Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Historisch-kritische Studien über das Ozon

Engler, Carl Halle a. d. S., 1879

Darstellung des Ozons

<u>urn:nbn:de:bsz:31-266621</u>

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?) 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. Mittelst feuchten Phosphors.
 Dur Leuchtgas.
 Elektrolyse des Wassers. 3. Durch Verbrennen von assers. 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

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

Die älteste schon von Schönbein und nach ihm von Marignae 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-

1870, 305

Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 129. Annal. Chem.
 Ph. CXXIV, 1. Chem. Centr. 1862, 625, 639.
 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 2144.
 Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) I, 415. Chem. Centr.

<sup>1870, 305.

4)</sup> 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.

^{&#}x27;) 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 hålt 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 sehon 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 Wills1) 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 Metalleylinder, 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 Eintrittsresp. Entbindungsröhre für das Sauerstoffgas.

Fig. 7 beigef. Taf. ist die sehr wirksame Ozonisationsröhre von v. Babo") 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. 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 hendtzen.

²⁾ Poggend. Annal. CII, 120,

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 769.
 "Nature" VIII, 148.
 Annal. d. Chem. u. Ph. II. Suppl. 267.
 Engleru. 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.

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 cone. 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-

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

Zusammenhang folgt jedoch, dass darunter nur der-jenige Theil des ozonisirten Saverstoffs verstanden ist, der auf Jodkalium jodansscheidend gewirkt hat, also der dritte Theil, so dass die von Houzeau angegebene Zahl mit 3 zu multipliciren ist, um die Gesammtozonmenge auszu-drücken (siehe auch S. 24).

^{*)} Compt. rend. LXXV, 214 u. 1712.

Compt. rend. LXXV, 118. Bericht einer akad. Commission über d. Apparat; ibid. 1735.
 Regnault-Strecker's Lehrbuch d. anorg. Chem. IX. Aufl. v. Wislicenus, S. 73.
 "Kurzes Lehrbuch d. anorg. Chemie" v. H. Kolbe S. 166.
 Appal d. chim. phys. (5) X. 165.

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 Volta1) soll man dabei eine dreimal so starke Ozonisation erhalten. Wright2) 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") bedienen sich eines Apparates, der ganz ähnlich dem Siemens'schen eingerichtet ist. Derselbe besteht aus zwei Glasröhren, das innere 2 cm, das äussere 21/2 cm weit, das erstere innen, das letztere aussen mit Stanniel belegt und mit der Holtz'sehen 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 100 und bei Durchgang von 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 1/3

dieser Menge erhalten werden konnte. Gianetti und Volta empfehlen die Holtz'sche Maschine besonders zur Ozonbereitung in grossem Massstabe.

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 enthalt (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. Sangster¹) 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 Gefüss. 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-

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

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 815. Ver. Staat.
 Pat. 199,997 vom 29. Oct. 1877.
 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 275. Wagner's Jahresber, 1875, 463. Engl. Pat. Nr. 3190 v. 2. Oct. 1873.
 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 2059.
 Ibid, 1877, 904. Engl. Patent. Nr. 3294 vom 20.
 Sent. 1875.

Sept. 1875.

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 Vanderpcol 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 eomprimirte 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 ehemischem 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 Kautschukschlaueh mit ihm verbunden, ein kleines Kölbchen, das feingepulvertes übermangansaures Kali enthält. Durch Neigen des Kölbehens 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. 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-

Annal. d. Chem. u. Ph. CXCVIII, 30.
 Ber d. deutsch. chem. Ges. 1872, 123.
 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1-73, 1553.
 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.
 Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 6.

¹j. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 275. Wagner's Jahresber. 1875, 463. Engl. Pat. Nr. 3190 v. 2, Oct. 1878.

selben aus jenen Salzen zu technischen Zwecken nicht

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 Tait2) 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 - 400 einem Drucke von 31/2 Atmosphären aus, ohne Condensation zu einer Flüssigkeit wahrnehmen zu können. Beim Erhitzen auf 2370 zerfällt es nach Andrews4) in gewöhnlichen Sauerstoff unter Vergrösserung seines Volumens auf das 11/2 fache. Andrews und Tait5) geben später die Zerfalltemperatur zu 270° an, während Marignae 300-4000 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 Ozens 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 Berthe lot 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 ezonhaltige 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-Blättehen 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, wiihrend 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

(a) Cailletet und Pictet haben, so viel mir bekannt,

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

"Ozone and Antozone" b. Fox, 267.
 Schönbein; Ber. über d. Verhandign. d. naturf.
 Ges. Basel IV, 67.

*) Schönbein: Poggend. Annal. LXVI, 293.

** 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.

*) Annal. d. Chem. u. Ph. LIV, 130.

*) Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.

*) Annal. chim. phys. (4) XXVII, 15.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 520; 1873, 806. Annal. d. Chem. u. Ph. CLXXIV, 1.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1224.

*) Ibid. 1879, 1831.

*) Ber. d. deutsch.
*) Ibid. 1879, 1831.

BLB