Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Historisch-kritische Studien über das Ozon

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

Die Nachweisung und Bestimmung des Ozons

urn:nbn:de:bsz:31-266621

ausnehmend starke, nach Houzeau1) die 40 fache 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. Guajaktinetur 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. Thenard2) 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 Nasse4) 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.

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. Guajaktinetur wird

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 fraher 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, 1698.

<sup>874, 1028.

9</sup> Schon Meissner (Göttinger Nachrichten 1863, 264).

Schönbein (Journ, f. prakt. Chem. CVI, 272; Verhandigu.

d. naturf, Ges. Basel 1868), Struve (Journ, f. prakt. Chem.

CVII, 506; Zeitschr, f. analyt, Chem. VIII, 315, XI, 289).

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

des Attacachilles aggiesen. ouer Schnee das Vornandensein des Wasserstonsuperoxydes 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.

¹⁾ Compt. rend. LXXV, 349. 2) N. Repert. Pharm. XXI, 452. 5) Compt. rend. LXXVI, 572; Monit. scientif. (3)

III, 340.

4) Poggend, Annal. CVIII, 471. Jeurn. f. prakt. Chem. LXXVIII, 63. Chem. Centr. 1800, 33.

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 Stiekstoffs, 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 sieh 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?) 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,

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

von welcher 100 cbm durch 0,01 g Sauerstoff entbläut werden, muss man = 2,56 | 256 ebm auf 0,039 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 Chromsiture; Cossa 3) leitet zur Fernhaltung stickstoffhaltiger Stoffe vorher durch concentrirte Kalilauge. Zenger4) 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⁾ Poggend Annal LXXXIX, 38.
3) Wien. Akad. Ber. XXII, 211.
4) Zeitschr. f. anal. Chem. VI, 24.
5) Wien. Akad. Ber. XXIV, 78.
5) Compt. rend. LXXXII, 900.
6) Annal. d. Chem. u. Ph. CXCVI, 244.
7) Compt. rend. LXXV, 174.
9) 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; wiihrend 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 Houzeau⁵ 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 00 bezeichnet) bis dunkelblau (= 100), 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'sehen 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

Compt. rend, XLV, 873.
 Compt. rend. LXXVI, 574.
 Journ. f. prakt. Chem. LVI, 349.
 Compt. rend. LXI, 939.

⁴⁾ Compt. rend. L.2 *) Ibid. LXI, 1113

¹⁾ Moffat nimmt auf 1 KJ nur 2¹/₈, 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, sehweftige 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 verffüchtigt; 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), Campani4), 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.

Andrews1) 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 Versuch2), 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.

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) sehaltet 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

Dieser Versuch wäre in der That beweisend für die

Anwesenheit des Ozons in der Luft, wenn nicht der durch Schöne in derselben constatirte Wasserstoffsuper-

oxyddampf sich dabei ebenso wie Ozon verhalten würde.

BLB

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Ph. CLIV, 215.
2) Archiv f. wiss. Heilkunde II, 29.
3) Compt. rend. XLIII, 58 u. 762.
4) Ciment. IV, 112.
5) Compt. rend. XLIV, 1104.
6) Compt. rend. XLV, 873.
1) Chem. Contr. 1892, 882.

⁷ Chem. Centr. 1862, 886.

Compt. Centr. 1862, 886.
Arch. Pharm. (2) CXIII, 1.
Phil. Mag (4) XXVII, 229.
Compt. rend. LXI, 959.
Journ. prakt. Chem. XCV, 311.
Annal. Chem. Pharm. CXXXVIII
Journ. prakt. Chem. UI, 198.
Zeitschr. analyt. Chem. VI, 208.

CXXXVIII. 129

Zeitschr. analyt. Chem VI, 208, Bull. soc. chim. (2) XI, 210. Chem. Centr.

 [&]quot;Ozone and Antozone" by Fox, London 1873, 201.
 Compt. rend. LXXXII. 900.
 Gazz. chim. ital. VII, 297. Ber. d. deutsch. chem.
 Ges. 1877, 1383.

Phil. Mag. (4) XXXIV, 315. Chem. News XVII, 32.
 Annal. d. Chem. u. Ph. Suppl. VI, 125. Poggend. Annal. CXXXI, 659.

a) Poggend. Annal, CLII, 326. Nature IX, 386, a) "Ozone and Autozone" by Fox, London 1873, 216.

Papiers röthlichbraume Farbe annahm, wenn er die hügel 1) bei seinen Bestimmungen des atmosphärischen 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, wahrzu-

Auch von Moffat1), Lowe1), Negretti und Zambra 2), Jame 2), Day 2), Polli 2), Osann 3), Dewar 2) und Lerebours 3) sind Abanderungen 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 Wolffhügel4) über die Methode der Bestimmung des Ozons in der Luft nach dem Vorgange von Mitchell b) und von Fox 6) aufgestellt Er macht mit Recht darauf aufmerksam, worden. 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 WolffOzons der auf beigefügter Tafel Fig. 13 abgebildeten "Ozonbüchse". Dieselbe besteht aus einer engeren, nur 8 mm weiten Glasröhre A, die mittelst eines Stückehens 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 einund 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 α 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 sieh bei den nümlichen 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

[&]quot;Ozone and Antozone" by Fox, 169.

Ibid. 170, 171. Siehe bei Wolffhügel: Zeitschr. f. Biol. XI, 408.

^{*} Ibid. XI, 408.

*) Quarterl. Rep. Meteorolog. Soc. of Scotland, 1860.

*) "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 Jodyerflüchtigung 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 sieh 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 gefürbt 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 Guajaktinetur Blaufürbung. Huizinga3) und auch Bérigny4) 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

BLB

^{1) &}quot;Ozone and Antozone" by Fox, London 1878, S. 249—260.

^{-260,} 2) Ibid. 261—266. 3) Ibid. 264. 4) Ibid. 265. 8) Ibid. 262.

⁴⁾ 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 jedenfälls geringen Mengen jener Stoffe, zowie zu den jener 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 Ungenanigkeiten absehen zu dürfen. bedingten Ungenauigkeiten absehen zu dürfen. Journ. f. prakt. Chem. CI, 321. Chem. Centr.-Bl.

^{1868, 314.}

Journ. f. prakt. Chem. CH, 193.

Compt. rend. 1867, July. Bull. soc. chim. (2) XI, 210. Chem. Centr.-Bl. 1869, 272.

e) 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 Guajaktinetur. Um sich gegen eine solche Täuschung sicher zu stellen, kann man neben den Thalliumpapierstreifen noch solche mit einem Bleisalz befeuchtete exponiren, welch letztere uur durch Schwefelwasserstoff, nicht aber durch Ozon gebräunt werden. Trotz 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 Thalliumexydul 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 Houzeau2), 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 Au- 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 Kubikeentimeter 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 Sittigen 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 12bis 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

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

Annal. d. Chem. u. Ph. CXCIII, 58.
 Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 5
 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 Hygieniker sehon seit Jahrzehnten beschäftigt; auf 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 Ozoutagen, 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 hervertritt, 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 21/4 Zoll engl.; sie müssen in gutverkorkten Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt werden.

Das Ozon als Bestandtheil der Atmosphäre.

 Natürliche Ozonquellen.
 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 Wind-stärke und Windrichtung, mit der Höhe über der Erdober-fläche, 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

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.

3) "Ozone and Antozone" by Fox, London 1873, 289.

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 Ansieht 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.

Houzeau2), 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) &}quot;Ueber d. Erzeugung d. Ozons auf chem. Wege", Basel 1844, S. 21. Ferner: Ber. über d. Verhandign. d. naturf. Ges. Basel IV, 70. 2) Annal. d. chim. phys. (4) XXVII, 60.