[Aus dem staatlich-hygienischen Institut der freien und Hansestadt
Hamburg.]

(Direktor: Prof. Dr. Dunbar. Abteilungsvorsteher: Prof. Dr. Kister.)

Weitere experimentelle Untersuchungen über Luftozonisierung.

Von

Dr. L. Schwarz und Dr. G. Münchmeyer.

Seit den ersten Mitteilungen über Luftozonisierung¹ aus unserem Institut sind eine Reihe von Arbeiten² über diese Fragen erschienen, die größtenteils die damals festgestellten Resultate bestätigten, insbesondere aber auch eingehende Untersuchungen über die physiologischen Einwirkungen des Ozons behandelten. Auch unser Institut hat sich weiterhin fortlaufend mit einschlägigen Versuchen über Luftozonisierung befaßt, deren Ergebnis wir hier mitteilen möchten.

Wir wiederholten unter quantitativen Versuchsbedingungen die von A. Erlandsen und L. Schwarz ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak unter Berücksichtigung der von Kiskalt angegebenen Versuchstechnik, wir prüften unter Anwendung chemischer Nachweise quantitativ die Einwirkung von Ozon auf Skatol und Indol, was von A. Erlandsen und L. Schwarz, sowie von Kiskalt nur grobsinnlich bestimmt war; wir zogen neu in den Kreis unserer Untersuchungen die Beeinflussung von Kohlenoxyd, Mer-

¹ L. Schwarz, *Gesundheits-Ingenieur*. 1910. — A. Erlandsen u. L. Schwarz, *Diese Zeitschrift*. 1910. Bd. LXVII. 1910. S. 391.

² Kiskalt, *Diese Zeitschrift*. 1912. Bd. LXXI. S. 273. — Konrich, *Ebenda*. 1913. Bd. LXXIII. S. 443. — Schneckenberg, *Gesundheits-Ingenieur*. 1912. — Hill u. Flack, *Proc. of the Royal Soc. of London. B.* 1912. Bd. LXXXIV.

kaptan, schwefliger Säure und befaßten uns schließlich mit dem Ozon-nachweis sowie einigen sonstigen Untersuchungen.

Um der Praxis nach Möglichkeit zu entsprechen, haben wir die Konzentrationen unserer Versuchsstoffe im allgemeinen so niedrig gewählt, wie es die Empfindlichkeit des quantitativen Nachweises zuließ, immerhin aber meist noch konzentrierter, als sie selbst in stark verunreinigter Luft vorkommen. Die Versuche wurden sämtlich bei Zimmertemperatur, also bei etwa 18 bis 22° C ausgeführt.

Für die Arbeitsmethodik ergaben sich in der Hauptsache zwei verschiedene Verfahren, je nachdem die zur Untersuchung gelangenden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, bzw. leicht vergasbar oder ob sie in den für die Untersuchung geeigneten Mengen nicht ohne weiteres in Gasform zu bringen waren. Bestimmte Mengen der gasförmigen Agenzien wurden in größeren Behältern der Einwirkung des Ozons überlassen und nach verschiedenen Zeiten wieder untersucht. Über die von Natur festen Riechstoffe wurde Luft geleitet, und die so mit geringen Mengen der betreffenden Substanz beladene Luft zusammen mit Ozon in langsamen Ströme durch einige Reaktionsgefäße geleitet und festgestellt, ob der Riechstoff erhalten blieb oder zerstört wurde.

Die bei den Versuchen mit gasförmigen Substanzen benutzten gläsernen Versuchszylinder von rund 90^{cm} Höhe und 15^{cm} Durchmesser hatten dementsprechend 15 bis 16 Liter Inhalt. Durch den Tubus der abnehmbaren Deckel war mittels Gummistopfens ein kurzes und ein langes bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Glasrohr eingeführt. Der Gummistopfen wurde von der unteren Seite mit Siegellack verdeckt, der Deckel mit Glaskitt auf den Zylinder aufgeklebt. Zur völligen Austrocknung der Kittmasse wurde dann vor Ingebrauchnahme mehrere Tage gewartet, und noch längere Zeit Luft durch die Zylinder hindurchgesaugt.

In einem dieser Zylinder wurde das betreffende Gas dem Einfluß des Ozons, in dem anderen zur Kontrolle dem Einfluß der Luft ausgesetzt. Für gute Durchmischung der Gase in den Flaschen wurde durch oftmaliges kräftiges Schütteln während des Versuches gesorgt. Nach einer gewissen Einwirkungszeit wurden aus beiden Zylindern Proben entnommen, und die Menge des noch vorhandenen betreffenden Gases festgestellt. Um das bei den Bestimmungen der betreffenden Gase störend wirkende Ozon auszuschalten, wurden mit gutem Erfolg die von Kisskalt vorgeschlagenen, mit Holzstückchen gefüllten Glasröhren (etwa 25^{cm} lang und 2^{cm} weit) benutzt, die vor der Probeentnahme an dem Versuchszylinder wie auch an dem Kontrollzylinder eingeschaltet wurden.

Bei einigen Versuchen erwies es sich als zweckmäßig, beide Zylinder mit der gleichen Ozonmenge, den einen außerdem mit dem betreffenden luftverschlechternden Agens zu beschicken und nachher die in den Zylindern verbleibende Ozonmenge zu bestimmen.

Ozon-Schwefelwasserstoff-Versuche.

Wir benutzten bei diesen Versuchen, was wir besonders hervorheben wollen, Ozon verschiedener Provenienz. Zuerst Ozon von einem kleinen Apparat einer ausländischen bekannten Firma, deren Apparat wir in unserm Versuchsraum aufstellten, und nach mehrstündiger Ozonentwicklung einerseits die Ozonkonzentration des Raumes bestimmten, andererseits durch längeres Durchspülen der Raumluft durch die Versuchszylinder diese mit Ozon von der gemessenen Konzentration anfüllten.

Bei späteren Versuchen entwickelten wir das Ozon auf chemischem Wege aus Ammonpersulfat und Salpetersäure¹. Das durch Natronlauge von Stickoxyden möglichst befreite Ozon wurde in einer 200^{cem} fassenden Hempelschen Bürette über Quecksilber oder Wasser² aufgefangen, und nach Bestimmung der Konzentration (Durchleiten einer aliquoten Menge des Ozons durch neutrale n/10 Jodkaliumlösung und Titration mit Thiosulfat) die zum Versuch notwendige Menge Ozon in den Versuchszylinder übergefüllt. In analoger Weise benutzten wir stickoxydfreies aus Sauerstoff mit dem bekannten Laboratoriumsapparat von Siemens & Halske hergestelltes Ozon. Dann drückten wir unter den nötigen Kautelen in beide Zylinder gleiche Mengen schwefelwasserstoffhaltige Luft unter Benutzung von Quecksilber ein und spülten mit 100^{cem} Luft nach. Den Schwefelwasserstoff gewannen wir aus reinem Natriumsulfit und verdünnten diesen dann in geeigneter Weise mit Luft. Nach einer bestimmten Einwirkungszeit, in deren Verlauf wir, wie schon erwähnt, die beiden Versuchszylinder recht oft schüttelten, wurde die Bestimmung des noch vorhandenen Schwefelwasserstoffes vorgenommen. Wir benutzten hierbei ein kolorimetrisches Verfahren, das bei ebenso hoher Empfindlichkeit, wie die von Kiskalt nach K. B. Lehmann³ angewandte Bleipapiermethode in quantitativer Beziehung dieser vielleicht überlegen ist.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß an das bis zum Boden der Versuchszylinder reichende Glasrohr Glas auf Glas⁴ die Kiskaltschen Röhren mit Holzstückchen und daran mit möglichst kurzem

¹ Malaquin, Chem.-Techn. Repert. *Chemiker-Zeitung*. 1911. Bd. XXXV. S. 337.

² Ozon ist im Wasser wenig löslich, etwa 1.5 bis 10^{mg} pro Liter bei Temperaturen von 28—2° C, außerdem abhängig von der Beschaffenheit des Wassers. (Moufang, *Wochenschrift für Brauereien*. 1911. Bd. XXVIII. Nr. 38.) — Gegenteilige Angaben von Dr. Hugo Kühl (*Technisches Gemeindeblatt*. 1912. Nr. 15. S. 227), Ozon sei etwa 15 mal leichter löslich in Wasser als Sauerstoff, beruhen auf Irrtum.

³ *Archiv f. Hygiene*. 1897. Bd. XXX. S. 262.

⁴ Zum Abdichten benutzten wir nach Kiskalt Leukoplast, das wir mit Paraffin durchtränkten.

Kautschukschlauch je eine Bleinitrat (80 bis 90^{cem} ausgekochtes destilliertes Wasser und 2^{cem} 1prozentiger Bleinitratlösung) enthaltende Waschflasche angeschlossen wurde; die Zuleitungsrohre der Waschflaschen waren zur Bildung möglichst kleiner Gasblasen und entsprechend leichter Absorption zur Kapillare ausgezogen. Nachdem im langsamen Strome (etwa 1 Liter in 15 Minuten) je nach der H₂S-Konzentration ein bis mehrere Liter Luft aus den Flaschen durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch gesaugt waren, wurden diese auf 100^{cem} aufgefüllt und der Schwefelwasserstoff kolorimetric bestimmt mit Hilfe von Vergleichslösungen, die in 100^{cem} 10^{cem} Schwefelwasserstoffwasser und 1 bis 6^{cem} einer Bleinitratlösung, von der 1^{cem} = 0.06 mg Pb, also 0.01 mg H₂S entspricht, enthielten. Die Ergebnisse der in dieser Weise angestellten Ozonschwefelwasserstoffversuche sind in folgender Tabelle I zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, vermochte das auf elektrischem Wege mittels des ausländischen Apparates hergestellte Ozon in 1 bis 2 Stunden selbst bei Sonnenlicht keine nennenswerte Einwirkung auf Schwefelwasserstoff auszuüben; daß tatsächlich in dieser Zeit Ozon neben Schwefelwasserstoff in dem Versuchszylinder vorhanden gewesen ist, wird durch die noch nach Schluß des Versuches im Zylinder statthabende positive Ozonreaktion bewiesen. Bei ziemlich langdauernder Einwirkung des Ozons (Vers. 3 = 18 bis 19 St.) wird der Schwefelwasserstoff allerdings zerstört. Im Gegensatz dazu tritt das chemisch hergestellte Ozon bei Tageslicht innerhalb einer Stunde schon vollständig mit dem Schwefelwasserstoff in Reaktion, und selbst bei absoluter Dunkelheit findet die Oxydation statt. Die durch Zumischung des in Natronlauge gewaschenen Ozons hinzugekommene geringe Menge Feuchtigkeit dürfte wegen der starken Verdünnung in den Versuchszylindern irrelevant sein, zumal auch das Ozon des bekannten Siemens & Halskeschen Laboratoriumsapparates, wie aus Nr. 8 der Tabelle I hervorgeht, Schwefelwasserstoff in kurzer Zeit beseitigte. Diese höchst eigenartigen Ergebnisse (Nr. 1 und 2 d. Tab.), auf die wir übrigens weiter unten noch zurückkommen werden, würden wir gern durch weitere Untersuchungen noch gestützt haben, wurden aber leider durch vollständiges Versagen des betreffenden Apparates daran gehindert. Als der Apparat neu instandgesetzt wieder bei uns eintraf, lieferte er Ozon, das in seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff dem chemisch hergestellten um nichts nachstand.

In allen diesen Versuchen, die nebeneinander unter vollkommen gleichen Umständen ausgeführt wurden, ist, wie aus der letzten Rubrik der Tabelle II hervorgeht, daß Ozon vollständig mit Schwefelwasserstoff in Reaktion getreten; in beiden Versuchen 2 ist der Schwefelwasserstoff bis auf ganz minimale Mengen zerstört, während in 1 das vorhandene Ozon zur gänz-

Tabelle I. Ozon-Schwefelwasserstoffversuche.

Nr.	Zeit des Versuches	Lichtverhältnisse	Art des verwendeten Ozons	Menge des zur Wirkung kommenden		Einwirkungszeit	Es wurden abgeseugt		Schwefelwasserstoffgehalt pro Liter		Ozonreaktion im Versuchszylinder nach Schluß des Versuchs
				Ozons	Schwefelwasserstoff ca.		in Zeit	Liter	Versuch mit Ozon	Versuch ohne Ozon	
1	21. V.	12 zerstreutes Tageslicht	elektrisches Ozon. Ausländischer Apparat	0.88 ^{mg}	5 ^{ccm} (1:20 mit Luft verdünnt)	1 Std. 40 Min.	30 Min.	2.0	0.010 ^{mg}	0.012 ^{mg}	+
2	22. V.	" hell, teils Sonnenschein	desgl.	0.71 "	desgl.	1 " 40 "	—	2.5	0.010 "	0.011 "	+
3	22.-23. V.	" zerstreutes Tageslicht bzw. Nacht	desgl.	0.75 "	"	18 " 30 "	30 Min.	2.0	nicht nachweisbar weniger als 0.0013 ^{mg}	0.011 "	
4	27. VIII.	" zerstreutes Tageslicht	chemisch hergestelltes Ozon	—	7 ^{ccm} (1:20 mit Luft verdünnt)	4 "	—	2.0	weniger als 0.0025 ^{mg}	0.013 "	schwach +
5	30. VIII.	" desgl.	desgl.	ca. 2.1 "	desgl.	1 "	—	2.0	0.005 ^{mg}	0.030 "	—
6	26.-27. VIII.	" absolute Dunkelheit	"	" 2 "	5 ^{ccm} (1:20 mit Luft verdünnt)	19 "	—	2.0	nicht nachweisbar	0.008 "	—
7	30. VIII.	" desgl.	"	1.9 "	desgl.	2 " 30 "	—	2.0	weniger als 0.0025 ^{mg}	0.020 "	
8	3. V.	13 zerstreutes Tageslicht	elektrischer Ozonapparat von Siemens & Halske	2.4 "	8 ^{ccm} (1:10 mit Luft verdünnt)	1 " 20 "	30 Min.	1.0	nicht nachweisbar	0.024 "	—

Tabelle II. Ozon-Schwefelwasserstoffversuche.

Nr.	Zeit des Versuches	Art des verwendeten Ozons	Menge des zur Wirkung kommenden		Einwirkungszeit	Bei der Best. ab- gesaugt Liter	Schwefel- wasserstoff- gehalt pro Liter	Ozonreaktion im Versuchszylinder nach Schluß des Versuches	Bemerkungen
			Ozons	Schwefel- wasserstoffs					
1	18. X. 12	elektrisch her- gestelltes Ozon mit ausländi- schem Apparat	0.50 mg	10 ^{ccm} 1:10 mit Luft ver- dünnt	1 Std. 30 Min.	1.0	0.037 mg	—	
1a	18. X. "	chemisch her- gestelltes Ozon	0.50 "	desgl.	1 " 30 "	1.0	0.051 "	—	
2	19. X. "	elektrisch her- gestelltes Ozon mit ausländi- schem Apparat	0.65 "	6 ^{ccm} (6:100 mit Luft ver- dünnt)	1 " 30 "	1.0	0.0025 "	—	
2a	19. X. "	chemisch her- gestelltes Ozon	0.62 "	desgl.	1 " 30 "	1.0	0.0015 "	—	

Tabelle III. Ozon-Ammoniakversuche.

Nr.	Zeit des Versuches	Lichtver- hältnisse	Menge des zur Wirkung kommenden		Einwirkungszeit	Es wurden abgesaugt Liter	Ammoniakgehalt pro Liter		Ozonreaktion im Versuchszylinder nach Schluß des Versuches	Bemerkungen
			Ozons	Ammoniaks			Versuch mit Ozon ohne Ozon	Versuch ohne Ozon		
1	2. IX. 12	zerstreutes Tageslicht	1.7 mg	5 ^{ccm} 1:10 = 0.22mg	1 Std.	1.5	0.022mg	0.022mg	stark +	
2	3. IX. "	zerstreutes Tageslicht; helles Wetter	3.2 "	10 ^{ccm} 1:10 = 0.50mg	4 " 30 Min.	1.5	0.021 "	0.021 "	stark +	
3	9. IX. "	zerstreutes Tageslicht bzw. Nacht	2.0 "	10 ^{ccm} 1:10 = 0.60mg	18 "	2.0	0.015 "	0.015 "	stark +	
4	6. IX. "	zerstreutes Tageslicht	1.6 "	10 ^{ccm} 1:10	2 "	2.0	0.012 "	0.012 "	stark +	Die Luft in den Zylindern ist durch künstliche Anreicherung annähernd mit Feuchtigkeit gesättigt.

lichen Beseitigung der in diesem Falle etwas größeren Schwefelwasserstoffmengen nicht hinreichte. Daß in Ia etwas mehr Schwefelwasserstoff zurückgeblieben ist, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß beim Einführen des Ozons in den Versuchszylinder Verluste eingetreten sind.

Ozon-Ammoniakversuche.

Die Angabe Konrichs¹, daß Kisskalt eine Einwirkung von Ozon auf Ammoniak nachgewiesen habe, beruht, wie uns der Autor freundlichst mitteilte, auf einem Mißverständnis. Die von A. Erlandsen und L. Schwarz in dieser Richtung angestellten Versuche haben dargetan, daß Ammoniak durch Ozon unter den der Praxis entsprechenden Verhältnissen nicht zerstört wird. Das gleiche Ergebnis haben wir bei der Wiederholung dieser Versuche unter quantitativer Versuchsanordnung gehabt.

Die Versuchstechnik war die gleiche, wie bei den Ozonschwefelwasserstoffversuchen. Das Ammoniak wurde durch Erwärmen einer 25prozentigen wässrigen Ammoniaklösung mit Natronlauge entwickelt; der starke Wassergehalt des resultierenden Ammoniakgases war bei der nachherigen großen Verdünnung unwesentlich.

Die Ammoniakbestimmung wurde nach Absorption durch verdünnte Schwefelsäure (5^{cem} verd. H_2SO_4 und 75^{cem} Wasser) und Neutralisation mit Natronlauge quantitativ nach Nessler ausgeführt. Die Zerstörung des Ozons wurde wieder nach Kisskalt mittels Holz bewirkt, was Ammoniak vielleicht etwas absorbiert, aber da auch im Kontrollversuch Holz eingeschaltet war, ist in beiden Fällen der Fehler gleich. Das Ozon war bei allen Versuchen chemisch hergestellt (vgl. Tabelle III).

Wie ersichtlich, ist selbst nach 18 stündiger Einwirkungszeit neben einer reichlichen Menge Ozon die Ammoniakkonzentration im Ozonversuch genau die gleiche, wie im Kontrollversuch; selbst bei annähernd mit Feuchtigkeit gesättigter Luft, also erhöhter Ozoneinwirkung, sind die beiden Gase nicht miteinander in Reaktion zu bringen.

Ozon-Kohlenoxydversuche.

Nicht uninteressant erschien uns der praktischen Bedeutung wegen eine Orientierung darüber, ob Ozon in der Luft Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydieren und mithin unschädlich machen kann, was im Hinblick auf die leichte Oxydierbarkeit dieses Gases a priori nicht ausgeschlossen war. Wie schon oben erwähnt, hat Clausmann² Untersuchungen über

¹ loc. cit. S. 447.

² Clausmann, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences.* Bd. CL. S. 1332.

Einwirkung von Ozon auf CO angestellt, die aber der großen Konzentrationen und der langen Reaktionsdauer wegen auf die Ozonlüftung nicht ohne weiteres übertragen werden können. Zu unseren Versuchen wurde anfangs Kohlenoxyd in einer etwa 5 Liter fassenden Flasche der Einwirkung von Ozon ausgesetzt, und nachher die etwa in der Flasche gebildete Kohlensäure nach Pettenkofer bestimmt. Tatsächlich war in mehreren Versuchen der Kohlensäuregehalt im Ozonversuch etwas höher als im Kontrollversuch, aber die Ergebnisse waren nicht einwandfrei, weil das Ozon vielleicht erst unter dem Einfluß des Wassers beim Ausschütteln der Flaschen mit Barytlauge wirkte. Deshalb wurden weitere Versuche in der gleichen Weise wie die Schwefelwasserstoff- und Ammoniakversuche angesetzt. Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure entwickelt, durch konz. Kalilauge gewaschen und in geeigneten Mengen den Versuchszylindern zugesetzt. Zur Bestimmung des Kohlenoxyds befreiten wir die aus den Zylindern entnommenen Luftproben wieder durch Holz von Ozon (Kohlenoxyd wurde durch Holz nicht absorbiert oder verändert) und leiteten sie durch Waschflaschen mit 80^{ccm} 0.20 prozentiger Ammonium-Palladium-Chlorürlösung. Die in den Lösungen infolge Reduktion des Palladium-Chlorürs hervorgerufenen Schwärzungen dienten uns als Indikator für die noch vorhandenen Kohlenoxydkonzentrationen in den betreffenden Zylindern. Wie vorher festgestellt wurde, scheidet Laboratoriumsluft in den hier in Betracht kommenden Mengen nur sehr geringe Spuren Palladiummetall aus der CO-Absorptionslösung ab (wohl auf das in der Laboratoriumsluft befindliche CO zurückzuführen), was indessen das Versuchs- und Kontrollresultat in gleicher Weise beeinflußt und somit bedeutungslos ist (vgl. Tabelle IV).

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist also selbst nach 23 Stunden noch keine nachweisbare Reaktion zwischen Ozon und Kohlenoxyd eingetreten, bei 90 Prozent relativer Feuchtigkeit (Nr. 3) ist nach 3 Stunden der Kohlenoxydgehalt ebenfalls so gut wie gar nicht vermindert; (der minimale Unterschied liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenzen). Die Konzentration des verwendeten Kohlenoxyds ist nur in einem Falle, Nr. 3, bestimmt worden, doch wird man nicht fehl gehen, wenn man für die beiden anderen Versuche, bei denen nur an der Intensität der Palladium-Chlorürreaktion eine genügende Konzentration festgestellt wurde, ungefähr die entsprechenden Zahlen annimmt.

Ein weiterer Versuch wurde noch in der Weise ausgeführt, daß das Verhalten des Ozons zum Kohlenoxyd an den nach der Einwirkungszeit verbleibenden Ozonkonzentrationen kontrolliert wurde. In beide Zylinder wurde die gleiche Ozonmenge (etwa 1^{mg}) und in den einen außerdem 10^{mg} verdünntes Kohlenoxyd eingeführt, und nach 1½ stündiger Einwirkung aus beiden Behältern genau 10 Liter Luft zur Ozonbestimmung abgesaugt. In

Tabelle IV. Ozon-Kohlenoxydversuche.

Nr.	Zeit des Versuches	Lichtverhältnisse	Menge des zur Wirkung kommenden		Einwirkungszeit	Es wurden abgesaugt Liter	Ergebnis	Ozonreaktion im Versuchszylinder nach Schluß des Versuches	Bemerkungen
			Ozons	Kohlenoxyds					
1	16. X.	12 zerstreutes Tageslicht	1.0 mg	15ccm (riefen in 0.02proz. Ammonpalladiumchloridlösung starke Schwärzung hervor)	2 Std.	4.0	ziemlich erhebliche aber genau die gleiche Schwärzung in beiden Absorptionsflüssigkeiten	stark +	
2	16.-17. X.	zerstreutes Tageslicht bzw. Nacht	1.2 "	20ccm (riefen in 0.02proz. Ammonpalladiumchloridlösung sehr starke Schwärzung hervor)	23 "	3.0	desgl.	" +	
3	24. X.	zerstreutes Tageslicht	0.56 "	25ccm enthaltend ca. 0.4mg CO	3 "	2.0	starke Schwärzung; Verhältnis der Palladiumausscheidung beim Kontrollversuch zu der beim Versuch = 10:9	" +	Die relative Feuchtigkeit wird in beiden Zylindern vor dem Versuch auf 90 Prozent gebracht

Tabelle V. Ozon-Schwefeldioxydversuche.

Nr.	Zeit des Versuches	Lichtverhältnisse	Menge des zur Wirkung kommenden		Einwirkungszeit	Es wurden abgesaugt Liter	Ozon in der abgesaugten Luftmenge		Bemerkungen
			Ozons	Schwefeldioxyds			Versuchszylinder mit SO ₂	Kontrollzylinder ohne SO ₂	
1	28. X. 12	zerstreutes Tageslicht	1.3 mg	15 ccm 1:20 = 1.1 mg SO ₂	1 Std. 30 Min.		0.48 mg	0.46 mg	
2	29. X. "	desgl.	1.5 "	20 ccm 1:10 = 1.8 mg SO ₂	1 " 50 "	50	0.29 "	0.35 "	
3	29. X. "	"	0.95 "	20 ccm 1:10 = 1.3 mg SO ₂	2 " 15 "	60	0.12 "	0.34 "	
4	30. X. "	"	1.4 "	15 ccm 1:20 = 1.2 mg SO ₂	3 " 10 "		0.57 "	0.57 "	
5	31. X. "	zerstreutes Tageslicht bzw. Nacht	1.3 "	1.3 mg SO ₂	21 "	60	0.24 "	0.14 "	

den 10 Litern des Kohlenoxyd- und Kontrollzylinders waren die gleichen Mengen 0.72 bzw. 0.74^{mg} O₃ enthalten, es konnte also kein Ozon für eine Kohlenoxydoxydation verbraucht worden sein.

Ozon-Schwefeldioxydversuche.

In derselben Weise wie bei dem letzten Ozon-Kohlenoxydversuch suchten wir uns Klarheit darüber zu verschaffen, ob die auf Veranlassung von Riesenfeld¹ durch Borchers² untersuchte Oxydation von Schwefeldioxyd durch Ozon auch in starken Verdünnungen der Gase stattfindet; bei einer Reihe diesbezüglicher Versuche haben wir bei den Ozonbestimmungen das Schwefeldioxyd vorher in einer Waschflasche mit festem Kali, das von unserm chemisch hergestellten, durch Lauge gewaschenen Ozon nichts mehr aufnahm, absorbiert. Das so schwefeldioxydfrei gemachte Ozon wurde nach der üblichen Jodkaliummethode bestimmt. Das oben eingeschlagene Verfahren, das luftverschlechternde Gas selbst zu bestimmen, ließ sich in diesem Falle nicht durchführen, da es uns nicht gelang, ein Mittel zu finden, mit dem sich das Ozon-Schwefeldioxydgemisch von Ozon befreien ließ. Holz, Sulfit, Nitrit usw. absorbierten alle auch die schweflige Säure in sehr erheblichem Maße (vgl. Tabelle V).

Nach Versuch 1, 2 und 4 (Tab. V) scheint eine Reaktion zwischen Ozon und Schwefeldioxyd nicht vor sich zu gehen, nach Versuch 5 ist sogar nach 21 Stunden im Versuchszyylinder noch mehr Ozon enthalten, als im Kontrollzyylinder, ein Zeichen, das der Ozonzerfall Zufälligkeiten ausgesetzt, und volle Gleichmäßigkeit in dieser Beziehung nicht immer zu erreichen ist; diese Tatsache ist auch wohl für den Ausfall des Versuches verantwortlich zu machen, in dem beim Schwefeldioxydversuch das Ozon gegenüber der Kontrolle um etwa 65 Prozent vermindert ist. Da diese Versuche kein eindeutiges Resultat lieferten, haben wir in zwei großen Glasflaschen von je 15 Liter Inhalt je 5^{ccm} reiner schwefliger Säure entsprechend etwa 14^{mg} SO₂ eingefüllt, und außerdem die eine Flasche mit 15^{mg} Ozon, also einem geringen Überschuß beschickt. Beide Flaschen wurden während einer Stunde verschiedentlich gut durchgeschüttelt. Dann haben wir in der Annahme, daß etwa gebildete Schwefelsäure sich an den Wandungen der Gefäße niederschlagen würde, beide Flaschen mit 50 Liter Luft durchgespült zur Entfernung der nicht in Reaktion getretenen schwefligen Säure und des Ozons. Darauf wurden die Flaschen mit destilliertem Wasser mehrere Male ausgespült, und in dem Spülwasser die Schwefelsäuremengen bestimmt. Wir

¹ Riesenfeld, *Zeitschr. f. Elektrochemie*. 1911. Bd. XVII. S. 632.

² Borchers, *Inaugural-Dissertation*. Freiburg 1911.

erhielten im Ozonversuch eine 3.8 mg SO_2 entsprechende Menge Bariumsulfat, im Kontrollversuch nur 0.8 mg SO_2 . Aus diesem Versuch geht hervor, daß Ozon im Überschuß in einer Stunde mit SO_2 allerdings in Reaktion tritt, aber nur teilweise, da ja im ganzen etwa 14 mg SO_2 im Versuch verwendet waren.

Ozon-Merkaptanversuche.

Merkaptan ist Ozon gegenüber oxydabel. Die entsprechenden Versuche haben wir analog den Ozon-Schwefelwasserstoffversuchen angestellt. Die zum Versuch verwendeten Merkaptanverdünnungen wurden in der Weise hergestellt, daß in einen evakuierten Glaszylinder einige Tropfen Merkaptan eingetropft wurden, die sich alsbald verflüchtigten; ein Teil dieses Merkaptans wurde in einen anderen trockenen Zylinder übergeführt, und nach Durchmischung aliquote Mengen davon zu den Versuchen verwandt. Da Merkaptan ohne Verlust die Röhren mit Holzstückchen passierte, so konnten diese bei der Bestimmung der im Versuch und Kontrolle verbleibenden Merkaptanmengen zur Zerstörung des Ozons herangezogen werden. Die Merkaptanbestimmung selber wurde folgendermaßen ausgeführt: Die über Holz abgesaugte Luft wurde durch zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen mit je 50 cm^3 alkoholischer $n/2000$ bzw. $n/5000$ Jodlösung geleitet, und an der Entfärbung der Jodlösungen gegenüber 100 cm^3 der betreffenden ursprünglichen Lösungen kolorimetrisch der Merkaptangehalt ermittelt. Merkaptan wird durch Jod in Äthyl-disulfit übergeführt, ein Molekül Merkaptan verbraucht ein Atom Jod, daraus lassen sich die Merkaptanmengen leicht berechnen. Das bei diesen Versuchen verwendete Ozon war mit dem Apparat von Siemens & Halske hergestellt (vgl. Tabelle VI).

Bei Gegenwart eines sehr großen Ozonüberschusses wird Merkaptan also sehr schnell zerstört (Vers. 3), doch ist ein großer Überschuß an Ozon dazu unbedingt notwendig, wie aus 1 und 2 ersichtlich ist.

Ozon - Skatol- bzw. Indolversuche.

Zwei weitere Riechstoffe, Skatol und Indol, die nur in sehr großen Verdünnungen gasförmig zu erhalten sind, wurden in folgender Weise der Einwirkung des Ozons ausgesetzt: Die betreffende Substanz wurde in etwa 10 cm^3 langer Schicht in ein Glasrohr eingefüllt, und dieses nach beiden Seiten mit losem Wattebausch abgeschlossen. Das Glasrohr wurde an ein T-Stück angeschlossen, das andererseits nach beiden Seiten hin zur Verhinderung des Ozondurchtritts auf die Kontrollseite mit je einer etwas Quecksilber als Abschluß enthaltenden Waschflasche kommunizierte. An

Tabelle VI. Ozon-Merkaptanversuche.

Nummer	Zeit des Versuches	Licht-verhältnisse	Menge des zur Wirkung kommenden Ozons		Einwirkungszeit	Es wurden abgasaugt	Merkaptangehalt pro Liter		Bemerkungen
							Versuch mit Ozon	Kontrolle ohne Ozon	
1	31. I. 13	zerstreutes Tageslicht	13-5 ^{mg}	ca. 3 ^{mg}	1 Std. 25 Min.	2-0 Liter	0-15 ^{mg}	0-39 ^{mg}	Da nur eine Röhre mit Holz zur Verfügung stand, so wurde sie in diesem Versuch bei der Kontrollbestimmung nicht eingeschaltet, was indessen nachgewiesenermaßen keinen Einfluß auf das Ergebnis hat. Nach dem Versuch im Versuchszyklus kein Ozon mehr vorhanden.
2	3. II. "	zerstreutes Tageslicht	9-7 "	" 3 "	25 Min.	3-0 "	0-10 "	0-26 "	
3	3. II. "	zerstreutes Tageslicht	15-20 "	" 3 "	25 "	3-0 "	0 "	0-17 "	

Tabelle VII. Ozon-Skatol-Indolversuche.

Nummer	Zeit des Versuches	Zur Untersuchung gelangender Stoff	Licht-verhältnisse	Gesamtmenge des zugeführten Ozons	Durchgesaugte Luftmenge	Versuchszeit	Einwirkungszeit	Reaktion in der Absorptionstüchtigkeit	
								Versuch mit Ozon	Kontrolle ohne Ozon
1	5.-8. IV. 13	Skatol	zerstreutes Tageslicht	—	200 Liter	20 Std. 45 Min.	ca. 10 Min.	keine Skatolreaktion	ziemlich starke Skatolreaktion
2	16.-17. IV. 13	Skatol	zerstreutes Tageslicht	ca. 90—100 ^{mg}	360 "	18 Std.	" 5 "	keine Skatolreaktion	starke Skatolreaktion; entspricht der Intensität nach der Reaktion von 1 ^{mg} Skatol
3	22.-23. IV. 13	Indol	zerstreutes Tageslicht	ca. 53 ^{mg}	272 "	10 "	" 4 "	keine Indolreaktion	starke Indolreaktion; entspricht nach der Reaktion von 0-5 ^{mg} Indol

die eine Quecksilberwaschflasche schlossen sich ein kleines Glasgefäß, in das das Ozonzuführungsrohr mündete, und daran zwei je etwa 800^{cem} fassende hintereinandergeschaltete Waschflaschen an, deren letzte durch ein etwa 25^{cm} langes und 2^{cm} weites mit Natriumsulfitstückchen gefülltes Rohr mit 2 nacheinander geschalteten Absorptionswaschflaschen in Verbindung stand. Auf der anderen Seite war die Versuchsanordnung die gleiche, nur fehlte die Ozonzuführung.

Wurden nun an beiden Seiten des Apparates längere Zeit hindurch die gleichen Luftmengen abgesaugt, unter gleichzeitigem Zusatz von sehr wenig Ozon auf der einen Seite, so führte die Luft von der zu untersuchenden Substanz geringe Mengen mit sich, die in den Absorptionsgefäßen der Kontrollseite und, je nachdem ob sie von Ozon zerstört oder nicht zerstört wurden, auch in der Absorptionsflüssigkeit der Versuchsseite nach längerem Durchsaugen nachweisbar werden mußten.

Zur Zerstörung des Ozons benutzten wir in diesem Falle Natriumsulfit, da Holz sich bei der verhältnismäßig großen Durchsaugegeschwindigkeit als nicht genügend wirksam erwies. Eine geringfügige Absorption der Riechstoffe durch das Natriumsulfit war natürlich in Versuch und Kontrolle die gleiche und kompensierte sich daher. Das Ozon (Apparat Siemens & Halske) wurde in sehr langsamem und stets gleichmäßigem, konzentriertem Strome zugesetzt und konnte in der Weise annähernd quantitativ bestimmt werden, daß nach Schluß des Versuches bei der vorher innegehaltenen Geschwindigkeit die Ausbeute für eine gewisse Zeit bestimmt und auf die Versuchsdauer umgerechnet wurde. Bei den Skatolversuchen wurden die auf beiden Seiten angeschlossenen Waschflaschen mit je 90^{cem} Alkohol und 10^{cem} verdünnter H_2SO_4 zur Absorption des Skatols gefüllt, und nach Schluß der Versuche die Skatolprüfung mit der Methylalkoholferrisulfat-Schwefelsäurereaktion¹ ausgeführt.

Das Indol wurde in je 2mal 100^{cem} Alkohol absorbiert und nach der Ehrlichschen Reaktion² bestimmt (vgl. Tabelle VII).

In den angeführten Versuchen ist stets ein hundertfacher Überschuß von Ozon zur Anwendung gekommen, der sich aus technischen Gründen nicht vermeiden ließ. Da unter diesen Umständen aber schon in ganz kurzer Zeit (4 bis 5 Minuten) Skatol und Indol vollkommen vernichtet wurden, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß bei vielleicht längerer Einwirkungsdauer beide Stoffe auch von geringeren Ozonmengen zerstört werden.

¹ *Biochem. Handlexikon.* 1911. Bd. IV. S. 872.

² *Ebenda.* 1911. Bd. IV. S. 852.

Das Natriumsulfit, das nach Schluß jeden Versuches erneuert wurde, hatte in den Kontrollversuchen starken Skatol- bzw. Indolgeruch angenommen, während das im Hauptversuch mit Ozon entstandene Zersetzungsprodukt ihm in beiden Fällen einen angenehmen esterartigen an Kumarin bzw. Pyocyaneuskulturen erinnernden Geruch verliehen hatte.

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse müssen wir also die Befunde Kisskalts bezügl. der Ozoneinwirkung auf H_2S bestätigen, und ebenso haben wir seine Annahme bezügl. der Skatolzerstörung experimentell einwandfrei sichergestellt.

Wir stehen jedoch unter dem Eindruck, daß die von A. Erlandsen und L. Schwarz seinerzeit ermittelten Befunde bei Ozoneinwirkung auf H_2S , Skatol und Indol nicht allein durch zu geringe Ozonmengen oder auch durch zu geringe Einwirkungsdauer, sondern, wie wir jetzt annehmen, auch durch die Art des Ozons bedingt waren; haben wir doch bei unseren jetzigen Versuchen mit Ozon gearbeitet, das in der Jodkali-lösung Ozonreaktion ergab, aber nicht mit Schwefelwasserstoff innerhalb von etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden in Reaktion trat. Unser Eindruck, daß verschiedene Apparate verschieden wirken, wird schon dadurch gestützt, daß die Apparate neben Ozon mehr oder weniger Stickstoffoxyde liefern, vor allem aber auch durch die Harriesschen Arbeiten.

Harries¹ nimmt nämlich an, daß es außer dem gewöhnlichen Ozon O_3 noch ein aus vier Sauerstoffatomen zusammengesetztes Ozonmolekül, das er Oxozone nennt, gibt. Der Grund zu dieser Vermutung liegt darin, daß ungesättigte organische Verbindungen beim Ozonisieren neben den gewöhnlichen durch Anlagerung von O_3 entstandenen Ozoniden auch Verbindungen bilden, in denen vier Sauerstoffatome in das betreffende Molekül eingetreten sind. Wird nun das Ozon durch Lauge und Schwefelsäure gewaschen, so wird ein gewisser Prozentsatz absorbiert, und der Rest ist nur noch imstande O_3 -Ozonide zu bilden.

Außerdem ist es Ladenburg jun.² gelungen, verflüssigtes Ozon in zwei ihren physikalischen Eigenschaften nach verschiedene Fraktionen zu trennen.

Da diese Fragen für die Erklärung unserer eigenartigen Ergebnisse bei den Schwefelwasserstoffversuchen sowie überhaupt für die Ozonisierung und ihre praktische Anwendung von nicht geringer Bedeutung sind, glaubten auch wir ihnen näher treten zu sollen; unsere diesbezüglichen Versuche konnten allerdings aus äußeren Gründen nicht so weit gefördert werden;

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* 1912. Bd. XLV. S. 936. — *Zeitschrift f. Elektrochemie.* 1911. Bd. XVII. S. 629.

² *Berichte der deutschen physikal. Gesellschaft.* Bd. IV. S. 125—135.

daß schon darüber berichtet werden kann, doch mag wenigstens eine Erörterung des ihnen zugrunde liegenden Prinzips hier folgen.

Ruata¹ hat eine Ozonbestimmungsmethode beschrieben, die darin besteht, ozonhaltige Luft durch „Olein“ hindurchperlen zu lassen und an der Gewichtsvermehrung (Ozon lagert sich an die Doppelbindung der Ölsäure unter Bildung des Ozonids an) das Ozon zu ermitteln.

Nach diesem Verfahren würden also 3 Moleküle O_4 dieselbe Gewichtszunahme verursachen wie 4 Moleküle O_3 . Wenn nun, wie Harries auf Grund seiner Erfahrungen mit den organischen Ozoniden annimmt, das „Oxozon“ nach der Gleichung

zerfällt, so müßten nach der Jodkalibestimmungsmethode ein Molekül O_4 , 2 Moleküle O_3 , also 3 Moleküle O_4 6 Moleküle O_3 vortäuschen. Die Jodkalimethode würde also — alles Ozon als O_3 berechnet —, je nach dem O_4 -Gehalt des betreffenden Ozons höhere Ozonwerte erzielen müssen, als die Oleinmethode.²

Bei unseren Vorversuchen stellte sich heraus, daß Ölsäure für den vorliegenden Zweck verhältnismäßig wenig geeignet ist, da sie schon beim Durchleiten von ozonfreiem Sauerstoff unter Gewichtszunahme oxydiert wird, was besonders bei nicht übermäßig konzentriertem Ozon schon einen nicht geringen Fehler bedingt. Aus diesem Grunde ist vielleicht Zimtsäureäthylester, der, wie wir orientierend feststellten, durch Sauerstoff nur in geringem Maße angegriffen zu werden scheint, geeigneter.

Harries hat diese Fragen durch einen Vergleich der sonst üblichen gewichtsanalytischen Methode mit der titrimetrischen Methode bearbeitet. Anstatt dieses gewichtsanalytischen Verfahrens erschien es uns zweckmäßiger, das Ozon durch Zersetzung bei 300° und Ermittlung der Volumzunahme zu bestimmen, da man bei dieser Methode mit bedeutend größeren Ozonmengen und somit geringeren Fehlerquellen arbeiten kann.

¹ Ruata, *Estratto dall'Igiene Moderna III.* 1910. No. 1. p. 1. — Ref. *Hyg. Rundschau.* 1910. S. 1165.

² Ruata hat nun allerdings gerade im Gegenteil bei seinen vergleichenden Untersuchungen mit der Oleinmethode unter gewissen Bedingungen höhere Ozonwerte erhalten, als auf titrimetrischem Wege, aber er führte diese Unterschiede auf andere Ursachen zurück; unseres Erachtens können sie auch aus dem Grunde für die Entscheidung der vorliegenden Fragen nicht in Betracht kommen, weil das verwendete Ozon aus Luft, nicht aus reinem Sauerstoff hergestellt war.

Die Ozonbestimmungen haben wir durchweg mit $n/10$ -Jodkaliumlösungen ausgeführt, die direkt vor der Titration angesäuert wurden; in der letzten Zeit haben wir auch die von Lechner¹ vorgeschlagene und auf ihre Brauchbarkeit von ihm selbst sowie von Czako² geprüfte alkalische Jodkaliumlösung (gleiche Mengen $n/5$ Jodkaliumlösung + $n/5$ Kalilauge) benutzt und gefunden, daß die von ihm angegebenen Vorteile seiner Methode durchaus zu bestätigen sind.

Nun hat Konrich bei seinen Ozonbestimmungen höchst auffallende Befunde erzielt, indem nämlich gleiche Mengen seiner Ozonluft in konzentrierten Jodkaliumlösungen eine sehr erheblich viel größere Jodausscheidung hervorriefen, als in verdünnteren Absorptionsmitteln. Der Unterschied in den Bestimmungen schwankte je nach der Konzentration der verwendeten Jodkaliumlösung; doppelt normale und normale Lösungen gaben ziemlich übereinstimmende Ergebnisse, während $n/5$ -Lösungen nur etwa den dritten und $n/10$ -Lösungen in einem Falle sogar nur den sechsten Teil der Jodausscheidung lieferten, die die entsprechenden Ozonmengen in doppelt normalem Absorptionsmittel hervorgerufen hatten. Konrich hat (wie er uns liebenswürdigerweise mitteilte) die hohen in doppelt bzw. einfach normaler Jodkaliumlösung erhaltenen Werte aus dem Grunde als richtig angesprochen, da auch Treadwell³ doppelt normale Lösungen verwandt hat.

Uns erschien es auf Grund unserer früheren Befunde, sowie der allgemein über die Jodometrie vorliegenden Untersuchungen unwahrscheinlich, daß die Ozonbestimmung mit den angegebenen Jodkaliumkonzentrationen derartig differente Resultate geben kann.

Wir haben daher die Versuche Konrichs in der Weise wiederholt, daß wir in der Mehrzahl der Versuche das mit unserem wassergekühlten Laboratoriumsapparat (Siemens & Halske) aus Sauerstoff bzw. Luft entwickelte Ozon, sowie in einem Versuch das chemisch hergestellte und durch Natronlauge von den Stickoxyden befreiten Ozon durch Luftzusatz stark verdünnten und gleiche Mengen dieser Ozonluft gleichzeitig durch zwei mit normaler bzw. $n/10$ -Jodkaliumlösung beschickte Pettenkoferrohren oder Gaswaschflaschen saugten.

Die Ozonkonzentrationen der untersuchten Luft entsprechen zum Teil den bei Konrichs Bestimmungen verwendeten Ozonmengen, zum Teil sind sie wesentlich höher. Die Parallelbestimmungen mit normaler und $n/10$ -Jodkaliumlösung geben in allen Fällen ziemlich übereinstimmende

¹ *Zeitschrift f. Elektrochemie*. 1911. Bd. XVII. S. 412.

² *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*. 1912.

³ *Analyt. Chemie*. Bd. II. 5. Aufl. S. 555.

Tabelle VIII.
Vergleichende Ozonbestimmungen.

Nr.	Zeit des Versuches	Art der Absorptionsbehälter	Versuchszeit	Menge der durchgeseugten Ozonluft	Art des verwendeten Ozons	In der abgeseugten Luft ermittelter Ozongehalt mit normaler n/10 KJ-Lösung	Pro ebm berechnete Ozonmenge
1	27. II. 13	Pettenkofer-Röhren	1 Std. 25 Min.	18 Liter	Sauerstoffozon-Laboratoriums-apparat	15.4 mg	856 mg
2	25. IV. „	Pettenkofer-Röhren	3 „	104 „	Siemens & Halske Sauerstoffozon-Laboratoriums-apparat	2.1 „	15—20 „
3	29. IV. „	Pettenkofer-Röhren	3 „	130 „	Siemens & Halske Sauerstoffozon-Laboratoriums-apparat	4.9 „	35—38 „
4	28. II. „	Pettenkofer-Röhren	1 „ 10 „	18 „	Luftozon. Apparat Siemens & Halske	15.8 „	839—878 „
5	28. II. „	Pettenkofer-Röhren	1 „ 20 „	18 „	Luftozon. Apparat Siemens & Halske	4.4 „	233—244 „
6	1. III. „	Pettenkofer-Röhren mit anschließender Waschflasche	1 „ 50 „	54 „	Luftozon. Apparat Siemens & Halske	63 „	1130—1167 „
7	3. III. „	Pettenkofer-Röhren mit anschließender Waschflasche	3 „ 27 „	157 „	Luftozon. Apparat Siemens & Halske	5.6 „	35—36 „
8	17. V. „	Waschflaschen	1 „ 30 „	61 „	chemisch hergestelltes Ozon	0.77 „	12—13 „

Werte; in zweien ist der Unterschied zwar prozentual ziemlich groß, bleibt an sich aber in denselben Grenzen wie in den übrigen Versuchen, in denen in fast allen Fällen die mit der konzentrierten Jodkaliumlösung ausgeführte Bestimmung ein sehr wenig höheres Ergebnis liefert. Der Grund hierfür ist jedenfalls darin zu suchen, daß das Licht in einer normalen Jodkaliumlösung in den hier in Betracht kommenden Zeiten bereits etwas Jod ausscheidet, was bei n/10-Lösungen nicht der Fall ist. Wir fanden nämlich bei einem diesbezüglichen Versuch, daß 75^{ccm} einer normalen Jodkaliumlösung in zerstreutem Tageslicht in 4 $\frac{1}{2}$ Stunden eine 0.25^{mg} O₃ entsprechende Jodmenge ausschied; eine n/10-Lösung, die in derselben Weise der Einwirkung des Lichtes überlassen war, gab keine Jodreaktion. Aus diesem Grunde dürfte es sich empfehlen, nicht zu konzentrierte Jodkaliumlösungen zu benutzen; die von uns verwandte n/10-Lösung wird, wo nicht allzu große Ozonmengen zu bestimmen sind, durchweg gute Erfolge gewährleisten.

Um den Widerspruch, der zwischen den Ergebnissen Konrichs, die wir also durch unsere Versuche nicht bestätigen konnten, und den vorliegenden besteht, aufzuklären, haben wir in der Vermutung, daß in Konrichs Versuchen vielleicht Stickoxyde dem Ozon beigemischt waren und die Veranlassung zu seinen differenten Resultaten geworden sind, einen der Tabelle VIII analogen Versuch gemacht, bei dem der untersuchten Luft statt Ozon Stickoxyde (aus rauchender Salpetersäure) zugesetzt wurden. Wir saugten in etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stunden je 80 Liter durch die Vorlagen mit neutraler n/10- bzw. n-Jodkalilösung. Die Titration des ausgeschiedenen Jods wurde in gleicher Weise wie bei den Ozonbestimmungen ausgeführt. Wir erhielten in der n/10-Jodkalilösung eine 16.6^{ccm} n/100 Thiosulfat entsprechende Jodmenge, in der n-Jodkalilösung entsprach das Jod 24.3^{ccm} n/100 Thiosulfat, ein Zeichen dafür, daß Stickoxyde, wie sie bekanntlich die Ozonbestimmung überhaupt beeinflussen, so daß ein höherer Ozongehalt vorgetäuscht wird, so auch in Jodkalilösungen verschiedener Konzentrationen erheblich voneinander abweichende Befunde hervorrufen.

Nun benutzte Konrich bei seinen Versuchen einen Gitterapparat ohne Kühlvorrichtung. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß seine Befunde in verschiedenen konzentrierten Jodkaliumlösungen bei den von ihm angewendeten geringen Luftgeschwindigkeiten mit der Wirkung gebildeter Stickoxyde zusammenhängen.

Bezüglich der praktischen Anwendung der Luftozonisierung glauben wir wie andere Autoren, daß sie bei Wohnräumen, Theatern usw. im Hinblick auf die Giftigkeit des Ozons und die bei vielen Menschen schon durch sehr geringe Ozonmengen hervorgerufenen Belästigungen nicht annähernd die Bedeutung hat, die ihr von technischer Seite zugeschrieben wird, und es erübrigt sich, auf den in der Städtezeitung. 1912. S. 144 veröffentlichten Aufsatz des Herrn Dr. P. M. Schmitz, der objektiv beweiskräftige Unterlagen für den Nutzen der Ozonventilation von Wohnräumen usw. nicht bringt, einzugehen, zumal Konrich in seiner Beantwortung der von Schmitz an die Chemiker-Zeitung gerichteten Zuschrift fast gleichen Inhalts (Chemiker-Zeitung. 1913. S. 384/385) ausführlich dazu Stellung genommen hat.

Daß die neuerdings bei der Luftozonisierung angewendeten geringeren Konzentrationen von 0.1 mg Ozon pro Kubikmeter bei dauernder Aufnahme absolut ungiftig sind, ist noch nicht bewiesen; jedenfalls ist die Möglichkeit einer Zerstörung von Riechstoffen bei diesen kleinen Ozonmengen viel geringer als in den experimentell sichergestellten Fällen, und es bleibt nur die von A. Erlandsen und L. Schwarz zuerst experimentell nachgewiesene Geruchsverdeckung durch Ozon übrig.

Eine gute Frischluftventilation, die, wenn nötig, mit geeigneten, besonders in Amerika vielfach zur Anwendung gelangenden hygienisch einwandfreien Luftwascheinrichtungen verbunden werden kann, ist in hygienischer Beziehung einer Luftozonisierungsanlage vorzuziehen, und die Kombination einer ausreichenden Frischluftventilation mit einer Ozonanlage scheint für die oben erwähnten Räumlichkeiten im allgemeinen überflüssig. Für gewisse gewerbliche Betriebe, insbesondere solche, die mit Geruchsproduktion einhergehen, scheint die Luftozonisierung bedeutungsvoll, vor allem aber scheint sie nach Angaben von Praktikern in Kühlräumen, wo das Ozon bei mit Feuchtigkeit gesättigter Luft in hoher Konzentration zur Einwirkung gelangen kann, eine Reihe von Vorteilen zu bieten, die die in solchem Betriebe übrigens vermeidbaren Nachteile des Ozons aufwiegen kann. Wir beabsichtigen, uns demnächst mit der experimentellen Prüfung der Kühlhausozonisierung eingehend zu befassen.

Schlußsätze.

Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen haben wir mit dem uns zur Verfügung stehenden Ozon folgende Ergebnisse gehabt:

Schwefelwasserstoff tritt mit Ozon in kürzerer oder längerer Zeit, je nach Aktivität des verwendeten Ozons, in Reaktion.

Ammoniak wird nicht verändert, Kohlenoxyd tritt mit Ozon in der angewandten Konzentration innerhalb von 24 Stunden nicht in Reaktion.

Schweflige Säure wird durch Ozon nur teilweise oxydiert.

Meraptan wird bei Gegenwart eines großen Überschusses von Ozon schnell zerstört.

Skatol und Indol werden von einem großen Überschuß Ozon zerstört. Es entstanden dadurch Zersetzungsprodukte mit einem angenehm esterartigen, an Kumarin bzw. Pyocyaneuskulturen erinnernden Geruch.

Zum Ozonnachweis empfehlen wir neutrale n/10-Jodkaliumlösungen oder alkalische Jodkaliumlösungen nach Lechner, die direkt vor der Titration, die möglichst schnell auszuführen ist, angesäuert werden müssen. Bei Benutzung von aus Luft oder chemisch hergestelltem Ozon ist auf die Anwesenheit von Stickoxyden zu achten.