CLII, 330.
[5]) Siehe bei Andrews „Nature" IX, 366 u. Poggend. Annal. CLII, 329.
[6]) Brit. Assoc. f. th. Adv. of Science Rep. 1865.
[7]) Chem. News, März 1863.
[8]) „Verhandlgn. d. physik. med. Ges. Würzburg" VI, 322.
[9]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 142.

schichten angewiesen sind. Auffallend unempfindlich sollen sich übrigens auch die Frösche gegen Ozon zeigen.

Viele Gelehrte haben aus den heftigen Wirkungen, welche künstlich ozonisirte Luft auf den Organismus der Thiere zeigt, den Schluss gezogen, dass gewisse epidemisch auftretende Krankheiten, wie z. B. die Diphtheritis, ferner die Grippe, auch andere katarrhalische Affectionen, die an bestimmte Jahreszeiten gebunden sind, mit einem höheren Ozongehalt der Luft zusammenhängen möchten. Doch obgleich es auffallen kann, dass z. B. Lungenkrankheiten gerade in den ozonreichsten Monaten am herrschendsten sind, sprechen wieder andere Wahrnehmungen, so z. B. die Anwendung der ozonreichen Seeluft gegen Tuberculose u. a. m. so sehr gegen jene Ozonlehre, sind ausserdem die Erfahrungen auf diesem Gebiete noch so wenig zuverlässige und übereinstimmende, dass ein Zusammenhang jener Krankheitserscheinungen mit dem Ozongehalt der Luft nichts weniger als feststehend betrachtet werden darf.

Von vielen Seiten wird überhaupt die Möglichkeit einer physiologischen Wirkung des Ozons auf den menschlichen Organismus in Abrede gestellt, indem man sagt, dasselbe könne bei der Energie, mit welcher es durch animalische Stoffe zerstört wird, unmöglich den weiten Weg nach der Lunge zurücklegen, ohne dabei zersetzt zu werden. Wäre dieser Satz unumstösslich richtig, so fielen damit natürlich auch alle Consequenzen, welche daraus bezüglich der Bedeutung des Ozons für den ganzen Respirationsprocess, für die Beschaffenheit des Blutes, kurz für das ganze Wohlergehen des Menschen gezogen worden sind, in sich zusammen. Ohne mich jedoch hier auf Fragen einlassen zu wollen, welche mir zur Beurtheilung zu ferne liegen, und über welche selbst von competenten Fachmännern, wie Schmidt, Kühne, O. Nasse, Gorup-Besanez, Binz u. A. noch keine einheitliche Ansicht erzielt werden konnte, glaube ich mich dennoch dahin aussprechen zu dürfen, dass das Eindringen des atmosphärischen Ozons in die Lungen trotzdem sehr wohl möglich ist. Gedenkt man der Leichtigkeit, mit welcher z. B. das Chlor, doch gewiss auch ein Gas, welches sehr energisch auf animalische Gebilde einwirkt, bis in die Lunge eindringt, und erinnert man sich, wie schwer es gelingt, letzte Spuren von Gasen aus Gasgemischen — und um Spuren nach unseren jetzigen Begriffen von Ozon handelt es sich doch in der Luft — auch durch sehr energische Absorptionsmittel zu entfernen, so muss man gewiss zugeben, dass die Respirationsluft sehr wohl noch in ozonhaltigem Zustand in die Lunge und damit in das Blut gelangen kann. Auch die Beobachtung, die gewiss Jeder, der mit Ozon arbeitete, gemacht hat, dass der Geruch desselben an Händen und Kleidern längere Zeit erhalten bleibt [1]), seine Zersetzung in diesem Fall sicherlich also auch keine momentane ist, spricht für jene Möglichkeit. Was aber heute noch „Spur" genannt werden muss, kann in 100 Jahren eine wohldefinirte Menge sein. Die Kohlensäure z. B. war vor noch nicht 100 Jahren nach den damaligen Begriffen über Quantitäten nur in Spuren in der Luft vorhanden und eine Bedeutung wusste man ihr nicht beizulegen; heute jedoch wissen wir, dass, wenn sie in der Luft fehlte, alles organische Leben in seiner jetzigen Gestaltung sehr bald aufhören müsste.

Allerdings haben wir noch wenig oder gar keine positiven Anhaltspunkte dafür, dass der Ozongehalt der Luft von besonders günstiger Wirkung auf unsere Gesundheit und unser Wohlbefinden ist; und es ist Wolffhügel Recht zu geben, wenn er sagt, es sei noch keinerlei Beweis dafür zur Hand, dass gerade dem reichlichen Ozongehalt der Land- oder Seeluft der günstige Einfluss eines Aufenthalts auf dem Lande oder an der See zukomme, und dass jener nicht auf Rechnung der veränderten Lebensweise, geistige Ruhe, Befreitsein von Berufsgeschäften, Bewegung im Freien zu setzen sei, immerhin jedoch ist bei der so kräftigen chemischen Wirkungsweise des Ozons und bei der Bedeutung, welche jedem Stoff und jeder Kraft im Haushalt der Natur zukommt, anzunehmen, dass auch dem Ozon für das vegetabilische und animalische Leben seine Rolle zufällt.

Womöglich noch weniger sichere Anhaltspunkte haben wir über die therapeutische Bedeutung des Ozons. Lender [2]) insbesondere ist für die Anwendung von Ozoninhalationen, vor Allem mittelst des „Ozonwassers" [3]), einer Lösung von Ozon in Wasser, gegen eine Reihe von Krankheiten: Tuberculose, Gelenkrheumatismus, Glaukoma, Asthma, Bleichsucht, Gicht u. s. w. eingetreten und hat in den ersten Jahren eine Reihe von Anhängern für seine Lehre gefunden. [4]) Die Erwartungen jedoch, welche sich an die medicinische Bedeutung des Ozons von mancher Seite knüpften, haben sich nicht verwirklicht und in einer Ver-

---

[1]) Siehe darüber auch: Houzeau, Annal. chim. phys. (4) XXVII, 16 und Schöne, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1226.

[2]) Siehe: „Sauerstoff und Ozonsauerstoff nebst ihrer Anwendung bei Verwundeten", Berlin 1870, sowie insbesondere Görchen's „Deutsche Klinik" 1870—1873, auch „Jahresber. f. gesammt. Med." von 1870 ab.

[3]) Siehe darüber auch unter Kapitel „die technische Verwerthung des Ozons".

[4]) Hüller, Waldmann u. A.: siehe „Jahresber. für gesammt. Med.", sowie Göschen's „Deutsche Klinik" von 1871 ab.

sammlung der medicinischen Gesellschaft in Berlin [1]), 1873, fanden die Lender'schen Ideen keinerlei Unterstützung mehr. Sie dürfen, in der Form wenigstens, wie sie früher in die Therapie einzuführen versucht wurden, zur Zeit als überwunden betrachtet werden [2]).

Der Zusammenhang einzelner Epidemien, insbesondere der Cholera, mit dem Ozongehalt der Luft, ist Gegenstand schon sehr vieler Untersuchungen gewesen. A priori wird man bei der ungewöhnlich starken chemischen Wirkungsweise des Ozons der Annahme geneigt sein, dass es das Ueberhandnehmen des Ammoniaks und verwandter Stoffe, sowie aller derjenigen Substanzen, deren Keimung und Entwickelung Krankheiten und Epidemien veranlassen würden, verhindert, so dass eine Zunahme an Ozon die Morbilität herabsetzt, ein Ueberschuss die Epidemie zum Stillstand bringt. Und warum auch nicht? Haben wir uns doch das Ozon in unserer Atmosphäre in stetem Kampfe mit jener schwebenden Materie und den Contagien zu denken, welche die Ursachen, wenn auch nicht sämmtlicher, so doch gewiss vieler unserer Krankheiten bilden. — Dies jedoch ist die Annahme a priori; sehen wir, wie es mit den thatsächlichen Erfahrungen auf diesem Gebiete steht.

Es ist namentlich die Cholera, deren Zusammenhang mit dem Ozongehalt der Luft in vielen Orten verfolgt worden ist, und sehr viele Beobachter huldigen auf Grund ihrer Wahrnehmungen der Ansicht, dass dem Höhepunkt der Epidemie, der Zeit der grössten Mortalität, ein vollständiges Fehlen oder ein Minimum im Ozongehalt vorausgeht, die Zeit des Verschwindens der Epidemie aber mit einem Wiederanwachsen und Ueberhandnehmen im Ozongehalt der Luft zusammenfalle. Andere dagegen konnten eine derartige Wechselwirkung nicht auffinden.

Moffat [3]) hat während der Cholera-Epidemien von 1854 und 1866 in England — London, Newcastle u. a. O. — zahlreiche ozonoskopische Beobachtungen angestellt, durch welche der oben ausgesprochene Satz, dass das Auftreten der Cholera mit einem Herabsinken oder Verschwinden des Ozons zusammenfällt, scheinbar bestätigt wird. Ungefähr den 1. September 1853 erschien die Cholera in Newcastle und war bis zum 20. die Zahl der Todesfälle schon auf 108 pro Tag gestiegen. Den 19. setzte Südwind ein mit sehr reichem Ozongehalt der Luft und dauerte fort, den 28. betrug die Zahl der an der Epidemie Gestorbenen nur noch 18. Vom 1. bis 19. September hatte Moffat als tägliches Mittel 1,0 Grad seiner Ozonscala beobachtet, vom 19. bis Ende des Monats 3—8 Grad. Die Epidemie in London 1854 verschwand nach ihm unter gleichen Erscheinungen und ganz analog war auch der Verlauf der Epidemie des Jahres 1866. Während in drei vorangehenden Jahren das tägliche Mittel des dritten Jahresquartals (Juli, August, September) für Grossbritannien, Irland und die Kanalinseln täglich 4,5 betrug, zeigte dasselbe Quartal des Jahres 1866, in welchem die Cholera in England und Wales ihren Höhepunkt erreichte, nur 3,0. Cook [1]) machte die gleiche Beobachtung auf einer Reihe von Stationen der Präsidentschaft Bombay in den Jahren 1863 bis 1868, auch Smallwood [2]) bemerkte während einer Epidemie in Canada eine Abnahme des Ozongehalts und das Gleiche glaubte T. Böckel [2]) bei der Cholera-Epidemie in Strassburg 1854 zu finden. Hier seine Resultate:

| | Zahl der Krankheitsfälle | Zahl der Todesfälle | Mittlerer Ozongehalt für 24 Stunden. |
|---|---|---|---|
| Vom 10.—20. Juli | 6 | 3 | 5,4. |
| „ 21.—31. „ | 148 | 44 | 2,1. |
| „ 1.—10. August | 284 | 86 | 2,8. |
| „ 11.—20. „ | 171 | 74 | 2,6. |
| „ 21.—30. „ | 160 | 67 | 1,8. |
| „ 1.—10. Sept. | 191 | 100 | 6,6. |
| „ 11.—20. „ | 108 | 39 | 4,0. |
| „ 21.—30. „ | 35 | 29 | 4,1. |
| „ 1.—10. October | 16 | 9 | 3,5. |
| „ 11.—20. „ | 15 | 9 | 6,7. |
| „ 21.—30. „ | 4 | 2 | 7,2. |
| „ 1.—10. November | 2 | 2 | 5,0. |

Es wurden ferner durch ihre Beobachtungen zu der gleichen Ansicht geführt: Robert für Neudorf, Simonin (1854) für Nancy, Wolf für Bern, Conraux für Thann, Billard u. A.[2]); auch für Berlin und für Marseille fiel das Auftreten der Cholera mit dem Fehlen des Ozons in der Luft zusammen. [2])

Diesen positiven Resultaten zu Gunsten der oben ausgesprochenen Ansicht steht nun aber eine fast ebenso grosse Anzahl negativer gegenüber, die von anderen Beobachtern während verschiedener Cholera-Epidemien erhalten worden sind. Insbesondere Pettenkofer [3]) fand bei einer grossen Anzahl von Versuchen während der Epidemie in München keinerlei Zusammenhang, ja Seitz constatirte ebendaselbst für das Jahr 1854, dass im August bei sehr hohem Ozongehalt die

[1]) „Klinische Wochenschr." 1873, 588.
[2]) Siehe übrigens Dr. Jochheim: „Sauerstoffgas, Ozon und Stickstoffgas", Darmstadt 1878.
[3]) In „Ozone and Antozone" b. Fox, 127, aus „On Meteorology in relation to Epidemie and Sporadic Cholera" b. Moffat, auch „Lancet" September 9, 1865.

[1]) Aus Brit. Assoc. Report. 1869 u. bei Fox S. 130.
[2]) „Ozone and Ontozone" b. Fox, S. 130—136.
[3]) Aus „Ueber d. Cholera, 1855" bei Fox, S. 135.

Krankheit von Tag zu Tag zunahm, während sie im September bei sehr wenig Ozon zu verschwinden begann. Strambio[1]) kam während der Cholera-Epidemie zu Mailand im Jahre 1855 bei seinen täglich unternommenen ozonoskopischen Beobachtungen zu folgenden Resultaten:

| | Zahl der Erkrankungen | Zahl der Todesfälle | Mittlerer Ozongehalt per Tag |
|---|---|---|---|
| Juli | 11 | 4 | 5,09. |
| August | 429 | 279 | 4,95. |
| September | 378 | 273 | 5,56. |
| October | 60 | 54 | 6,46. |
| November | 21 | 11 | 4,61. |

Ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen Auftreten der Cholera und Menge des atmosphärischen Ozons fanden: Glaisher für London 1866, Peter für die Epidemie in Nordamerika 1851, E. Böckel für Strassburg, Fox, Day u. A.[1]) Der letztere hing 1865 in der Nähe von Häusern mit Cholerakranken Ozonpapiere auf und erhielt dabei starke Ozonreactionen. Auch in Königsberg, Wien, Krakau, Szegedin, Senftenberg, Kremsmünster etc. konnte ein Heruntergehen des Ozongehalts unter das Mittel während der dort auftretenden Cholera-Epidemien nicht bemerkt werden.[1])

Somit kann der von vielen Seiten angenommene Zusammenhang zwischen Verminderung des Ozongehalts und Anwachsen der Epidemie durchaus noch nicht als festgestellt betrachtet werden, und Fox ist gewiss zu dem Ausspruch berechtigt, dass die häufig beobachtete Verminderung im Ozongehalt sehr wohl auch nur eine Folge der durch die Krankheit vermehrten organischen Emanationen, oder doch zugleich mit der Epidemie eine Folge der meteorologischen Constellationen sein könne, durch welche möglicherweise beide Erscheinungen, Auftreten der Epidemie und Verminderung des Ozongehalts, zu gleicher Zeit veranlasst sind.

Im Hinblick auf diese Möglichkeit ist es auch erwähnenswerth, dass Glaisher[2]) bemerkte, wie während der drei Epidemien von 1832, 1848—49, 1853—54 Regen und Wind fehlten, und bei starker Luftpressung und hoher Temperatur eine Stagnation und eigenthümliche Dunstbildung in der Luft wahrzunehmen war, alles Umstände, durch welche der Ozongehalt herabgedrückt werden muss. Auch Wolffhügel[3]) macht darauf aufmerksam, dass sehr leicht die gleichen Ursachen, welche, wie Regen, Gewitter, überhaupt atmosphärische Niederschläge, eine Auswaschung, eine Reinigung der Luft bedingen und so möglicherweise die Veranlassung zum Ueberhandnehmen des Ozons bilden, sehr wohl auch die Ursache der Abnahme von epidemischen Krankheiten sein können. Ueberhaupt leugnet er die Berechtigung eines Vergleiches des während einer Epidemie gewonnenen ozonoskopischen Bildes mit dem unter scheinbar gleichen Bedingungen in früheren Jahren ohne Epidemie skizzirten, weil in Folge noch nicht erklärter Schwankungen in der Ozon-Production und -Consumption trotz gleicher Jahreszeiten und gleicher meteorologischer Constellationen doch oftmals ein sehr verschiedener Ozongehalt zur Beobachtung kommt.

So stehen denn in der That die Beweise für den günstigen Einfluss des Ozons unserer Atmosphäre auf Gesundheit und Wohlbefinden der Menschen, seine Bedeutung für den normalen Stoffwechsel, wie auch als Antisepticum gegen gewisse epidemische Krankheiten auf sehr schwachen Füssen; und es wird noch beharrlich ausgeführter, langer Versuchsreihen bedürfen, ehe der Zusammenhang des Ozongehalts der Luft mit der normalen und pathologischen Vitalität von Pflanzen und Thieren in einer einfachen Formel zum Ausdruck gebracht werden kann. Mag dem nun aber sein wie ihm wolle, wer sich die ganz ungewöhnlich kräftige chemische Affinität des Ozons vor Augen hält, der wird sich schwer der Ueberzeugung verschliessen können, dass dem Ozon — auch wenn es nur in ganz verdünntem Zustande in der Luft vorhanden ist — seine ganz bestimmte Rolle bei den auf der Oberfläche unserer Erde eintretenden Veränderungen zufalle; und es ist deshalb aus Rücksichten allgemein wissenschaftlicher Natur sowohl, als aus speciell hygienischen Interessen in hohem Grade wünschenswerth, dass die ozonoskopischen Beobachtungen wieder von Neuem aufgenommen werden. Unsere ozonoskopischen und ozonometrischen Methoden, die einer strengeren Kritik als die früheren gewachsen sind und in Folge dessen auch zu stringenteren Schlussfolgerungen berechtigen, auf eine Reihe von Jahren, auch vor, während und nach gewissen Epidemien an verschiedenen Orten gleichmässig zur Durchführung gebracht, geben uns die Mittel an die Hand, sicherere Anhaltspunkte als bisher für die Beurtheilung jener wichtigen Fragen aufzufinden.

Die desinficirende Wirkung des Ozons ist schon von verschiedenen Seiten untersucht worden, doch sind es meist nur Versuche über die Wirkungsweise des Ozons gegenüber niederen Organismen, Fermenten u. s. w. gewesen, aus welchen man sich zu Analogieschlüssen auf die zerstörende Wirkung des Ozons gegenüber Krankheitsträgern für berechtigt hielt. Gewiss bieten, was insbesondere

[1]) „Ozone and Antozone" b. Fox, S. 126–136.
[2]) Aus „Report on the Meteorology of London during the epidemic of Cholera in 1854" bei Fox, S. 126.
[3]) „Zeitschr. f. Biologie" XI, 447.

Wolffhügel[1]) hervorhebt, derartige Versuche nicht absolut sichere Anhaltspunkte für Beurtheilung der Wirkungsweise des Ozons gegenüber Krankheitsträgern, und ist es wünschenswerth, dass die desinficirende Kraft des Ozons auch durch Infectionsversuche an Thieren direct geprüft werde; immerhin jedoch lassen sich auch aus jenen Versuchen mit fermentartigen Bildungen Schlüsse auf das Verhalten des Ozons gegenüber Krankheitsträgern ziehen, die gewiss der Wahrheit sehr nahe kommen. Vom Standpunkt des Chemikers haben wir aber noch ein weiteres Kriterium für die Richtigkeit dieser Schlüsse. Da wir wissen, dass Ozon und Chlor in ihrer chemischen Wirkungsweise sich so nahe als nur immer möglich stehen (nur dass das Ozon im Allgemeinen sich noch durch energischere Oxydationswirkungen auszeichnet), bieten alle Versuche, welche über die desinficirende Kraft des Chlors angestellt worden sind, auch directe Anhaltspunkte für Beurtheilung der Desinfectionskraft des Ozons.[2]) Jeder, der mit Ozon gearbeitet hat, wird ohne Bedenken sagen: wo Chlor desinficirt, desinficirt auch Ozon, voraussichtlich sogar in erhöhtem Grade. Die desinficirende Wirkung des Ozons nach alledem noch in Frage zu stellen, scheint mir im Zweifeln zu weit gegangen.

Fox[3]) hat durch seine Versuche directe Beweise für die desinficirende resp. zerstörende Wirkung des Ozons gegenüber verschiedenen niederen Organismen beigebracht, indem es ihm gelang, in faulendem Wasser die Keime und Sporen von Schimmelpilzen, Bakterien, Vibrionen und kleinen Monaden zu zerstören. Diese Versuche haben durch die in neuerer Zeit von Geissler und Stein[4]) ausgeführten ihre Bestätigung erhalten. Sie fanden, dass in einem ozonhaltigen Wasser sich keine niederen Organismen entwickeln können; sind schon solche vorhanden, so werden sie zerstört und zwar ohne merkliche Gasentwickelung, wobei sich salpetersaure und salpetrigsaure Verbindungen bilden. Auch Verwesungsproducte können in ozonhaltigem Wasser nicht entstehen. Wood und Richardson[5]) bestätigen durch ihre Beobachtungen, die sie bei der Einwirkung ozonisirten Sauerstoffs auf faulendes Blut machten und bei denen sie den übeln Geruch desselben vollständig zum Verschwinden brachten, die starke Desinfectionskraft des Ozons. Auch nach Boillot[1]) verhindert ozonhaltige Luft die Fäulniss thierischer Stoffe, und verdient hier noch erwähnt zu werden, dass nach Beobachtungen Houzeau's[2]) schmutzige Wäsche in ozonisirter Luft ihren unangenehmen Geruch sofort verliert. Wolffhügel und Bollinger[3]) sind mit der Prüfung der desinficirenden Wirkung des Ozons bei Rotzimpfungen an Thieren beschäftigt, Versuche, deren Ergebnisse für die vorliegende Frage gewiss von Bedeutung sein werden.

Die Desinfection vermittelst künstlichen Ozons zur Verbesserung der Luft in Krankenzimmern, auch sonstigen Wohnräumen, ist schon vielfach versucht worden. Morin[4]) z. B. hat einen Apparat zum feinen Zerstäuben von Wasser in Vorschlag gebracht, um Wohnräume damit zu desinficiren und mit frischer Luft zu versehen, und ist der Meinung, dass es das bei dieser hochgesteigerten Wasserverdunstung entstehende Ozon ist, welchem sein Zerstäubungsapparat seine Wirkung verdankt. Durch Aufstellung von Ozonpapieren in der Nähe des Apparates hat er die Ozonbildung nachgewiesen.

Wolffhügel[5]) ist anderer Ansicht. Auf Grund seiner Wahrnehmung über den auffallend raschen Verbrauch des Ozongehalts der in bewohnte Räume eindringenden frischen Luft glaubt er nicht, dass sich das am Morin'schen Zerstäubungsapparat entwickelnde Ozon in einiger Entfernung davon, also im ganzen Wohnraume, noch bemerklich machen kann.

Den gleichen Zweifeln bezüglich ihrer luftreinigenden Wirkung durch Ozonbildung unterliegen selbstverständlich zur Zeit auch noch alle diejenigen Vorrichtungen, bei welchen eine Luftreinigung durch Verdunstung von Wasser oder Salzlösungen bewerkstelligt wird: so gewisse Luftheizungssysteme, bei welchen wie bei dem Kelling'schen[6]) Vorrichtungen zur Wasserverdunstung angebracht sind, Besprengen mit Wasser, Aufstellen einer Kochsalzlösung auf den Ofen etc.

Die Anwendung von Ozonerzeugern, bei welchen die stille Entladung zur Ozonbildung benützt ist und vermittelst welcher man die Zerstörung miasmatischer Stoffe in bewohnten Räumen aller Wahrscheinlichkeit nach noch sicherer als durch Chlor bewerkstelligen kann, muss jedenfalls mit grösster Sorgfalt geschehen, denn ein Zuviel an Ozon kann auf der anderen Seite

---

[1]) Zeitschr. f. Biologie XI, 455.
[2]) Siehe darüber auch Houzeau: Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 17, Anmerkung.
[3]) „Ozone and Antozone" b. Fox, S. 151 u. 163.
[4]) „Schmidt's Jahrbücher" 1875, 1; „Sitz.-Bericht. d. niederrhein. Ges. für Nat.- u. Heilkunde, Bonn", Jan. 1875; Botan. Jahresb. V, 88.
[5]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 30.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 190.
[2]) Annal. chim. phys (4) XXVII, 17.
[3]) Zeitschr. f. Biolog. XI, 458.
[4]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 109; Compt. rend. LVII, 720.
[5]) Zeitschr. f. Biol. XI, 442.
[6]) Siehe darüber: v. Bezold u. E. Voit: Zeitschr. d. bayr. Architekten- u. Ing.-Ver. 1874, Heft 2—4.

sehr gesundheitsschädliche Folgen haben. De Carvalho[1]) hat einen Apparat zur continuirlichen Desinfection der Luft in Zimmern construirt und insbesondere auch die Art und Weise, wie derselbe anzubringen ist, genauer angegeben.

Uebrigens ist durchaus nicht einzusehen, warum nicht auch durch die oben erwähnten schwachen Ozonquellen eine Reinhaltung der Luft in Wohnräumen soll bewerkstelligt werden können, wenn die Apparate sich in continuirlicher Wirkung befinden. Gerade die Versuche Wolffhügel's zeigen ja, wie eine Zerstörung organischer Staubtheile durch consequente Behandlung mit ozonführender Luft bewerkstelligt werden kann, und wie auch in Zimmern ein erhöhter Ozongehalt zu bemerken ist, wenn bei hohem Ozongehalt der äusseren Luft für starke Ventilation gesorgt wird.[2]) Dass aber die der Wirkung eines Ueberschusses von Ozon ausgesetzt gewesenen contagiösen und miasmatischen Stoffe wirklich „unschädlich gemacht" sind, ist zwar noch nicht direct bewiesen, hat aber in Rücksicht auf die chemische Wirkungsweise des Ozons alle Wahrscheinlichkeit für sich.

Auch andere Luftreinigungsmittel, die auf Entwickelung von Ozon beruhen oder beruhen sollen, sind in Vorschlag gebracht worden: übermangansaures Kali und Schwefelsäure, Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure, Ozonwasser, Verdunstung von Aether, von Terpentinöl etc. Richardson[3]) empfiehlt zur Desinfection von Krankenzimmern ganz besonders Sprengungen mit „Ozonäther"[4]), einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Aether, der etwas Alkohol enthält Auch Wolffhügel[5]) constatirt die entstehende starke Bläuung von Jodkaliumstärkepapier beim Verdunsten alten und dadurch wasserstoffsuperoxydhaltigen Aethers ohne sich jedoch besondere Erfolge von diesem Desinfectionsmittel zu versprechen. Mantegazza räth die Anpflanzung von Sträuchern mit stark duftenden, an ätherischen Oelen reichen Blüthen, wie Lavendel, Pfeffermünze, Wachholder, Fenchel etc. zur Desinfection der Luft an miasmenreichen Orten an. Auch Eukalyptus wurde von Ramel u. A. zu gleichem Zweck empfohlen.[6])

Doch alle diese Vorschläge begegnen zur Zeit noch dem Einwurf, dass sie des strengen experimentellen Hintergrundes, des Beweises ihrer Nützlichkeit, entbehren, sie beruhen vielfach auf Voraussetzungen, die nicht feststehen, auf Schlussfolgerungen, die noch sehr jenes schlagendsten aller Beweise von Richtigkeit, des praktischen Erfolges, bedürfen. Ehe die Vorfrage „wie und unter welchen Umständen desinficirt das Ozon" ihre definitive Beantwortung gefunden hat, haben Versuche über die Anwendung des Ozons zu Zwecken der Luftreinigung nur einen Sinn, wenn sie in Rücksicht auf die Lösung jener Vorfrage angestellt werden.

[1]) Compt. rend. LXXXII, 157.
[2]) „Zeitschr. f. Biol." XI, 430 und 422.
[3]) Vierteljahrsschrift f. öff. Ges.-Pflege II, Heft 1, 150.
[4]) Man erhält denselben durch Uebergiessen von Bariumsuperoxyd mit Aether und langsames Zusetzen von Salzsäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 612).
[5]) Zeitschr. f. Biol. XI, 425.
[6]) Jahrb. f. ges. Med. 1870, I, 316. Siehe auch: N. Wochenschr. f. Oel und Fettw. 1879, 193, 239, 279, 307.

Menge, Bildungsweise und Bedeutung der übrigen sogenannten „Luftreiniger" (Wasserstoffsuperoxyd und Oxyde des Stickstoffs) der Atmosphäre.

Es sei hier in wenigen Worten auch noch der anderen accessorischen Luftbestandtheile Erwähnung gethan, welche ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach mit dem Ozon in naher Beziehung stehen, und die mit demselben häufig unter der Bezeichnung „Luftreiniger" zusammengefasst werden, des Wasserstoffsuperoxyds, der salpetrigen Säure und Salpetersäure. Namentlich die beiden ersteren entstehen unter gewissen Umständen zu gleicher Zeit mit dem Ozon, oder werden durch Einwirkung von Ozon auf andere Bestandtheile der atmosphärischen Luft gebildet.

Schon Prout[1]) hat im Jahre 1834 die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd in unserer Atmosphäre ausgesprochen, eine Wahrscheinlichkeit, die durch die späteren Untersuchungen von Schönbein[2]), Dumas[3]), Meissner[4]), Struve[5]), W. Schmidt[6]), Goppelsröder[7]) u. A. zur Gewissheit erhoben worden ist. Vor Allem aber den fleissigen und ergebnissreichen Untersuchungen Em. Schöne's[8]) haben wir es zu danken, dass über die Frage des Wasserstoffsuperoxydgehalts unserer Atmosphäre volles Licht verbreitet worden ist. Folgendes sind in der Kürze die Resultate der Beobachtungen Schöne's, die er im Laufe eines Jahres zu Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau angestellt hat.

Die Menge des dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds unserer Atmosphäre ist um so grösser,

[1]) Bridgewater Treatise S. 342, 343. Im Anhang S. 569, 570. Bei Fox S. 51.
[2]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel, 1859 und 1860. Poggend. Annal. CVIII, 471; CIX, 134. J urn. f. prakt. Chem. LXXVIII, 63; LXXIX, 65, 71, 285; CVI, 270.
[3]) „Allocution sur le développement qu'ont reçu quelquesunes des principales découvertes de Thenard." Compt. rend. d. l. Séance annuelle d. l. Soc. d. Secours d. Amis d. Sciences, 1861.
[4]) Götting. Nachrichten 1863, 264.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. VIII, 315; XI, 28.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. CVII, 60.
[7]) Ibid. N. F. IV, 139.
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1693; 1878, 482, 561, 874, 1028.

je höher die Sonne sowohl während des Tages als auch während des Jahres sich über dem Horizonte erhebt, und je weniger Hindernisse die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre antreffen. Das Maximum im Wasserstoffsuperoxydgehalt fällt übrigens nicht genau auf Mittags 12 Uhr, tritt vielmehr meist erst einige Stunden später ein. Mit der Erhebung über die Oberfläche der Erde steigt der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen. Im Ganzen ist jedoch die Menge des Wasserstoffsuperoxyds, welches dampfförmig in der Luft enthalten ist, nur gering. Im Laufe des ganzen Beobachtungsjahres sind in 600 kg Regen und Schnee nur 110 mg auf 1 qm niedergefallen, was pro 1 Hectare 1,1 kg beträgt. Das in den unteren Luftschichten beobachtete Maximum beträgt im Liter Luft 1,4 ccm Superoxyddampf, im Mittel vom 27. Juni bis 14. Juli 1875, also der günstigsten Jahreszeit, nur 0,38 ccm pro Liter. In Wohnungen, insbesondere in schlecht ventilirten Räumen, ist wenig oder gar kein Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.

Die atmosphärischen Niederschläge zeigen sehr verschiedenen Superoxydgehalt, Regen (und Hagel) im Allgemeinen am meisten. Im Ganzen sind in dem angeführten Versuchsjahre 215 mal Regen und Hagel, und 172 mal Schnee und Graupeln untersucht, also überhaupt 387 Proben dieser Art gemacht worden. Unter diesen gaben nur 93, nämlich 7 Regenproben und 86 Schneeproben keine Wasserstoffsuperoxydreactionen [1]); immer enthält der Schnee (0,04 — 0,07 mg im Liter) ungleich weniger Wasserstoffsuperoxyd als der Regen (0,2 — 0,5, ja bis 0,7 mg $H^2O^2$ im Liter). Im Morgenthau, Reif und in den Eisnadeln wurde niemals Superoxyd gefunden, wohl aber ganz geringe Mengen im Rauhfrost und Glatteis (0,04—0,05 mg $H^2O^2$ im Liter). Bezüglich der Windrichtung constatirt Schöne, dass der Aequatorialstrom den grössten, der Polarstrom den geringsten Superoxydgehalt mit sich bringt. Je höher unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur, je klarer der Himmel, je höher die absolute und je geringer gleichzeitig die relative Feuchtigkeit der Atmosphäre in regenloser Zeit ist, desto grösser ist ihr Gehalt an Superoxyd.

Versuche, die von Kern [2]) in einem Dorfe an der Newa oberhalb St. Petersburg insbesondere mit Regenwasser angestellt worden sind, bestätigen, soweit sie zur Durchführung gelangten, die Resultate Schöne's.

Die salpetrige Säure und Salpetersäure in der Atmosphäre. Schon im Jahre 1750 ist es Marggraff gelungen, Salpetersäure als Bestandtheil unserer atmosphärischen Luft, speciell im Schnee, nachzuweisen; später wies Priestley [1]) geringe Mengen salpetersaures Ammoniak im Regenwasser nach, und gelang es in der Folge auch vielen Anderen, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, resp. deren Verbindungen in der atmosphärischen Luft aufzufinden. So fanden Liebig [2]), Schönbein [3]), Boussingault [4]), Barral [2]), Bieneau [2]) u. A. Salpetersäure bez. Verbindungen derselben im Regenwasser und in anderen atmosphärischen Niederschlägen auf; und Fox [5]) wies nach, dass diese Salpetersäure immer an Ammoniak oder an andere Basen gebunden angenommen werden muss. Die Bildung der Säure bei elektrischen Entladungen in atmosphärischer Luft hat bekanntlich zuerst Cavendish beobachtet, und Schönbein [6]) hat diese Beobachtung bestätigt unter der gleichzeitigen Annahme, der Sauerstoff werde vor seiner Verbindung mit Stickstoff ozonisirt. Ueber das Vorkommen der salpetrigen Säure und Salpetersäure in der Luft und deren wässrigen Niederschlägen sind von Schönbein [7]), Haller [8]), Bineau [9]), Chabrier [10]), Sainte-Claire-Deville [11]), Cloëz [11]), Houzeau [12]), Böttger [13]), de Luca [14]), Struve [15]) und vielen Anderen eingehende Beobachtungen angestellt worden, aus welchen sich zumeist ergiebt, dass fast überall in frischer Luft salpetrige Säure und Salpetersäure oder deren Salze anzutreffen sind, und dass sich diese Salze in besonders reichlicher Menge in den Gewitterregen ansammeln.

Wie verschieden der Gehalt der Luft an diesen Oxyden des Stickstoffs übrigens ist, beweisen die folgenden Bestimmungen Boussingault's [16]):

---

[1]) Die Reactionen wurden 1. mit Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol, 2. mit Guajak und Malzauszug ausgeführt. Mit dem ganz empfindlichen Reagens: rothes Blutlaugensalz und Eisenchlorid, gaben fast sämmtliche Schneeproben noch schwache Reaction.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 491, aus Chem. News. XXXVII, 35.

[1]) Siehe bei Schönbein: Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel III, 218.

[2]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 214.

[3]) „Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel" III, 216.

[4]) Compt. rend. XLVI, 1123 u. 1175 u. „Sur les Eaux météoriques".

[5]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 215.

[6]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel III, 209.

[7]) „Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel" III, 216, 342, 367. Journ. prakt. Chem. LV, 14.

[8]) Schmidt's Jahrb. d. gesammt. Medic. LXXIII, 3.

[9]) Compt. rend. XLIII, 162.

[10]) Ibid. 27. November 1871.

[11]) Siehe bei Fox S. 220.

[12]) Compt. rend. LXX, 1286. Annal. chim. phys. (4) XXVII, 58.

[13]) Jahrb. d. Frankfurt. phys. Verein. 1860/61, 68.

[14]) Compt. rend. XLIII, 865.

[15]) Journ. f. prakt. Chem. CVII, 503.

[16]) „Ozone and Antozone" b. Fox, 220.

| | 1 Liter Wasser enthielt salpetrige Säure |
|---|---|
| Schnee vom St. Bernhard . . . . | Spuren. |
| Regen „ „ „ . . . . | 0,30 mg. |
| Schnee vom Mont Combin nach heftigem Sturme . . . . . | 22,00 mg. |

Dass bei dem fortwährenden Consum, der durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen und Thiere bedingt ist, auch für diese Luftreiniger ebenso wie für das Ozon die Quellen fortwährender Neubildung in der Atmosphäre selbst gegeben sein müssen, liegt auf der Hand, denn bei der geringen absoluten Menge, in der sie in der Luft enthalten sind, müssten sie sonst längst daraus verschwunden sein.

Carius[1]) hat durch eine Reihe von Untersuchungen den Nachweis geliefert, dass die Neubildung des Wasserstoffsuperoxydes und der Oxyde des Stickstoffs in der Atmosphäre zum Theil bedingt sein muss durch die Anwesenheit des Ozons, welche Sauerstoffmodification energisch auf das Ammoniak der Luft einwirkend daraus Wasserstoffsuperoxyd, salpetrigsaures und salpetersaures Ammoniak bildet.

Schon Baumert[2]) hatte diese Bildungsweise des salpetersauren Ammoniaks wahrgenommen. Die Annahme jedoch, dass das Ozon das Wasser unter Umständen direct zu Wasserstoffsuperoxyd oxydire, wie Schönbein[3]), Meissner[4]) u. A. gefunden zu haben glaubten, ist durch Versuche, die vom Verf. in Gemeinschaft mit Nasse[5]), von Carius[6]), von Schöne[7]) u. A. angestellt wurden, nicht bestätigt worden; auch die Bildung von salpetriger Säure oder Salpetersäure bei Einwirkung von Ozon auf Stickstoff und Wasser[8]) findet nach den eingehenden Versuchen, die Carius[9]) über diese wichtige Frage anstellte, nicht statt. Salpetrige Säure resp. Salpetersäure sollten ferner entstehen, wenn ozonisirte Luft in Kalkwasser eingeleitet wird, oder überhaupt, wenn Ozon und Stickstoff zu gleicher Zeit auf stark basische Stoffe, wie Alkalien und alkalische Erden, einwirken, Berthelot[10]) hat jedoch nachgewiesen, dass beim Einleiten ozonisirter Luft in Barytwasser nichts von jenen Säuren gebildet wird.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CLXXIV, 49. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1481.
[2]) Poggend. Annal. LXXXIX, 42.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. LXXXIII, 88.
[4]) „Untersuchungen über d. Sauerstoff" v. Meissner, Hannover bei Hahn 1863.
[5]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.
[6]) Ibid. CLXXIV, 12.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1225.
[8]) Siehe Meissner: „Untersuchungen über d. Sauerstoff" S. 125; v. Babo: Annal. d. Chem. u. Ph., Suppl. II, 293, u. Bohlig: ibid. CXXV, 21.
[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1481. Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 14, 39.
[10]) Compt. rend. LXXXIV, 61.

Nach Analogie des Verhaltens von Ozon gegenüber wässriger Lösung von Jodkalium, überhaupt bei Oxydationswirkungen in Gegenwart von Wasser, wobei immer Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird[1]), ist es mir in höchstem Grade wahrscheinlich, dass nicht blos bei der Einwirkung von Ozon auf das atmosphärische Ammoniak, vielmehr bei allen Oxydationswirkungen, welche das Ozon gegenüber gewissen Bestandtheilen der Luft, insbesondere aber gegenüber den organischen Staubtheilen zeigt, auch Wasserstoffsuperoxyd entsteht, und halte ich es ferner nicht für unwahrscheinlich, dass auch Oxyde des Stickstoffs gebildet werden, sofern jene Staubtheile stickstoffhaltige organische Stoffe enthalten.

Eine weitere nicht zu unterschätzende Quelle für das Wasserstoffsuperoxyd und die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in unserer Atmosphäre sind die verschiedenen Oxydations- und Verbrennungsprocesse, unter deren Einfluss Wasserstoffsuperoxyd entsteht und Stickstoff und Sauerstoff der Atmosphäre sich zu salpetriger Säure und Salpetersäure vereinigen. Schon Schönbein hat dies für den langsam sich oxydirenden feuchten Phosphor und eine grosse Zahl anderer langsam und rasch verlaufender Verbrennungsprocesse nachgewiesen.[2]) Böttger[3]) weist salpetrigsaures Ammoniak, Kolbe[4]) salpetrige Säure als Product der Verbrennung von Wasserstoff (der erstere auch von wasserstoffhaltigen Verbindungen) in Luft resp. in stickstoffhaltigem Sauerstoffgas nach.[5])

Eine wichtige Quelle für salpetrige Säure und Salpetersäure unserer Atmosphäre sind endlich noch die elektrischen Entladungen. Schon Cavendish hat die Bildung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff unter der Wirkung des elektrischen Funkens nachgewiesen; Schönbein, Böttger und viele Andere haben diese Bildungsweise bestätigt, und Houzeau[6]) zeigte, dass ganz trockener Stickstoff und Sauerstoff sich selbst unter der Einwirkung stiller Entladungen zu nitrosen Verbindungen vereinigen. Gegenwart von Wasser oder basischen Stoffen veranlasst dabei die Bildung von Nitraten und Nitriten. Auch beim Durchschlagen der Funken eines mässigen Ruhmkorff'schen Inductionsapparates durch Stickstoff und Wasser-

[1]) Engler und Nasse: Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.
[2]) Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel, 1859 und 1860. Journ. f. prakt. Chem. LXXVIII, 63; LXXIX, 65, 71, 285. Annal. d. Chem. u. Ph. CXXIV, 1.
[3]) Jahresb. d. Frankf. phys. Ver. 1860/61, S. 68.
[4]) Annal. d. Chem. u. Ph. CXIX, 176, und „das chem. Laboratorium d. Univers. Marburg" S. 413.
[5]) Siehe auch: Struve, N. Petersb. Acad. Bull. XV, 325; Berthelot, Compt. rend. LXXXIV, 61; Zöller u. Grete, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 2145.
[6]) Annal. chim. phys. (4) XXII, 150; XXVII, 58. Compt. rend. LXX, 1286.

dampf hat Berthelot[1]) neuerdings salpetrigsaures Ammoniak erhalten. Es bilden sich ferner Nitrate und Nitrite beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoffgas oder Luft, sowie bei der Oxydation des Ammoniaks mit dem Sauerstoff der Luft in Gegenwart starker Basen, ein Process, der bei der Bereitung des Plantagen-Salpeters vor sich geht, und endlich auch, wenn Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak aufeinander einwirken.[2])

Die wichtige Frage der Bildung salpetrigsauren Ammoniaks durch blosse Wasserverdunstung ist durch Carius' Untersuchungen[3]) endgültig in verneinendem Sinne entschieden worden, nachdem sich schon vor ihm Bohlig[4]) in gleichem Sinne, also gegen die von Schönbein[5]) und nach diesem von vielen anderen Chemikern angenommene Bildung von Nitriten durch Verdunstung des Wassers ausgesprochen hatte.

Immerhin beweisen die mitgetheilten Thatsachen, dass in unserer Atmosphäre und auf der Oberfläche der Erde eine grosse Zahl von Bedingungen für die Bildung derjenigen Atmosphärilien — Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure — gegeben ist, die wir unter der Bezeichnung „Luftreiniger" zusammenfassen. Und so wie aber auf der einen Seite immer wieder neue Mengen dieser Stoffe producirt werden, so werden sie auf der anderen Seite durch Oxydationsprocesse aufgebraucht oder doch in Ausgleich erhalten. Die Rolle, die sie bei dieser Consumption spielen, ist bis heute nur zum Theil aufgeklärt. Dass sie aber ihre hohe Bedeutung haben gegenüber den gasförmigen Emanationen vegetabilischer und insbesondere animalischer Zersetzungsprocesse, gegenüber den feinvertheilten staubartigen Theilchen, die Tyndall als „schwebende Materie" bezeichnet, und in welcher nicht allein die Keime der einfachen Gährungs- und Fäulnissprocesse, sondern voraussichtlich auch diejenigen sehr vieler sporadisch oder epidemisch auftretenden Krankheiten enthalten sind, ist zum Mindesten sehr wahrscheinlich, und es wäre nur zu wünschen, dass durch erneute und eingehendere Untersuchungen mehr Licht über diese noch wenig aufgeklärten Beziehungen verbreitet würde.

[1]) Annal. d. chim. phys. (5) XII, 445.
[2]) Weith und Weber: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1745.
[3]) Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 41.
[4]) Ibid. CXXV, 21.
[5]) Ibid. CXXIV, 1.

## Die technische Verwerthung des Ozons.

Die Versuche, welche bis jetzt gemacht worden sind, um das Ozon technisch zu verwerthen, beruhen sämmtlich auf der eminent oxydirenden Wirkung, welche dieser Körper zeigt. Dabei machte man von dieser oxydirenden Wirkung Gebrauch theils nur um Beimengungen, Verunreinigungen etc. zu zerstören, wie bei der Anwendung zum Bleichen, zum Desinficiren und zum Entfuseln von Whisky, theils aber waren es die Oxydationsproducte selbst, um deren Erzeugung es sich handelte, wie bei der Gewinnung von Essigsäure und Aldehyd aus Weingeist, von Schwefelsäure aus schwefliger Säure etc.

Anwendung des Ozons zu Bleichzwecken. Schon seit undenklichen Zeiten machen wir in der Rasenbleiche von der stark entfärbenden Wirkung des Ozons Gebrauch. Sei es nun die blosse Berührung des zu bleichenden Zeuges mit der ozonhaltigen Luft, sei es die Auflösung des Ozons in dem Wasser der nassen Leinwand, oder sei es endlich eine Ozonerzeugung in Folge der Verdunstung von Wasser aus den feuchten Zeugen oder durch das Wachsthum des Grases, man wird nicht umhin können, dem Ozon die Hauptrolle bei dieser Methode des Bleichens zuzuerkennen. Trotz enormer Verdünnung, welch energische Wirkung! und es liegt deshalb auf der Hand, dass eine technisch brauchbare Bereitungsweise des Ozons von unendlichem Werthe auch für die Kunstbleiche sein müsste; schätzt ja doch Houzeau[1]) die Bleichkraft des Ozons auf das 30—40fache derjenigen des Chlors. Dazu der grosse Vorzug, dass beim Bleichen mit Ozon höchstens Sauerstoff oder Wasser gebildet werden, während bei der Chlor- oder Schwefel-Bleiche immer Salzsäure oder Schwefelsäure nebenbei entstehen, deren Entfernung aus den gebleichten Materialien grosse Mühe verursacht.

Es fehlt deshalb auch nicht an patentirten Verfahren, welche auf der Darstellung und Verwendung des Ozons zum Bleichen basiren; leider jedoch sind dieselben noch so wenig ergiebig oder so theuer, dass nur in wenigen Fällen von der Anwendung des Ozons zu Bleichzwecken Gebrauch gemacht werden kann. So wird in dem Patent von David[2]) der Vorschlag gemacht, Ozon für Zwecke des Bleichens aus übermangansaurem Kalk mit Schwefelsäure, oder durch Ozonisation von Luft mit nassem Phosphor zu erzeugen, und verwendet man nach Thessié de Mothay[3])

[1]) Compt. rend. LXXV, 349.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 275. Engl. Patent Nr. 3190 v. 2. Oct. 1873.
[3]) Dingl. Polyt. Journ. CLXXXVI, 231.

ozonisirten Sauerstoff aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure zum Bleichen animalischer Gespinnstfasern. In der Elfenbeinbleiche macht man übrigens von der Anwendung ozonisirten Sauerstoffs schon seit Jahren Gebrauch,[1]) und wird insbesondere in der Meyer'schen Stockfabrik zu Hamburg, neuerdings auch an verschiedenen anderen Orten, nach dem Ozonbleiche-Verfahren gearbeitet. Dabei wird das Elfenbein wochenlang in Photogen oder andere flüchtige Oele eingetaucht, starkem Sonnenlichte und der Luft ausgesetzt, wobei die letztere eine directe oder indirecte Ozonisation erleidet und bleichend wirkt[2]).

Auf dem gleichen Princip beruht auch das Verfahren zum Bleichen von Federn, welches Viol und Duflot[3]) patentirt wurde. Die Schmuckfedern, insbesondere die Straussenfedern, sind nur zum Theil schon von Natur von der hellweissen Farbe, wie sie im Handel verlangt werden; vielfach sind sie von bleifarbiger Nuancirung oder weiss- und graumelirt. Mittelst der Ozonbleiche können diese minder werthvollen Federn in solche von so weisser Farbe verwandelt werden, wie sie nur die rein weissen natürlichen Federn besitzen. In einem warmen Local befinden sich entweder flache Gefässe oder längliche Glascylinder, gefüllt mit rohem oder gereinigtem Terpentinöl oder verwandten flüchtigen Oelen, wie Lavendelöl, Thymianöl, flüchtigen Theerölen etc., in welche die Federn eingelegt, resp. eingehängt werden. In einer dieser Bleichflüssigkeiten werden dieselben bei mindestens 30° dem Sonnenlichte ausgesetzt und so unter Einwirkung von Wärme und Licht und unter gleichzeitiger Verdunstung der Bleichflüssigkeit in drei bis vier Wochen fertig gebleicht, worauf sie aus dem Bade genommen, abgeschwenkt, getrocknet und gebläut werden. In gewissen Fällen kann man statt des Eintauchens in Bleichflüssigkeit die Federn auch in einer mit jenen Oelen geschwängerten Atmosphäre aufhängen.

v. Gorup-Besanez[4]) empfiehlt das Ozon auch zum Reinigen vergilbter Kupferstiche, Holzschnitte und überhaupt Drucke, wobei jedoch vorsichtigst ein Uebermaass von Ozon zu vermeiden ist, da sonst leicht eine Zerstörung auch der gedruckten Zeichnungen etc. eintreten kann.

Die Verwendung des Ozons zu Zwecken der Reinigung und Desinfection der Luft ist schon unter dem Kapitel über „die sanitäre Bedeutung des Ozons" abgehandelt. Es sei im Anschluss daran noch an einen Industriezweig erinnert, der vor wenigen Jahren aus der Bestrebung entstand, das Ozon auch zu therapeutischen Zwecken zu verwerthen, indem man dasselbe in Form von Ozonwasser gegen gewisse Krankheiten verwenden wollte. Die Firma Krebs, Kroll u. Comp. in Berlin brachte ein solches Ozonwasser in den Handel, welches zwar in manchen Fällen aus einer mehr oder weniger verdünnten wässerigen Lösung von Ozon bestanden haben mag, jedenfalls aber auch mehrfach weiter Nichts war als eine verdünnte Lösung von unterchloriger Säure,[1]) auch von salpetriger Säure und Untersalpetersäure.[2]) Dass die Erwartungen, die anfänglich von vielen Seiten auf die medicinische Bedeutung des Ozonwassers zum Zwecke von Inhalationen, von Bädern[3]) u. s. w. gesetzt wurden, nicht in Erfüllung gegangen sind, ist schon oben (S. 62) erwähnt.

Boillot[4]) empfiehlt die Anwendung von Ozon zum Conserviren von Fleisch, Milch etc. Es ist jedoch schwer einzusehen, wie hierbei eine conservirende Wirkung auf die Dauer möglich sein soll, da das zur Anwendung gebrachte Ozon voraussichtlich in kürzester Zeit durch die zu conservirenden Stoffe selbst zerstört sein muss.

Zum Entfuseln des Whisky soll das Ozon nach M. Widemann[5]) mit grossem Erfolg in Amerika verwendet werden. Schon bei blosser Berührung mit ozonisirter Luft verliert der Sprit nach Widemann den brennenden Geschmack, nach 20 Minuten langer Behandlung soll er das angenehme Aroma eines zehn Jahre gelagerten Whisky angenommen haben. In einer zu Boston im Juli 1870 errichteten Fabrik werden angeblich in je 6 Arbeitstagen 300 Fässer à 40 Gallons Whisky nach diesem Verfahren verarbeitet. Löw hat für diese Zwecke einen besonderen Apparat zur Erzeugung des Ozons im Grossen construirt, der schon früher (S. 35) beschrieben ist. — Von anderer Seite wird übrigens behauptet,[6]) der mittelst Ozon entfuselte Sprit behalte seinen Wohlgeruch nicht, werde vielmehr sehr bald wieder fuselig und nehme dem entsprechend den brennenden Geschmack auch bald wieder an.

Zur Darstellung von Essigsäure resp. von Essig aus Weingeist ohne Gährung soll nach Wide-

---

[1]) Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellg. 1873. Bd. III. Abthlg. I, 24.
[2]) Siehe darüber Seite 29.
[3]) Dingl. Polyt. Journ. CCXXI, 96. D. R. Pat. Nr. 1674 v. 10. Aug. 1877.
[4]) Annal. d. Chem. u. Ph. CXVIII, 232.

[1]) Behrens u. Jacobsen: Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. v. Wittstein XXII, 230.
[2]) Böttger: N. Rep. Pharm. XXI, 181.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 543. Engl. Patent Nr. 2878 v. 26. Oct. 1871 v. Angell.
[4]) Compt. rend. LXXXI, 1258.
[5]) Ibid. LXXV, 538.
[6]) Stohmann in Muspratt's „Technisch. Chemie", III. Aufl. I, 458.

mann[1]) das Ozon in Amerika ebenfalls im Grossen angewendet werden, und auch hierzu ist der vorhin erwähnte Ozonerzeuger von Löw ganz besonders eingerichtet. Der Weingeist, mit dem Siebenfachen seines Gewichtes Wasser verdünnt, läuft dabei in einem grossen Holzbottich über geneigte Zwischenböden in dünner Schicht herunter und begegnet dem ozonisirten Luftstrom, dessen Eintritt unten erfolgt.[2]) Nach Widemann wurden in einem Etablissement zu White Plains 1871 täglich 30, 1872 schon 90 Fässchen Essig à 40 Gallons pro Tag aus Mais-Whisky nach dieser Methode gewonnen. Nach dem Patent von Turner und Vanderpool[3]) fliesst die zu säuernde Flüssigkeit in feinen Strahlen in eine Kanne, in welche gleichzeitig Ozon einströmt. Das Ozon wird dabei wie bei Löw mittelst Durchleitens von atmosphärischer Luft durch Bunsen'sche Flammen erzeugt.

Auch zur Darstellung von Aldehyd zur Aldehydgrünfabrikation wird die Oxydation des Alkohols mittelst Ozons empfohlen.

Goppelsröder[4]) hat künstlich ozonisirte Luft zum Entwickeln gewisser Farben auf Zeugen in der Färberei und Druckerei empfohlen. Selbstverständlich darf auch hierbei kein Ueberschuss von Ozon zur Anwendung kommen, da sonst eine zu weit gehende Oxydation und ein Bleichen der betreffenden Farben erfolgen würde. Ein Versuch mit Entwickelung eines Anilinschwarz hat ihm sehr günstige Resultate ergeben.

Endlich mag noch erwähnt werden, dass Hunt[5]) sich ein Verfahren patentiren liess, bei welchem mittelst Durchschlagens des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von comprimirter schwefliger Säure und atmosphärischer Luft Schwefelsäure gebildet wird. Zur Zeit hat selbstverständlich diese Methode noch entfernt keine Aussichten, im Grossbetrieb Anwendung zu finden.

So ersehen wir denn aus den hier mitgetheilten Thatsachen, dass zwar schon sehr viele Versuche über die Darstellung und die Verwendung des Ozons zu technischen Zwecken gemacht worden sind, dass dieselben zu den erwarteten günstigen Resultaten jedoch noch nicht geführt haben. Gewiss würde das Ozon ein vorzügliches Oxydationsmittel bei sehr vielen in der Technik zu vollziehenden Prozessen abgeben, bei welchen der gewöhnliche Sauerstoff nicht die wünschenswerthe chemische Energie besitzt, oder für welche andere stark oxydirende Substanzen wegen der entstehenden Nebenproducte ungeeignet sind. Es wäre, wie z. B. beim Bleichen von Zucker, von Oelen und Fetten, von Paraffin, Stearin u. s. w., ohne Zweifel das bequemste und reinlichste aller Bleichmittel; denn während beim Bleichen mit Chlor immer Salzsäure, bei Anwendung von schwefliger Säure immer Schwefelsäure nebenbei gebildet werden, findet bei der Einwirkung des Ozons höchstens eine Ausscheidung von gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser statt und das Gleiche gilt auch für alle übrigen Processe, bei welchen die stark oxydirende Wirkung des Ozons verwerthet werden soll, wie z. B. bei der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure oder zu Aldehyd, beim Entwickeln von Farben, bei seiner Verwendung als Desinfectionsmittel etc. Eine brauchbare billige Methode der Darstellung des Ozons im Grossen würde deshalb für die Industrie von weittragenden Folgen sein.

---

[1]) Compt. rend. LXXV, 538.
[2]) Beschreibung dieses Apparates siehe S. 35.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1553. Engl. Pat. Nr. 1905 v. 24. Juni 1872.
[4]) Dingl. Polyt. Journ. CCXIX, 540.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 207.

Fig. I.

Fig. II.

Fig. III.

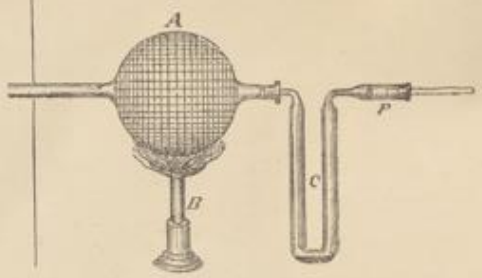


Fig. IV.

Fig. V.

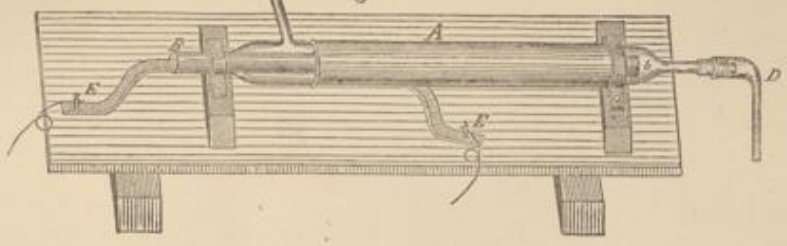


Fig. VI.

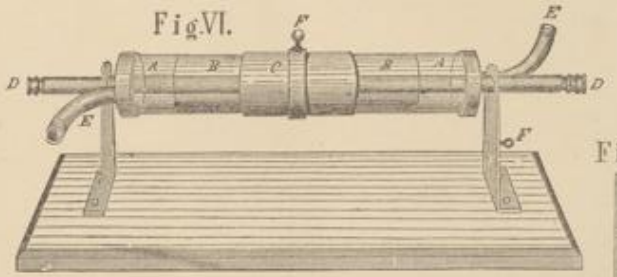


Fig. VII.

Fig. VIII.

Fig. IX.

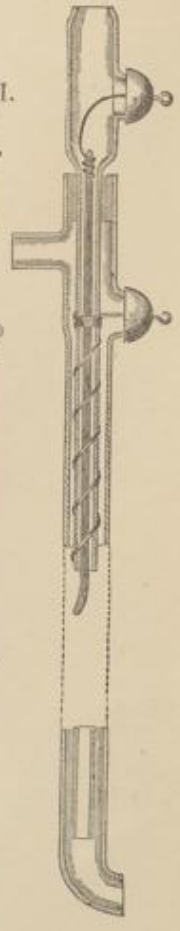


Fig. X.

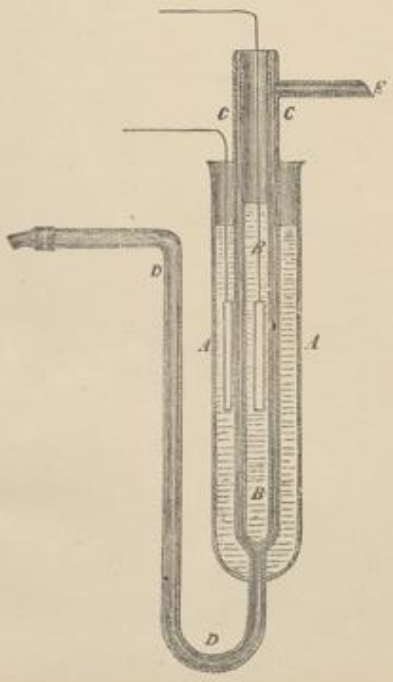


Fig. XI.

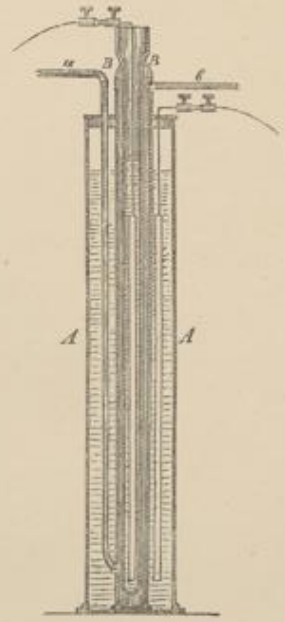


Fig. XII.

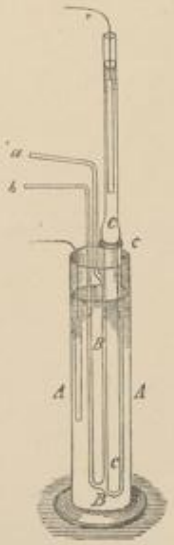


Fig. XIII.

Fig. XIV.

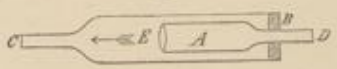


Fig. XV.

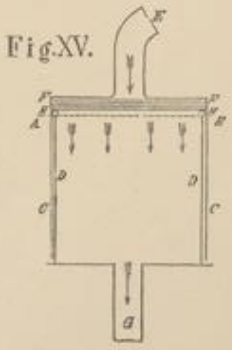


Fig. XVI.

Fig. XVII.