

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Historisch-kritische Studien über das Ozon**

**Engler, Carl**

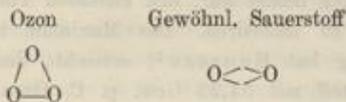
**Halle a. d. S., 1879**

Bildungsweisen des Ozons

[urn:nbn:de:bsz:31-266621](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-266621)

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<sup>1)</sup>, während das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen besteht, die sich gegenseitig doppelt binden:



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.

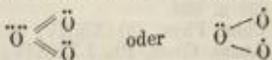
### Bildungsweisen des Ozons.

1. Mechanische Verdichtung gewöhnlichen Sauerstoffs. 2. Uebertritt von Elektrizität in Sauerstoffgas oder sauerstoffhaltige Gasmische. Beim Verdampfen des Wassers. 3. Im Momente der Ausscheidung des Sauerstoffs aus chemischen Verbindungen durch Erhitzen, Elektrolyse, doppelte Umsetzung, beim Wachs- thum 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 Rück- sicht auf den inneren Vorgang, der dabei statt hat, in die folgenden vier Gruppen bringen.

1. Bildung von Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff durch blos mechanische Verdich- tung desselben. Feinvertheilte edle Metalle, wie Gold und Platin, absorbiren, wie längst bekannt ist,

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



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

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.<sup>1)</sup>

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 Atomgruppierung in der Weise eintritt, dass einzelne dieser Moleküle zerfallen und sich zu neuen Molekülen ( $Oz = O^3$ ) 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  $\frac{2}{3}$  seines Volumens möglich wäre. Will man deshalb 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 Sauerstoffgasentwicklung, welche die mit Sauerstoff in Berührung gewesenen feinvertheilten Metalle zeigen.

Für meine Auffassung sprechen auch die Erfah- rungen, welche in neuester Zeit Pietet<sup>2)</sup> und Cail- letet<sup>3)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Siehe Schönbein: Verhandln. d. naturf. Ges. Basel II, 35. Journ. prakt. Chem. LIV, 65.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chim. Phys. (5) XIII, 145.

<sup>3)</sup> Ibid. (5) XV, 132.

Die mehrfach angenommene Ozonbildung durch bloß mechanische Verdichtung<sup>1)</sup> gewöhnlichen Sauerstoffs ist deshalb nicht als erwiesen zu betrachten.

2. Bildung von Ozon beim Uebertritt von Elektrizität 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 Elektrizität 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 Elektrizität auf Sauerstoff bildet, ist sehr verschieden je nach der Art und Weise, wie die Elektrizität 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<sup>2)</sup> haben bei ihren dahin gehenden Versuchen gefunden, dass sich der Sauerstoff um  $\frac{1}{12}$  seines Volumens mittelst stiller Entladung contrahiren<sup>3)</sup>, also zu 25 % seines Gewichtes in Ozon ver-

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Phil. Trans. 1860, 113. Poggend. Annal. CXII, 249.

<sup>3)</sup> 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.

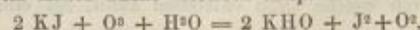
verwandeln lässt, während beim Durchschlagen des Funkens durch derartig ozonisirten Sauerstoff eine Wiederausdehnung um  $\frac{3}{4}$  der Contraction, also eine Verminderung des Ozongehalts auf 6,25 Procent stattfindet. Den gleichen Ozonisationsgrad erhielten Andrews und Tait auch beim directen Durchschlagen 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<sup>4)</sup> 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<sup>5)</sup> 17,22 Gew. p. C. Ozon<sup>6)</sup>. 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 Bequerel<sup>4)</sup> beobachtet, Andrews und Tait<sup>5)</sup>, so wie v. Babo<sup>6)</sup> bestätigt haben.

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

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.

<sup>4)</sup> 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 bloß dem dritten Theile desselben entspricht:



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

<sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 297.

<sup>6)</sup> Siehe auch Andrews u. Tait: Lond. R. Soc. Proceed. IX, 606. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXII, 185 L'Hôte 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.

<sup>7)</sup> Annal. Chim. Phys. (3) XXXV, 62. Compt. rend. XXXIV, 399. Annal. Chem. Ph. LXXXIV, 203.

<sup>8)</sup> Lond. R. Soc. Proceed. IX, 606. Phil. Mag. (4) XVII, 435. Annal. d. Chem. u. Ph. CXII, 185.

<sup>9)</sup> Annal. d. Chem. u. Ph. Suppl. II, 285.

durch die Wirkung der Elektrizität wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Ganz die gleiche Erscheinung zeigt sich übrigens auch beim Elektrisieren eines Gemisches von 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff mittelst stiller Entladungen<sup>1)</sup>, wobei auch die Condensation d. h. hier die Ammoniakbildung unter dem Einflusse der Elektrizität 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 Elektrizität<sup>2)</sup>.

Ueber die sonstigen Bedingungen, unter welchen der Sauerstoff die stärkste Ozonisation erleidet, sind von v. Babo<sup>3)</sup>, insbesondere aber von Houzeau<sup>4)</sup> eingehende Untersuchungen angestellt worden. Es geht daraus hervor, dass die Ozonisation des Sauerstoffs zunimmt mit dem Druck und mit abnehmender Temperatur<sup>5)</sup>, 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 Elektrizität, nimmt aber ab mit dem Abstand der Elektroden; sie wird nicht verhindert dadurch, dass die Elektroden mit dünnen Glasröhren umgeben sind, variiert aber je nach der Grösse der Oberfläche derselben. Im reinen Sauerstoff bildet sich etwa das 7—10fache Ozon, wie in atmosphärischer Luft<sup>6)</sup>. Je trockener das Gas, desto günstiger die Bedingungen (v. Babo).

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

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 Reibungselektrizität statt. Bellucci<sup>3)</sup> 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.<sup>4)</sup> Gorup-Besanez<sup>5)</sup> 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<sup>6)</sup> 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,<sup>7)</sup> der schon im Jahre 1856

<sup>1)</sup> P. u. A. Thénard: Compt. rend. LXXVI, 963.

<sup>2)</sup> Ueber die Wirkung der Elektrizität 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.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Ph. Suppl. II, 265.

<sup>4)</sup> Compt. rend. LXX, 1286. Chem. Centr. 1870, 438.

<sup>5)</sup> v. Babo giebt an, dass die Ozonmenge ziemlich gleich bleibt zwischen  $-19$  und  $+95^{\circ}$ .

<sup>6)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Compt. rend. LXXXII, 1281. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 962.

<sup>2)</sup> Nach Hollmann (aus Archiv. néerland. des sciences exact. et natur. III, 26) im Jahresber. f. Chem. 1863, 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.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 905; 1876, 581. Gazz. chim. ital. 1876, 88.

<sup>4)</sup> „Ozone and Antozone“ b. Fox, London 1873, 100 u. 108.

<sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CLXI, 232.

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 905.

<sup>7)</sup> Compt. rend. XLII, 941 und XLIII, 216.

seine bezüglichen Wahrnehmungen gegenüber Cloëz<sup>1)</sup> aufrecht erhielt, und auch schon diese Art der Ozonisation auf Reibungselektricität zurückführte.<sup>2)</sup>

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, Fäulnisprocesse, 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,<sup>3)</sup> welcher beobachtete, dass der beim Erhitzen von Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, chlorsaurem, bromsaurem und jodsaurem Kali entstehende Sauerstoff einen ganz geringen Ozongehalt zeigt. Auch Kingzett<sup>4)</sup> fand in dem aus Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd durch Erhitzen dargestellten Sauerstoffe etwas Ozon. Ueberjodsäure scheidet beim Erhitzen auf 130—135° ebenfalls ozonisirten Sauerstoff ab.<sup>5)</sup>

b) Die Bildung des Ozons durch Zerlegung des Wassers mittelst des elektrischen Stromes (Elektrolyse) ist eine der ältesten Ozonbildungen, die wir überhaupt kennen. Schon Cruiks-

hank 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.<sup>1)</sup>

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,<sup>2)</sup> und hat sich als günstigstes Verhältniss zur Darstellung ozonisirten Sauerstoffs auf elektrolytischem Wege 1 Vol. Schwefelsäure auf 5 Vol. Wasser herausgestellt.<sup>3)</sup> Nach Baumert<sup>4)</sup> sollen besonders günstige Resultate erhalten werden, wenn das Wasser mit Schwefelsäurehaltiger Chromsäure angesäuert ist; ob jedoch andererseits Alkalien die Bildung von Ozon bei Elektrolyse des Wassers vollständig hindern, wie Osann<sup>5)</sup> gefunden hat, bedarf noch der Bestätigung. Schönbein<sup>6)</sup> 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<sup>7)</sup> 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<sup>2</sup>) und indem einige

<sup>1)</sup> Compt. rend. XLIII, 38, 762; Annal. d. Chim. et Phys. (3) L, 87.

<sup>2)</sup> Hare (Sill. Am. J. (2) XII, 434) hat im Jahre 1851 beobachtet, dass Kieselsteine beim Reiben Ozongeruch geben.

<sup>3)</sup> Verhandlg. d. naturf. Ges. Basel I, 252. Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 286.

<sup>4)</sup> Chem. News XXV, 242.

<sup>5)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Bericht über d. Verhandlg. d. naturf. Ges. Basel IV, 58, 66. Abhandlg. d. II. Classe d. bayr. Akad. d. Wiss. III. Abtheilg. I, 257. Poggend. Annal. L, 616.

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

<sup>3)</sup> Hoffmann: Poggend. Annal. CXXXII, 607.

<sup>4)</sup> Poggend. Annal. LXXXIX, 38. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 221. Journ. f. prakt. Chem. LIX, 350.

<sup>5)</sup> Poggend. Annal. XCVI, 498. Journ. f. prakt. Chem. LXVI, 102.

<sup>6)</sup> Jahresber. f. Chem. 1855, 289.

<sup>7)</sup> Compt. rend. LVI, 390. Phil. Mag. (4) XXV, 208. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 88. Poggend. Annal. CXVIII, 623. Journ. f. prakt. Chem. XC, 216.

der letzteren mit noch einzelnen Sauerstoffatomen zusammentreffen, bildet sich Ozon ( $O^3$ ).<sup>1)</sup>

c) Bildung des Ozons aus sauerstoffreichen Verbindungen, auf rein chemischem Wege, durch Einwirkung von Säuren. Houzeau<sup>2)</sup> fand zuerst, dass bei der Zersetzung des Bariumsperoxyds 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<sup>3)</sup> nachwies, dass der aus Bariumsperoxyd entwickelte Sauerstoff nur geringen Mengen beigemischten Ozons und Wasserstoffsperoxyds sein eigenthümlich reactives Verhalten verdanke. Bald nach Houzeau's Veröffentlichung fand Bertazzi,<sup>4)</sup> dass übermangansaures Kali mit Schwefelsäure, Schönbein,<sup>5)</sup> dass Silbersperoxyd mit Schwefelsäure das gleiche Ozon (damals für Antozon gehalten) bilde. Durch Untersuchungen von Weltzien,<sup>6)</sup> Kingzett,<sup>7)</sup> Böttger<sup>8)</sup> u. A. wurden die obigen Wahrnehmungen bestätigt; auch fanden die beiden Ersteren, dass chromsaures Kali mit Schwefelsäure in gleicher Weise ozonhaltigen Sauerstoff liefert. Riche<sup>9)</sup> wies nach, dass bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Wasserstoffsperoxyd 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

<sup>1)</sup> Die Wahrnehmung Meidinger's (Annal. d. Chem. u. Ph. LXXXVIII, 57), dass bei der Electrolyse des Wassers auch noch Wasserstoffsperoxyd 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 Schwefelsäurehaltigen 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.

<sup>2)</sup> Compt. rend. XL, 947. Journ. f. prakt. Chem. LXV, 499. Poggend. Annal. XCV, 484.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CLIV, 215.

<sup>4)</sup> Aus Cimento II, 291 im Jahresber. f. Chem. 1855, 287. Siehe auch Schönbein: Verhandlg. 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.

<sup>5)</sup> Verhandlg. d. naturf. Ges. Basel I, 246. Journ. prakt. Chem. LXVI, 280.

<sup>6)</sup> Annal. Chem. Ph. CXLII, 107.

<sup>7)</sup> Chem. News XXV, 242.

<sup>8)</sup> Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 377.

<sup>9)</sup> Aus Bull. soc. chim., Sitzg. 11. Mai 1860, im Jahresber. f. Chem. 1860, 66.

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 Sauerstoffregern und Sauerstoffträgern in der Pflanzenwelt“<sup>1)</sup> 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, Guajakinctur zu bläuen. Andererseits extrahirte er mittelst Alkohol aus den Pilzen eine Substanz, die, mit dem ausgepressten Saft vermisch, 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 Saft 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<sup>2)</sup> unterstützte 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<sup>3)</sup> den Nachweis zu liefern suchte, dass der durch die grünen Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff immer ozonhaltig sei. Luca<sup>4)</sup> fand, dass atmosphärische Luft, aus einem

<sup>1)</sup> Verhandlg. d. naturf. Ges. Basel I, 339. Journ. prakt. Chem. LXVII, 496. Siehe ferner Schönbein: Verhandlg. d. naturf. Ges. Basel V, 3, 15, 22.

<sup>2)</sup> Chem. News VIII, 103.

<sup>3)</sup> Compt. rend. XLII, 941; XLIII, 216.

<sup>4)</sup> Ibid. XLIII, 865.

Räume mit Pflanzen kommdend 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,<sup>1)</sup> Brame,<sup>2)</sup> Poey,<sup>3)</sup> Daubeny<sup>4)</sup> u. A. vertreten die gleiche Ansicht und auch Griessmeyer<sup>5)</sup> findet in den mit Wasser zerriebenen frischen Ahornblättern Ozon.

Zuerst trat Cloëz<sup>6)</sup> 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,<sup>7)</sup> Huizinga<sup>8)</sup> u. A. Insbesondere aber durch die in neuerer Zeit angestellten Versuche von Bellucci<sup>9)</sup> und Fautrat<sup>10)</sup> 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 Entwicklung 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 Tannenwäldungen, der Sauerstoff der Luft eine Umwandlung in Ozon erleidet. Nach den Untersuchungen von Ebermeyer (siehe weiter unten) ist in der That die Waldluft ozonreicher.<sup>11)</sup> 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 Oxydationsprocessen. Bald nach der Entdeckung des Ozons machte Schönbein<sup>1)</sup> die Beobachtung, dass langsam sich oxydirender Phosphor den gleichen activen Sauerstoff bilde, den er durch Elektrisieren 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, schwefeliger Säure, phosphoriger Säure, Arsenwasserstoff, Stibäthyl, von sich oxydierenden Metallen u. a. m., wies er Bildung von Ozon nach<sup>2)</sup>.

Wenn wir den chemischen Vorgang bei der Bildung des Ozons nach den unter 3. angeführten Processen 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 gleichzeitig 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<sup>3)</sup>. Darnach

<sup>1)</sup> Compt. rend. LV, 731.

<sup>2)</sup> Instit. 1856, 282. Jahresber. f. Chem. 1856, 267.

<sup>3)</sup> Compt. rend. LVII, 344. Chem. Centr. 1864, 351.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. VI, 208.

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 835.

<sup>6)</sup> Compt. rend. XLIII, 38, 762. Annal. d. Chim. Phys. (3) L, 80; später: Bull. soc. chim. (2) III, 86. Chem. Centr. 1865, 1152.

<sup>7)</sup> Aus Scheik. Onderz. III, deel, tweede stuk, Onderz. 160, im Jahresber. f. Chem. 1863, 159.

<sup>8)</sup> Journ. f. prakt. Chem. CII, 203.

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 756.

<sup>10)</sup> Compt. rend. LXXXIII, 752.

<sup>11)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Ber. über d. Verhandlg. d. naturf. Ges. Basel VI, 16.

<sup>2)</sup> Verhandlg. 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.

<sup>3)</sup> 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<sup>1)</sup>. Dass das Ozon in einem über feuchtem Phosphor befindlichen abgeschlossenen Raum von selbst wieder verschwindet, ist eigentlich selbstverständlich, denn indem allmählig 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 ozonieren, wie durch stille elektrische Entladungen<sup>2)</sup>.

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.<sup>3)</sup> 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, Guajakinctur 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 halten können. Berthelot<sup>1)</sup> 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<sup>2)</sup> 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<sup>3)</sup> Untersuchungen angestellt und ist der Ansicht, dass dieselbe

<sup>1)</sup> 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.

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

<sup>3)</sup> 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, 185, 188; 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.

<sup>1)</sup> Annal. Chim. Phys. (3) LVIII, 445. Instit. 1859, 272.  
<sup>2)</sup> Compt. rend. L, 829. Instit. 1860, 163. Journ. prakt. Chem. LXXXI, 117.

<sup>3)</sup> 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 Wasserstoff-superoxyd und Kampfersäure zerfällt<sup>1)</sup>.

Im Hinblick auf alle bei den Untersuchungen mit Terpentingöl 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 Terpentingöls 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 abgibt. Der Umstand, dass auch die Dämpfe des Terpentingöls 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 Terpentingöl 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 Guajakinctur, in welcher letzterer wir ebenfalls eine sehr leicht wieder zersetzbare Sauerstoffanlagerung an das Guajakharz annehmen, auch muss hier daran erinnert werden, dass nach Houzeau und Renard<sup>2)</sup> das Benzol bei Behandlung mit Ozon eine höchst explosive Verbindung, das Ozobenzin, bildet<sup>3)</sup>, die wahrscheinlich auch nur als eine derartige molekulare, sehr leicht wieder zersetzliche Anlagerung zu betrachten ist. Was übrigens die oxydirenden Terpentingöldämpfe betrifft, so ist es, ohne dass man zu der Annahme gelösten Ozons im Terpentingöl 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<sup>4)</sup> 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 Terpentingöl, annehmen — mit der verdunsteten Aethermenge ungefähr proportional ist.

<sup>1)</sup> Papasogli (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 84) hat gefunden, dass Terpentingöl mit Natrium an der Luft geschüttelt eine Säure bildet, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und gegen 97° schmilzt.

<sup>2)</sup> Compt. rend. LXXVI, 573.

<sup>3)</sup> Das Nähere darüber siehe S.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Biologie IX, 424.

Die oxydirende Wirkung der Blutkörperchen darf mit derjenigen des Terpentingöls und verwandter Stoffe nicht, wie schon vielfach geschehen, in directen Vergleich gebracht werden. Die Blutkörperchen sind nach Schönbein<sup>1)</sup> im Stande, aus gewissen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Wasserstoff-superoxyd, ozonisirtem Terpentingöl, ozonisirtem Aether) den Sauerstoff auszuschleiden oder richtiger zur oxydirenden Wirkung gegenüber anderen Stoffen zu bringen. So werden Guajakinctur 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<sup>2)</sup> 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<sup>3)</sup>, Pincus<sup>4)</sup>, Struve<sup>5)</sup>, Löw<sup>6)</sup> 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

<sup>1)</sup> Verhandlungen d. naturf. Ges. Basel I, 467; II, 9.

<sup>2)</sup> Siehe Schönbein: Verhandlgn. d. naturf. Ges. Basel II, 14.

<sup>3)</sup> N. Repert. Pharm. XXIII, 372.

<sup>4)</sup> Poggend. Annal. CXLIV, 480.

<sup>5)</sup> In d. Jahresber. f. Chem. 1870, 199 aus N. Petersburg. Acad. Bull. XV, 325.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1870, 65. Chem. Centr. 1870, 113, 886.

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<sup>1)</sup> bei Verbrennung von Wasserstoff, Oel, Holz etc. in atmosphärischer Luft die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak wahrgenommen haben, eine Beobachtung, deren Richtigkeit Zöllner und Grete<sup>2)</sup> in neuerer Zeit bestätigt haben, hätte jene Versuche der Vorwurf treffen können, dass die salpetrige Säure zu Täuschungen Veranlassung gegeben habe.

Nach Than<sup>3)</sup>, Struve<sup>4)</sup>, Löw<sup>5)</sup>, Schnauss<sup>6)</sup> und Radulocoitsch<sup>7)</sup> 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 umgibt, rasch absaugt und durch angesäuerten verdünnten Jodkaliumstärkekleister leitet, welcher letzterer dadurch sich blau färbt. Auch bei anderen Flammen lässt sich in ähnlicher Weise Ozon nachweisen<sup>8)</sup>. 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 vereinigt, 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<sup>1)</sup>.

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 Consumption des Sauerstoffs, gebildet werden kann.

#### Darstellung des Ozons.

1. Durch Elektrisieren 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 Verbrennungsprozesse, 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 Elektrizität 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 Polen eines In-

<sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 129. Annal. Chem. Ph. CXXXIV, 1. Chem. Centr. 1862, 625, 639.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 2144.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) I, 415. Chem. Centr. 1870, 305.

<sup>4)</sup> N. Petersb. Acad. Bull. XV, 325.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1870, 65. Chem. Centr. 1870, 113.

<sup>6)</sup> Arch. Pharm. (2) CXLII, 193.

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1454.

<sup>8)</sup> Böttger (Chem. Centr. 1870, 161) und Böcke (Chem. News XXII, 57) suchten zwar nachzuweisen, der Erstere, dass bei den angeführten Verbrennungsprozessen nur kohlen-saures Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd; 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.