

- 7) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 12.
- 8) *Archives des sciences phys. et nat.* Octobre.
- 9) Journal für practische Chemie. Heft 4, 5, 6, 7.
- 10) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. Bd. V, 4.
- 11) Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten in Wien.
- 12) *The American Chemist.* September.

#### Durch Kauf:

- 1) *Comptes rendus.* No. 13, 14.
- 2) Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 210, 1.

## Mittheilungen.

### 341. Em. Schöne: Ueber das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander.

(Eingegangen an Hrn. Rammelsberg am 5. October; verlesen von demselben in der Sitzung vom 13. October.)

Die jüngst veröffentlichten Arbeiten von Carius <sup>1)</sup> und Rammelsberg <sup>2)</sup> über die Absorption des Ozons durch Wasser veranlassen mich, im Folgenden die Resultate einiger Versuche kurz mitzuthellen, die von mir bereits vor einem Jahre ausgeführt sind. Bei diesen Versuchen war mein Augenmerk nicht nur darauf gerichtet, was mit dem Wasser beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs vor sich geht, sondern es wurde auch zu constatiren gesucht, ob und in welcher Weise das Wasser auf das Ozon einwirkt.

Das Ozon, mit dem ich experimentirte, wurde ausschliesslich durch die sogenannte stille Entladung erhalten, wobei in der Regel der v. Babo'sche <sup>3)</sup>, in einigen Fällen aber auch der Houzeau'sche <sup>4)</sup> Ozonisationsapparat benutzt wurde.

Bei den Versuchen, die von mir als entscheidend betrachtet wurden, wandte ich Sauerstoff an, der durch Electrolyse erhalten wurde; derselbe wurde direkt aus dem Elektrolyten durch die bei den Versuchen benutzten Apparate, bei denen jegliche organische Substanz sorgfältig vermieden wurde, geleitet. Es wurde ganz besondere Sorge getragen, dass der Sauerstoff keinen Stickstoff enthält. Letzterer wirkt nach dem Zeugniß mehrerer Chemiker <sup>5)</sup> auf Ozon, nach späteren Angaben

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 520.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 603.

<sup>3)</sup> Ann. Ch. Pharm. Suppl. 2, 267, Anm.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 74, 256. 1872.

<sup>5)</sup> Schönbein, Mém. sur l'ozone, 1849. — Andrews, Fogg. Ann. 98. 452, 1855. — Andrews und Tait, ibid. 112, 273. 1860. — Meissner, Untersuch. u. d. Sauerstoff. 1863, S. 124 ff. — V. Babo, Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. 2, 294. 1863. — Houzeau, compt. rend. 70, 1286. 1870.

Meissner's<sup>1)</sup> sehr energisch, sich dabei zu Salpetersäure oxydierend, und ich bin geneigt, die negativen Resultate, welche mehrere Chemiker bei ihren Versuchen über die Absorption des Ozons durch Wasser erhielten, einem Stickstoffgehalt des ozonisirten Gases, mit welchem operirt wurde, zuzuschreiben, wobei jedoch auch das seine Geltung behält, was Carius<sup>2)</sup> in seinem von Rammelsberg mitgetheilten Brief über denselben Gegenstand bemerkt.

Das destillirte Wasser, welches zu den Versuchen benutzt wurde, war vorher so lange mit Ozon behandelt, bis es den Geruch desselben angenommen hatte, zur Beseitigung der Substanzen (organische und Stickstoff), die während des Versuchs möglicher Weise auf das Ozon hätten einwirken können. Bei einem Versuch (No. 6, s. weiterhin die Tabelle) war das Wasser ausserdem noch vorher nach der Methode von Stass<sup>3)</sup> mit mangansaurem Kali gereinigt. Aus dem zu den Absorptionsversuchen benutzten Wasser wurde vor der Behandlung mit Ozon der Stickstoff durch andauerndes Durchleiten von Sauerstoffgas verdrängt.

Die Ergebnisse meiner Versuche bestehen in Folgendem.

1. Ozon oxydirt Wasser nicht zu Wasserstoffhyperoxyd.
2. Ozon wird von Wasser in ziemlich bedeutendem Maasse absorbirt und zwar auch von Wasser von Zimmertemperatur. Das beobachtete Maximum war 0.0189 Grm. oder 8.81 C. C. (reduc.) Ozon ( $O_3$ ) im Liter [bei 18.2° C. und 741.5 Millim. Druck, sowie bei einem Gehalt von 4.93 Gewichts- oder 3.29 Volumprocenten Ozon ( $O_3$ ) im trocknen Gase]. Enthält der ozonisirte Sauerstoff etwas Stickstoff (bei den Versuchen, die in der Tabelle unter No. 6 und 7 mitgetheilt sind, enthielt das Sauerstoffgas 1 bis 2.2 pCt. Stickstoff), so ist die vom Wasser absorbirte Menge Ozon geringer, als unter sonst gleichen Umständen bei Anwendung stickstofffreien Gases.

3. Ozon erleidet in Berührung mit Wasser qualitativ keine Veränderung.

4. Beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs durch Wasser wird der Ozongehalt des Gases vermindert.<sup>4)</sup> Beim einfachen Sammeln ursprünglich trocknen, ozonisirten Sauerstoffgases in einer Wasserwanne beträgt die Ozonabnahme ungefähr den vierten Theil der vorher vorhanden gewesenen Menge. Beim längeren Durchleiten durch Wasser ist der Ozonverlust grösser. Eine Gesetzmässigkeit in der Abnahme

1) Neue Untersuchungen ü. d. elektr. Sauerst. 1869, S. 63.

2) Diese Berichte VI, 604.

3) Untersuch. ü. d. Gesetze d. chem. Proportionen etc. Leipzig, 1867. S. 110.

4) Diese Thatsache ist bereits früher beobachtet von Andrews (Pogg. Ann. 93, 452. 1855), Andrews und Tait (ibid. 112, 252. 1860), Soret (ibid. 121, 272. 1864) und Meissner (Neue Untersuch. ü. d. elektr. Sauerstoff. 1869, S. 63 und 108 ff.)

des Ozongehalts existirt nur insofern, als der Ozonverlust ein desto bedeutenderer ist, je längere Zeit und mit je grösserer Oberfläche das Gas mit dem Wasser in Berührung ist.

5. Da beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffgases durch Wasser weit mehr Ozon aus ihm zum Verschwinden gebracht wird, als gleichzeitig vom Wasser absorhirt wird, und da die Ozonabnahme auch dann noch fort dauert, wenn das Wasser bereits mit Ozon gesättigt ist, so ist die Verminderung des Ozongehalts nicht nur sehr unbedeutend durch die Absorption bedingt, sondern ist als eine Folge der zerstörenden Einwirkung des Wassers zu betrachten.

6. Beim ruhigen Stehen ozonisirten Sauerstoffgases in Berührung mit Wasser erfolgt bei Zimmertemperatur eine allmähliche Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff, wobei nach etwa 3 Tagen der ursprüngliche Ozongehalt auf die Hälfte reducirt, nach 15 Tagen aber alles Ozon bis auf Spuren verschwunden ist.

7. Die Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, in Berührung mit Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur, ist von einer Raumausdehnung begleitet; dieselbe ist gleich dem Volumen, welches die Sauerstoffmenge, die das Ozon dem Jodkalium hätte abgeben können, einnehmen würde.

Dies Resultat ist im Einklang mit dem, welches Andrews und Tait<sup>1)</sup> sowohl wie Soret<sup>2)</sup> bei der Verwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff durch Hitze erhielten.

Ich möchte noch die von mir gemachte Beobachtung erwähnen, dass Ozon, ohne zerstört zu werden, einige Zeit der Haut des menschlichen Körpers anhaftet. Wenn ich, was bei meinen Versuchen häufig vorkam, in dem Wannenwasser, durch welches längere Zeit Ozon geleitet war, manipulirt hatte, so zeigten meine Hände den deutlichsten Geruch nach Ozon, der sich erst nach einer bis zwei Stunden wieder verlor. Dies erinnert an eine Beobachtung Houzeau's<sup>3)</sup>, nach der Ozon poröse Körper, wie Flanell und andere Gewebe, durchdringt und ihnen auf einige Zeit seinen Geruch mittheilt.

Ich lasse schliesslich eine Tabelle folgen, in der man Angaben über die Ozonabnahme beim Durchleiten durch Wasser, sowie über die von Wasser absorhirte Ozonmenge findet. Bei Versuch 1 bis 5 (Gruppe A) wurde das trocken bereitete, ozonisirte Gas einfach in einer Wasserwanne gesammelt und der Ozongehalt vor und nach dieser Operation bestimmt. Bei Versuch 6 bis 10 (Gruppe B) dagegen passirte das ozonisirte Gas vor dem Sammeln das Wasser, welches zu den Absorptionsversuchen diente.

1) Pogg. Ann. 112, 249. 1860.

2) Ibid. 121, 279. 1864.

3) Ann. chim. phys. [4] 27, 16.

## Tabelle

über das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander.

No. des Versuchs.	Herkunft des der Ozonisirung unterworfenen Sauerstoffs.	Zeit des Durchgangs v. je 1 CC. (reduc. auf 0° u. 760 Mm.) trocknen Gases durch irgend einen Querschnitt d. App. Secunden.	Ozongehalt (O <sub>3</sub> ) des Gases.				Verlust an Ozon beim Durchgange d. Wasser. Proc.	Temperatur des Absorptionswassers oder des Wassers der Wanne. °C.	Barometerstand reducirt auf 0° Millim.	Volum des angewandten Absorptionswassers. CC.	Gesamtmenge des durchgeleiteten ozonisirten Gases. CC.	Gehalt des Ozonwassers an O <sub>3</sub> CC.		
			Vor d. Durchleiten durch Wasser. Proc.	Nach d. Durchleiten durch Wasser. Proc.	Nach d. Durchleiten durch Wasser. Proc.	Nach d. Durchleiten durch Wasser. Proc.						Nach Gewicht. Gramme.	Nach Volum. CC.	
1	Aus KClO <sub>3</sub> u. MnO <sub>2</sub>	5.46	7.05	4.70	—	—	20.3	736.1	—	—	—	—	—	} Gruppe A.
2	—	5.12	—	—	5.45	—	19.7	743.9	—	—	—	—		
3	Electrolytisch	6.34	8.72	5.81	6.46	4.31	19.8	743.9	—	—	—	—		
4	—	5.98	8.61	5.74	6.55	4.37	23.9	743.9	—	—	—	—		
5	—	5.87	6.99	4.66	5.21	3.47	20.0	751.4	—	—	—	—	} Gruppe B.	
6	Aus KClO <sub>3</sub> u. MnO <sub>2</sub>	2.62	5.19	3.46	3.81	2.54	23.3	738.6	145	6000	0.0053	2.47		
7	—	3.07	5.57	3.71	3.86	2.57	21.7	740.3	150	6000	0.0112	5.22		
8	Electrolytisch	3.18	4.93	3.29	2.99	1.99	18.2	741.5	121.5	9000	0.0189	8.81		
9	—	8.78	9.19	6.13	5.25	3.50	19.2	754.8	—	2000	0.0181	8.44	}	
10	—	12.94	12.95	8.63	7.08	4.72	19.1	752.2	134.1	—	—	—		

Was das im Handel vorkommende Ozonwasser betrifft, so habe ich keine Gelegenheit gehabt, dasselbe zu untersuchen und gebe zu, dass die Angaben von Waldmann, Behrens, Jacobson, Böttger und Rammelsberg begründet sind, dass der in diesem Handelsartikel auf Jodkalium reagirende Stoff nicht Ozon, sondern irgendetwas Anderes ist. Dass jedoch Ozonwasser zu erhalten ist, das ist von Williamson, Carius, Houzeau und mir bewiesen. Eine andere Frage ist, ob es soweit haltbar ist, dass es mit wirklichem Ozongehalt in den Handel gebracht werden kann. Ich habe auch über diesen Punkt exacte Versuche eingeleitet, die aber noch nicht abgeschlossen sind.

Petrowskoje Rasumowskoje b. Moskau, d. 6./18. August 1873.

Nachschrift. — In der letzten Mittheilung von Carius<sup>1)</sup> über die Absorption von Ozon in Wasser, die mir erst jetzt zugekommen ist, wird im Einklang mit meinen obigen Angaben constatirt, dass auch das durch die sog. stille elektrische Entladung erhaltene Ozon ebenso absorbirbar in Wasser ist, wie das elektrolytische, und zwar nicht nur bei niedriger, sondern auch bei Zimmertemperatur.

Carius hat aus den Resultaten einiger Versuche einen approximativen Absorptionscoefficienten des Ozons abgeleitet. Bei seinen Berechnungen hat der Ozongehalt des Gases nach dem Durchleiten desselben durch Wasser, d. i. nach dem einfachen Sammeln über Wasser, als Grundlage zur Bestimmung des partiären Drucks gedient. Nun nimmt aber der Ozongehalt eines Gases während des Durchganges durch Wasser ab, und zwar wird unter den Umständen, unter denen Carius arbeitete, meinen Bestimmungen zufolge, der Ozongehalt im Augenblick, wo das Gas das Wasser verliess, etwa um ein Viertel geringer gewesen sein, als in dem Augenblick, wo es zuerst mit dem Wasser in Berührung kam. Hieraus folgt, dass der partiäre Druck des Ozons, den Carius für die Ableitung des Absorptionscoefficienten angenommen hat, als zu klein zu betrachten ist.

Bei genaueren Bestimmungen des Absorptionscoefficienten des Ozons wird es unerlässlich sein, eine Einrichtung zu treffen, welche erlaubt, während des Durchleitens des ozonisirten Gases den Gehalt desselben vor und nach dem Durchgange durch das Absorptionswasser zu bestimmen; dieselbe könnte etwa der Art sein, wie ich sie bei meinen Versuchen über die Ozonabnahme beim Durchleiten durch Wasser benutzt habe<sup>2)</sup>.

Carius fand, unter der erwähnten Voraussetzung bezüglich des partiären Drucks, den Absorptionscoefficienten des Ozons

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 806.

<sup>2)</sup> S. die ausführlichere Abhandlung im 5. Bande des Journals der russischen chemischen Gesellschaft.

für 1 bis 2.5° C.:  $\alpha = 0.635$ .

Aus den von ihm noch mitgetheilten Resultaten eines Versuchs berechnet sich

für 16.5° C.:  $\alpha = 0.373$ .

Ich erhielt in einem Versuch für eine etwas höhere Temperatur (18.2°) eine Zahl, die mit der Carius'schen gut stimmt. Ein Gas, welches im trocknen Zustande 3.29 Volumproc. Ozon enthielt, gab nach dem Durchleiten von 9 Liter bei einem Druck von 741.5 Millim. (reduc.) eine Lösung, in der 0.881 Volumproc. Ozon gefunden wurden. Vermindert man den Ozongehalt des trocknen Gases um ein Viertel (um dieselbe Voraussetzung zu erhalten, unter der die Carius'schen Zahlen berechnet sind), so ist

für 18.2° C.:  $\alpha = 0.366$ .

Alle diese Zahlen sind, wie gesagt, unter einer nicht zulässigen Voraussetzung berechnet. Die wahren Absorptionscoefficienten des Ozons werden kleiner sein.

Zur Literatur über die Löslichkeit des Ozons in Wasser bemerke ich, dass bereits im Jahre 1845 von Williamson<sup>1)</sup> constatirt ist, dass elektrolytisches Ozon von Wasser absorbirt wird. Derselbe fügt aber ausdrücklich hinzu, dass durch Phosphor ozonisirte Luft (wohl in Folge der Gegenwart des Stickstoffs) kein Wasser mit Ozonreaction giebt. Später ist die Löslichkeit des Ozons in Wasser auch von Honzeau<sup>2)</sup> beobachtet.

Negirt wird die Löslichkeit des Ozons in Wasser von Schönbein<sup>3)</sup>, Marignac<sup>4)</sup>, Andrews<sup>5)</sup>, C. Hoffmann<sup>6)</sup>, Böttger<sup>7)</sup>, Waldmann<sup>8)</sup>, Rammelsberg<sup>9)</sup> und Corn. Fox<sup>10)</sup>.

Dass das Regenwasser aus der Luft Ozon absorbirt, wie Carius annimmt, halte ich für sehr zweifelhaft, weil die Gegenwart des Stickstoffs dies wohl verhindern wird.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, den 25. August (6. September) 1873.

1) Annalen Chem. Pharm. 54, 130.

2) Ann. chim. phys. [4] 27, 15; Anm. 1872.

3) Pogg. Ann. 66, 293. 1845.

4) Ann. chim. phys. [3] 14, 254. 1845.

5) Pogg. Ann. 98, 452. 1855.

6) Ibid. 132, 617. 1867.

7) Frankf. Ztg. 1871, 353; oder Chem. Centr. 1872, 112 und 1874, 386.

8) Chem. Centr. 1872, 275.

9) Diese Ber. VI, 603. 1873.

10) Corn. Fox, Ozone and Antozone etc. London 1873, S. 29.