

48. Über eine kolorimetrische Bestimmung von hochverdünntem Ozon in Sauerstoff

von Yvonne Dorta-Schaeppi und W. D. Treadwell.

(29. XII. 48.)

Auf Anregung von Prof. Dr. *F. W. P. Götz* haben wir nach einer kolorimetrischen Bestimmung von Ozon in Sauerstoff gesucht, welche es ermöglichen soll, Gehalte von ca. $1-5 \cdot 10^{-6}$ Volumprozent Ozon zu bestimmen.

Um kolorimetrisch messbare Effekte zu erhalten, müssen hierzu Gasmengen von etlichen Litern auf das Reagens zur Einwirkung gebracht werden, zweckmässig ohne merkliche Änderung des herrschenden Gasdrucks, wozu eine spezielle Absorptionsvorrichtung entwickelt werden musste. Zur Eichung des Wirkungswertes auf den zu bleichenden Farbstoff wurde die Methode der Oxydation von Kaliumjodid in neutraler Lösung gewählt, wobei das Ozon im Sinne der Gleichung:



einwirkt¹⁾.

Erzeugung von mit Sauerstoff verdünntem Ozon.

Die Ozonquelle: Eine hinreichend konstante Ozonquelle konnte durch Anbringung einer Funkenstrecke zwischen zwei Platinelektroden in einem Strom von trockenem Medizinalsauerstoff erhalten werden. Die Elektroden bestanden aus zwei 5 mm langen Platindrähten im Abstand von 5 mm. Zwischen diesen wurde eine Funkenentladung aufrecht erhalten. Als Spannungsquelle hierfür diente ein Induktorium, das primär 60 Watt aufnahm. Bei einer Stromgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 10 Lit./Std. konnte auf diese Weise ein genügend konstanter Ozonstrom von ca. 0,043 cm³/Lit. dauernd erzeugt werden.

Es handelte sich nun darum, den primär erzeugten Ozonstrom noch etwa im Verhältnis 1/2000 zu verdünnen, um Ozonkonzentrationen zu erhalten, welche mit den in der Luft vorkommenden vergleichbar sind. Zu dem Zweck wurde der ozonisierte Sauerstoffstrom mit einem Strom von gewöhnlichem Sauerstoff unter Verwendung von geeichten Glaskapillaren als Widerstände parallel geschaltet. Mit Hilfe von angeschlossenen Wassermanometern wurde der Druckabfall in den beiden Kapillaren, von denen die engere für den Zufluss des Ozons, die weitere für den Zufluss des Sauerstoffs diente, nach Bedarf eingestellt und während der Versuchsdauer konstant gehalten. Die gewählte Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen.

Der Anschluss der Kapillaren an die Zuleitungen erfolgte mit trockenen, sorgfältig ausgeführten Schlifren. Der Medizinalsauerstoff für die Ozonerzeugung wurde zuerst durch eine als Blasenähler dienende Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet und hierauf mit Phosphorperoxyd getrocknet. Mit Hilfe des Strömungsmessers 3 wurde auf eine konstante Geschwindigkeit von 10 Lit./Std. eingereguliert. Im Rohr 5 passierte das

¹⁾ *A. Ladenburg* und *Quasig*, B. **34**, 1184 (1901); C. **1901**, I., 1340; *B. C. Brodie*, Phil. Trans. **162**, 435 (1873) und **53**, 42 (1914); *F. P. Treadwell* und *E. Anneler*, Z. anorg. Ch. **48**, 86 (1905) und **53**, 42 (1914).

Gas die Funkenstrecke, welche von dem Induktorium 6 betrieben wurde. Die Energieaufnahme desselben wurde genau konstant gehalten (24 Volt Gleichstrom bei 2,5 Amp.). Die Stärke des so erhaltenen Ozonstromes wurde nun in folgender Weise gemessen: Bestimmte Volumina des ozonisierten Sauerstoffs, gemessen durch die Strömungszeit und die genau geeichte Strömungsgeschwindigkeit, wurden durch den Absorber (Fig. 2) geleitet, worin die Absorption mit einem Gemisch von: 5 cm^3 0,01-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1 \text{ cm}^3$ KJ, 5-proz., $+ 1 \text{ cm}^3$ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, 20-proz., vorgenommen wurde. Der verbliebene Überschuss an Thiosulfat wurde hierauf unter Verwendung einer Mikrobürette mit 0,01-n. J_2 unter Verwendung von Stärke zurückgemessen.

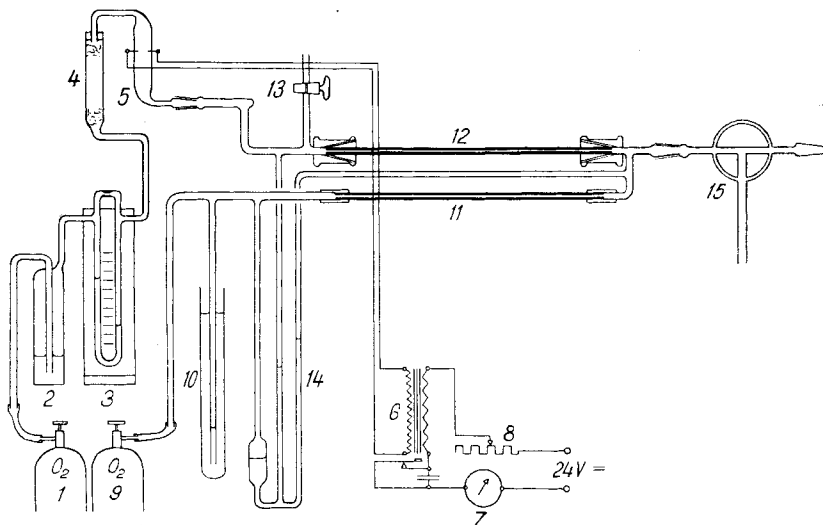


Fig. 1.

Ozonisator und Verdünnungsanlage.

Von der Vollständigkeit der Absorption überzeugten wir uns mit Hilfe von Kaliumjodidstärkepapier, welches am oberen Ende des Absorptionsrohres aufgelegt war. In keinem Fall wurde eine Spur einer Bläuung während der Absorption hier beobachtet. Zur Eichung des Ozonstroms wurden Mengen bis zu 5 Liter Sauerstoff verwendet.

Zur Vermeidung von Jodverlusten erwies es sich als notwendig, den von *V. H. Regener*¹⁾ empfohlenen Zusatz von Thiosulfat zu verwenden. Die Mitwirkung von nitrosen Gasen bei der Oxydation konnte nach dem Vorschlag von *H. Cauer*²⁾ mit einem auf $p_{\text{H}} = 6,9$ eingestellten Acetatpuffer verhindert werden.

So ergaben sich z. B. in einer Versuchsreihe die folgenden Verbräuche an Thiosulfat:

Absorptionsdauer in Minuten	10	20	30
cm^3 0,01-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht	0,60	1,32	1,91

bei einer Stromgeschwindigkeit des ozonisierten Sauerstoffs von 167 cm^3 pro Minute. Die erreichte Konstanz des Ozonstromes schien uns genügend für die weiteren Versuche. Im Mittel ergibt sich aus den obigen Titrationen ein Gehalt von $4,76 \cdot 10^{-3}$ Volumprozent O_3 für den angewandten Sauerstoffstrom.

Da das Ozon in der Luft nach übereinstimmenden Messungen von zahlreichen Autoren³⁾ in der Erdnähe im Bereich von 0,1 bis ca. $4 \cdot 10^{-6}$ Volumprozent schwankt, mussten wir unseren ozonisierten Sauerstoff noch etwa 1 : 2000 verdünnen.

¹⁾ *Metereol. Zeitschrift* **12**, 460 (1938).

²⁾ *Z. anal. Ch.* **103**, 400 (1935).

³⁾ *E. Briner*, *Helv.* **21**, 1218 (1938); *F. A. Paneth*, *Nature* **147**, 614 (1941); *V. H. Regener*, l. c.; *H. Cauer*, l. c.

Hierzu diente die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung. Durch die untere weitere Kapillare 11 wurde der reine Sauerstoff zugeführt, durch die obere, enge Kapillare der ozonisierte Sauerstoff. Mit Hilfe der beiden Wassermanometer 14 wurden die Stromgeschwindigkeiten in den Kapillaren gemessen. Mit Hilfe der Eintauchröhre 10 konnte der Strom des reinen Sauerstoffs, mit Hilfe des Strömungsmessers 3 konnte die Stromgeschwindigkeit des ozonisierten Sauerstoffs reguliert werden. In 4 wurde der zuströmende Sauerstoff mit P_2O_5 getrocknet, vor dem Eintritt in die Funkenstrecke 5. Der Hahn 13 diente zur weiteren Druckregulierung. Zwischen der Verdünnungsanlage und dem Absorber war noch der Dreiweghahn 15 mit weiter Bohrung eingeschaltet, um dem Gasstrom keinen merklichen Widerstand zu bieten. Dieser Hahn diente dazu, den zur Absorption gelangenden Gasstrom zeitlich genau begrenzen zu können.

Zur Messung des Ozongehaltes war ein Absorber erforderlich, der bei raschem, widerstandsfreiem Durchfluss des Gases eine vollständige Absorption des Ozons in möglichst kleiner Flüssigkeitsmenge gewährleistet.

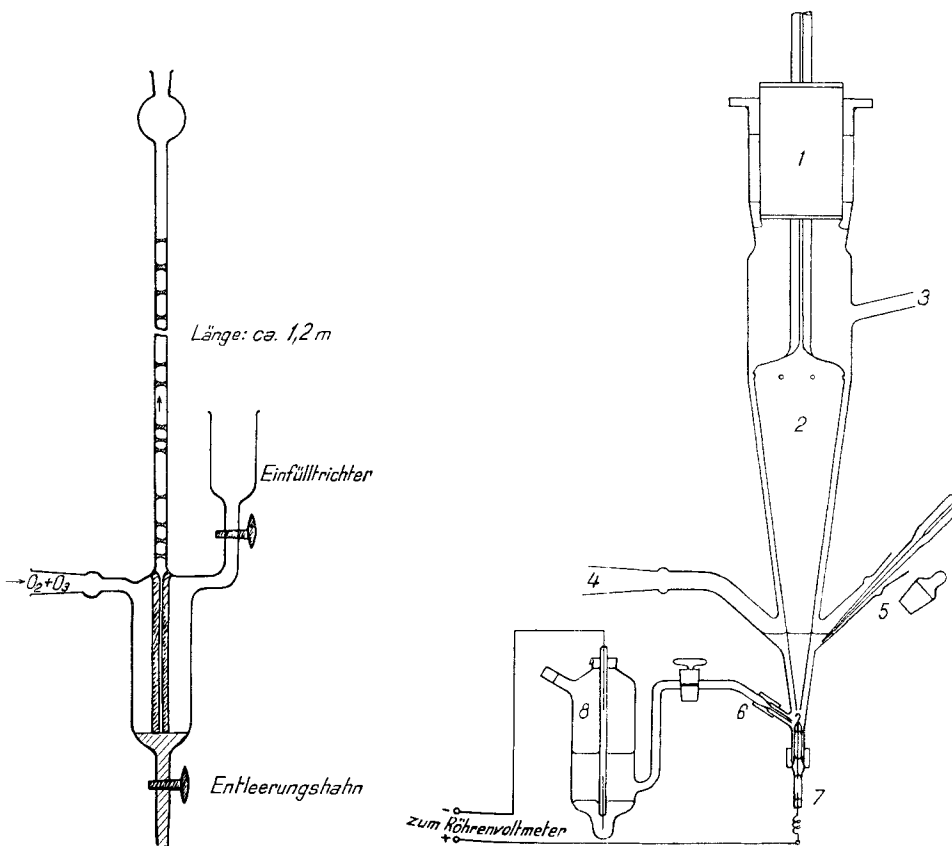


Fig. 2.

Absorptionsröhre.

Fig. 3.

Absorptions- und Titrations-Apparat.

Zu dem Zweck wurde der in Fig. 3 dargestellte Absorber¹⁾ gebaut. In dem Pendelkugellager 1 hängt der aus Glas geblasene, konische Rotor 2, der mit seiner offenen Spitze in die 2—3 cm³ betragende vorgelegte Absorptionsflüssigkeit taucht. Bei ca. 2000 Um-

¹⁾ Beim Bau des Absorbers hat Herr cand. ing. chem. Armin Meyer mitgewirkt.

drehungen pro Minute saugt der Rotor die Absorptionsflüssigkeit rasch empor und lässt sie, fein zerstäubt, durch vier feine Öffnungen am oberen Rande austreten. An der sorgfältig entfetteten äusseren Glaswand fliesst nun die Lösung in einer kontinuierlichen, dünnen Schicht in die Spitze zurück und wird dabei sehr intensiv von dem durchströmenden Gas bespült. An der Spitze unten ist die auswechselbare Platinsonde 7 angeschlossen, versehen mit einem Anschluss für eine Kalomelektrode, so dass die Titration des verbliebenen Thiosulfats in dem Absorptionsgefäss selber vorgenommen werden kann. Zur Einführung der Mikrobürette, welche aus einer geeichten Kapillare bestand, diente der Ansatz 5. Durch den Schliff 4 wurde der ozonisierte Sauerstoff zugeführt und durch den Ansatz 3 abgeleitet.

Der Zulauf der Titrationsflüssigkeit wurde durch einen Lufthahn am oberen Ende der Kapillarbürette bewerkstelligt, dessen Bohrung mit Watte gefüllt war, um den Auslauf zu bremsen. Während der Titration tauchte die Spitze der Bürette dauernd in die zu titrierende Lösung, wodurch ein kontinuierlicher Ablauf der Titrationsflüssigkeit erreicht wurde. 1 cm der Kapillarbürette entsprach $19,5 \text{ mm}^3$. Der Stand der Titrationslösung konnte leicht auf 1 mm abgelesen werden. Da mit $0,2 \cdot 10^{-3}$ -n. Jod titriert wurde, zeigte 1 mm der Kapillare $0,019 \gamma \text{ O}_3 = 0,009 \text{ mm}^3$ bei 0° C und 760 mm Hg. Bei einem Gehalt der Luft von $1 \cdot 10^{-6}\%$ O_3 würde dies einem Luftvolumen unter Normalbedingungen von 900 cm^3 entsprechen.

Durch diesen Absorber konnten bei praktisch vollständiger Absorption bis zu 0,66 Liter Sauerstoff pro Minute geleitet werden. Wir haben daher zu unseren Titrations Strömungszeiten von ca. 8 bis 23 Minuten gewählt, wobei die Acidität der Absorptionsflüssigkeit durch den Acetatpuffer auf $p_{\text{H}} = 6,9$ gehalten wurde.

Um gute Titrationskurven zu erhalten, war es wichtig, die Platinsonde vor jeder neuen Bestimmung in einer kleinen Stichflamme des Gebläses neu auszuglühen. Die Konzentration der Kaliumjodidlösung soll 1–3% betragen. Bei höheren Konzentrationen können positive Fehler auftreten. Die zur Titration dienende Jodlösung wählt man zweckmässig 10–20 mal stärker als die vorgelegte Thiosulfatlösung. Bei der Ablesung der Potentialwerte muss der Rotor abgestellt werden.

Die hochverdünnten Jod- und Thiosulfatlösungen wurden jeden Tag aus 10^{-2} -n. Lösungen frisch hergestellt. Dabei zeigte $0,2 \cdot 10^{-3}$ -n. Jod erst nach ca. 1 Stunde einen für weitere 6–8 Stunden konstanten Titer, während die $0,2 \cdot 10^{-3}$ -Thiosulfatlösung schon unmittelbar nach der Herstellung konstant war.

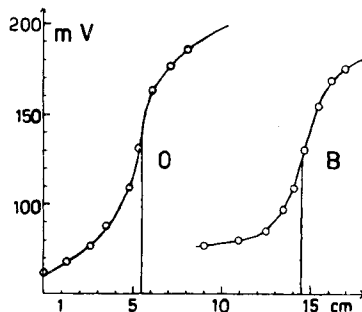


Fig. 4.

B = Blindversuch. O = Versuch mit Ozon.

Vorgelegt wurden: 12 cm Mikrobürette Thiosulfat $0,2 \cdot 10^{-3}$ -n.

0,3 cm^3 Natriumacetat 20-proz. als Puffer

KJ-Konzentration: 2%.

Rücktitration mit $0,2 \cdot 10^{-3}$ n. Jodlösung.

Vor jeder Ozonbestimmung wurde, als Blindwert, die zu verwendende Absorptionsflüssigkeit mit der Jodlösung titriert. Um eine Polarisation durch Stromentnahme zu vermeiden, erfolgte die Titration mit Hilfe eines von Dr. H. Kubli in unserm Institut gebauten Röhrenkompensators, der bei einer Stromaufnahme von ca. 10^{-14} Amp. Änderungen von 0,5 Millivolt anzeigte. Es wurden bei unsern Bestimmungen des verbliebenen Thiosulfats noch steil abfallende Titrationskurven erhalten, wie aus den Beispielen von Fig. 4 zu ersehen ist.

Merklich flacher verliefen die Titrationskurven, wenn der Puffer der Absorptionsflüssigkeit auf $p_H = 5,4$ eingestellt war, jedoch ohne dass hierbei eine merkliche Verschiebung des Endpunktes zu bemerken war.

Einige typische Titrationsergebnisse aus unsern zahlreichen Versuchsreihen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei ein mittlerer Ozonstrom von $2,25 \cdot 10^{-6}$ Vol. % titriert wurde.

Tabelle 1.

KJ %	Anzahl der Versuche	% Ozon gef. im Durchschnitt	Fehlergrenzen
3	14	97	$\pm 5\%$
2	8	105	$\pm 3\%$
1	5	107	$\pm 3\%$

Hierbei wurden die Versuchszeiten von 8—23 Minuten gewählt, entsprechend einer Ozonmenge von 0,5—1,4 γ O_3 .

Die Abweichungen vom Sollwert liegen im Bereich von $\pm 5\%$, wobei ein merklicher Anteil auf die unvermeidlichen Schwankungen im Ozongehalt des Sauerstoffstromes zu rechnen ist.

Kolorimetrische Bestimmungen von hochverdünntem Ozon mit Indigo.

Aus verdünnten Kaliumjodidlösungen wird von hochverdünnter Ozonluft das vom Ozon freigesetzte Jod stark ausgespült. Es eignen sich daher solche Lösungen nicht für die kolorimetrische Ozonbestimmung.

Kleinste Mengen von Ozon lassen sich nach E. Briener¹⁾ durch die entstehende Acidität bei der Oxydation von Butyraldehyd in Trimethylpentan nachweisen. Da es sich hier um eine Oxydation mit langen Reaktionsketten handelt, ist es nicht leicht, sie zu quantitativen Bestimmungen zu verwenden.

Günstige Resultate haben wir mit Lösungen von Indigo erhalten, die auch von hochverdünntem Ozon proportional der angewandten Menge des Ozons unter Bildung eines schwach gelbgefärbten Oxydationsproduktes gebleicht wurden. Da der Wirkungswert des Ozons in empfindlicher Weise von der Acidität der Indigolösung abhängt, muss mit gepufferten Lösungen gearbeitet werden.

Um mit wässrigen Lösungen arbeiten zu können, wurde käuflicher Indigo gereinigt und bei 120° getrocknet. 0,131 g ($0,5 \cdot 10^{-3}$ Mole) davon wurden zur Sulfurierung mit 2 cm³ konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und in einem Messkolben von 500 cm³ zur Marke aufgefüllt. Die so erhaltene 10^{-3} -m. Indigolösung diente als Stammlösung zu den folgenden Versuchen. Ihr Titer wurde durch Reduktion im Cadmiumreduktor zur Küpe und nachherige Titration mit Ferrichlorid festgestellt.

Es wurden Ausbleichversuche mit dem unverdünnten Ozonsauerstoffstrom gemacht, der pro 100 cm³ O_2 8,47 γ O_3 enthielt. In dem Absorber von Fig. 2 wurden steigende Mengen von 10^{-3} -m. Indigo vorgelegt und die Zeitdauer bis zur völligen Zerstörung der

¹⁾ E. Briener und Perrotet, Helv. 20, 293, 458 (1937).

blauen Farbe gemessen. Genauer als dieser Endpunkt war indessen die beginnende Bräunung von Kaliumjodidstärkepapier durch das aus dem Absorber entweichende Gas, nach der Oxydation der Indigolösung, zu erkennen.

Im Mittel wurden hierbei $0,75 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$ Indigo pro Minute ($= 14,15 \gamma \text{ O}_3$) entfärbt, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Tabelle 2.

cm^3 Indigolösung angew. (v)	3	4	5	7	10
Zeit in Minuten zur Entfärbung (t) . .	4,0	5,4	6,7	9,4	13,3
v/t	0,750	0,741	0,736	0,744	0,737

Ähnliche Resultate wurden in einer Versuchsreihe erhalten, bei der je $5 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$ Indigolösung im Absorber vorgelegt und nun verschieden lang mit dem unverdünnten Ozonstrom oxydiert wurden, derart, dass nur ein Teil des vorgelegten Indigos verbraucht wurde. Der unverbrauchte Rest wurde nun, nach Verdünnung der Lösung, auf 100 cm^3 mit dem Stufenphotometer von *Pulfrich*, unter Verwendung eines Hg-Filters 578 bestimmt. Die Extinktion der partiell oxydierten Indigolösung gegen die Zeitdauer der Einwirkung des ozonisierten Sauerstoffs aufgetragen, lieferte eine Gerade, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Tabelle 3.

Extinktion E	1,61	(1,32)	1,10	0,85	0,58	0,33
Dauer der Einwirkung des $\text{O}_2\text{—O}_3$ - Stromes t in Minuten	0	1	2	3	4	5
$\Delta E/\Delta t$	0,255		0,250	0,270	0,250	

Die Oxydationszeit für die totale Oxydation des vorgelegten Indigos ergibt sich aus diesen Zahlen zu 6,3 Minuten. Zur totalen Oxydation von $1 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$ Indigo sind somit bei diesen Versuchen $17,9 \gamma \text{ O}_3$ benötigt worden, entsprechend 0,373 Mole O_3 pro 1 Mol Indigo, während in der vorhergehenden Versuchsreihe 0,392 gefunden wurde. Demnach scheint die Oxydation mit einer Aktivierung des vorhandenen Sauerstoffs verknüpft zu sein. Es ist auffallend, dass bei der partiellen Oxydation ein etwas geringerer Wirkungswert des Ozons gefunden wurde, was offenbar mit der grossen Empfindlichkeit der un-gepufferten Indigolösung zu erklären ist.

In weiteren Versuchen wurde nun der zulässige Verdünnungsgrad der Indigolösung geprüft, wobei dann mit dem verdünnten Sauerstoff-Ozongemisch gearbeitet wurde.

Versuch mit einem Sauerstoff-Ozonstrom von $2,17 \cdot 10^{-6}$ Volumprozent Ozon.

Mit $0,5 \cdot 10^{-4}\text{-m.}$ Indigolösung konnte der Verlauf des Ausbleichens durch das verdünnte Ozon-Sauerstoffgemisch noch gut beobachtet werden. Die Herstellung des Gases wurde erreicht durch einen Druckabfall an der grossen Kapillare von 123 mm H_2O , entsprechend 43 Liter $\text{O}_2/\text{Std.}$ und durch einen Druckabfall an der kleinen Kapillare von 26 mm H_2O , entsprechend 21,2 $\text{cm}^3/\text{Std.}$ Es gelangten $0,030 \gamma \text{ O}_3$ pro Minute in den Absorber.

Für die kolorimetrische Bestimmung wurden je $1 \text{ cm}^3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}\text{-m.}$ Indigolösung, die mit einem Phosphatpuffer aus 0,1-m. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,1\text{-m.}$ KH_2PO_4 auf $p_{\text{H}} = 6,85^1$)

¹⁾ Beim $p_{\text{H}} 6,85$ stellten wir fest, dass Nitrit keine Bleichwirkung mehr auf die Indigolösung ausübt, während dies bei stärker sauren Lösungen der Fall ist.

gebracht war, in dem Absorber von Fig. 3 vorgelegt und steigende Zeiten mit dem Ozonstrom oxydiert, worauf die Lösung nach Verdünnung auf 10 cm^3 in einer 3 cm und einer 5 cm Cuvette mit dem Gelbfilter Hg 578 gemessen wurde.

In der folgenden Tabelle 4 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Fig. 5 zeigt die graphische Darstellung derselben.

Tabelle 4.

Zeit (Min.)	Ozon (γ)	Extinktion
0	0	0,444
15	0,45	0,362
30	0,90	0,290
45	1,35	0,212

Wie man sieht, erfolgt ein mit der angewandten Ozonmenge proportionaler Verlauf der Ausbleichung des Indigos.

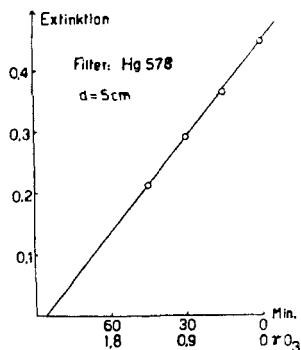


Fig. 5.

Vorgelegt wurden: 1 cm^3 $0,5 \cdot 10^{-4}$ -m. Indigolösung
(gepuffert mit Phosphatpuffer:
 $0,1$ -m. Kaliumphosphat, primär + $0,1$ -m. Natriumphosphat, sekundär)

Die Reaktionszeit bis zur völligen Ausbleichung des vorgelegten Indigos ergibt sich aus Fig. 5 zu 85 Minuten, d. h. durch die Einwirkung von $2,55 \gamma \text{ O}_3$, entsprechend $1,06$ Mole O_3 für 1 Mol Indigo. In einem analog durchgeführten Versuch ergab die Extrapolation bis zur völligen Ausbleichung des Indigos 80 Minuten, entsprechend einem Verbrauch von $1,0$ Mol O_3 für 1 Mol Indigo. In der gepufferten Lösung wurde regelmässiger dieser Wirkungswert beobachtet.

Es lag nahe, hierbei die Oxydation zu Isatin anzunehmen, analog wie bei der Einwirkung von Permanganat. Zur Prüfung haben wir gleiche Volumina von 10^{-3} -m. Indigolösung einerseits mit Ozon, andererseits mit Permanganat bis eben zum Auftreten des rein gelben Tones oxydiert, und nun die Absorption der beiden Lösungen unter Anwendung von Lumetronfiltern verglichen. In Fig. 6 sind die beobachteten Extinktionswerte als Funktion der Wellenlänge dargestellt. 0 ist die Absorptionskurve des mit Ozon oxydierten Indigos und P diejenige der mit Permanganat oxydierten Probe.

Aus der Ähnlichkeit der beiden Kurven darf wohl geschlossen werden, dass der Indigo in hochverdünnter Lösung beim Ausbleichen mit Ozon zu Isatin oxydiert wird.

Gemäss den beobachteten Ausbeuten bei der auf $p_{\text{H}} = 6,85$ gepufferten Lösungen entspricht die Oxydation der Gleichung:

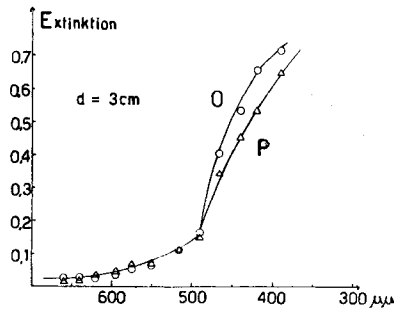
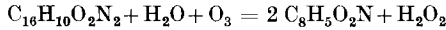


Fig. 6.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Ozon-sauerstoffgemisches beim gleichen Ozongehalt von $2,17 \cdot 10^{-6}$ Vol.% verdoppelt. Die Extinktion wurde nach Verdünnung der Lösung auf 10 cm^3 mit der 5 cm Cuvette gemessen.

In der folgenden Tabelle 5 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Fig. 7 zeigt die graphische Darstellung derselben.

Tabelle 5.

Zeit (Min.)	Ozon (γ)	Extinktion
0	0	0,444
5	0,15	0,392
10	0,30	0,349
15	0,45	0,292
25	0,75	0,208
30	0,90	0,155
40	1,20	0,078

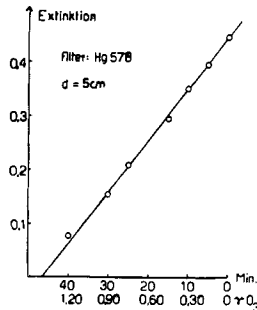


Fig. 7.

Vorgelegt wurden: 1 cm^3 $0,5 \cdot 10^{-4}$ -m. Indigolösung (gepuffert mit Phosphatpuffer: 0,1-m. prim. Kaliumphosphat + 0,1-m. sek. Natriumphosphat).

Unter Verwendung von gepufferten $0,5 \cdot 10^{-4}$ -m. Indigolösungen lassen sich Ozonmengen von 0—1,8 γ bei Konzentrationen, wie sie in der Erdnähe vorkommen, anhand der Ausbleichwirkung kolorimetrisch bestimmen, sofern ein genügend intensiver Kontakt des Gases mit der Farblösung hergestellt wird. Aus dem Vergleich mit den Makroversuchen ist ersichtlich, dass für ein bestimmtes Konzentrationsgebiet des Ozons im Betrage von ca. 1,3 Zehnerpotenzen der Wirkungswert jeweils besonders geeicht werden muss.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine einfache Vorrichtung zur Erzeugung eines auf $\pm 5\%$ konstanten Ozon-Sauerstoffstromes mit einem Gehalt von O_3 zwischen $4,8 \cdot 10^{-3}$ und $2,2 \cdot 10^{-6}$ Volumprozent beschrieben.

2. Für die rasche Absorption ohne Druckverlust wurde ein spezieller Absorber gebaut.

3. Es wurde gezeigt, dass der O_3 -Gehalt des Gases durch Messung der Ausbleichung von $0,5 \cdot 10^{-4}$ -m. Indigodisulfosäurelösung, welche mit Hilfe eines Phosphatpuffers auf p_{H} 6,85 gehalten wird, bestimmt werden kann.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

49. Zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Silberkonzentrationen als Silbersol

von Heinrich Hepenstrick.

(29. XII. 48.)

Zur photometrischen Bestimmung von kleinen Silbermengen ist die klassische Methode von *Richards* und *Wells*¹⁾ hervorragend geeignet, sofern reine Silberionenlösungen vorliegen. Wenn dagegen mit der Anwesenheit von Komplexbildnern für das Silberion zu rechnen ist, wäre eine auf die Färbung des Silbersols sich gründende Methode von allgemeinerer Anwendbarkeit, vorausgesetzt, dass es gelingt, das Silbersol mit einem reproduzierbaren Dispersitätsgrad zu erzeugen, wobei jedoch die Streuung des Tyndall-Lichtes gegenüber der Lichtabsorption des Sols zu vernachlässigen bleibt. *Von Meyer* und *Lottermoser*²⁾ haben schon vor längerer Zeit festgestellt, dass es gelingt, Silbersole mit Hilfe von organischen Hydroxylverbindungen zu

¹⁾ Am. 31, 235 (1904).

²⁾ J. pr. (2) 56, 241 (1897).