

0.2505 g Sbst.: 0.4147 g AgCl + AgBr.

$C_9H_9ClBr$ . Ber. BrCl 62.55. Gef. BrCl 62.31.

Mit Eisessig-Bromwasserstoff bildet sich  $\alpha$ -Bromallylbenzol, ein farbloses, die Augen reizendes Oel, das in Eis zu Krystallen erstarrt. Alkoholisches Kali verwandelt  $\alpha$ -Bromallylbenzol bei  $120^\circ$  in den Aethyläther des  $\alpha$  Phenylallylalkohols,  $C_8H_8 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH:CH_2$ , ein farbloses, schwach fruchtartig riechendes Oel. Sdp.  $203-205^\circ$  unter 755 mm Druck.

0.1789 g Sbst.: 0.5189 g  $CO_2$ , 0.1447 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O$ . Ber. C 81.48, H 8.64.

Gef. » 79.12, » 9.05.

Sowohl dem Chlorid wie dem Bromid des  $\alpha$ -Phenylallylalkohols liess sich durch Kochen mit Pyridin kein Halogenwasserstoff entziehen. Beim Erhitzen unter Druck auf  $150^\circ$  trat wohl Abscheidung von halogenwasserstoffsauem Pyridin ein, aber beim Verarbeiten des Reactionsproductes konnten, ausser dunkel gefärbten Schmierem, keinerlei Producte erhalten werden, die Kohlenwasserstoff-Eigenschaften aufwiesen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 409. Franz Fischer und Hans Marx: Ueber den Nachweis des Ozons mit Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

Zum sichern Nachweis des Ozons und besonders zu seiner Unterscheidung von Stickoxyden bei grosser Verdünnung der Gase haben wir nach dem Vorgang von Clement<sup>1)</sup> Papier verwendet, das nach Angabe von Arnold und Mentzel<sup>2)</sup> mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan getränkt war.

Wir hatten dieses Papier bisher kurz Tetrabasenpapier genannt, werden uns aber in Zukunft auf Vorschlag des Hrn. Arnold<sup>3)</sup> hin des Ausdrucks »Tetramethylbase« bzw. »Tetramethylbasenpapier« bedienen.

<sup>1)</sup> Clement, Ann. Phys. 14, 334 [1901].

<sup>2)</sup> Arnold und Mentzel, diese Berichte 35, 1324 [1902].

<sup>3)</sup> Arnold, diese Berichte 39, 1528 [1906].

Von Ozon wird dieses Papier, solange es feucht ist, violett gefärbt. Wir haben darauf Ozon einwirken lassen, welches auf die verschiedenste Weise dargestellt war, durch stille elektrische Entladung mittels eines Siemens'schen Ozonapparates, durch das ultraviolette Licht einer Quarzquecksilberbogenlampe<sup>1)</sup>, durch Elektrolyse von Schwefelsäure<sup>2)</sup> und schliesslich auf thermischen Wege durch Erhitzen und plötzliches Abkühlen von Sauerstoff<sup>3)</sup>.

Wir haben immer mit feuchtem Papier eine reine Violettfärbung erhalten<sup>4)</sup>.

Stickoxyde färben bekanntlich dieses Papier strohgelb, durch Gemische von Stickoxyden und Ozon werden nach unseren Beobachtungen schmutzigbraune Zwischenfarben zwischen violett und gelb erzielt. Hierbei ist immer Voraussetzung, dass das Papier feucht erhalten wird.

Lässt man das Papier während des Versuches eintrocknen, wenn man z. B. scharf getrocknete Gase auf einen Gehalt von wenig Ozon oder wenig Stickoxyd untersucht, so ist Gelegenheit zu den grössten Täuschungen vorhanden. Findet man z. B. das Papier nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$  bis zu 1 Stunde gelb gefärbt, so kann das Gas doch Ozon und kein Stickoxyd enthalten haben, denn trocknes Tetramethylbasenpapier wird durch Ozon nach längerer Dauer (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur) ebenfalls gelb gefärbt<sup>5)</sup>. Es wurde zu diesem Versuche Elektrolyt-Ozon verwendet, das also sicher frei von Stickoxyden war.

Wir haben erwähnt, dass feuchtes Tetramethylbasenpapier durch Gemische von Stickoxyd und Ozon schmutzigbraun gefärbt wird. Liegt einer der beiden Stoffe in sehr grossem Ueberschuss vor, so tritt nur die für ihn charakteristische Färbung auf. Analogerweise wird feuchtes Papier, das durch Ozon violett gefärbt war, durch nachträgliche Einwirkung von Stickoxyden schliesslich wieder gelb und umgekehrt.

Um sehr kleine Mengen von Stickoxyd neben Ozon nachzuweisen, haben wir den betreffenden Gasstrom in flüssige Luft eingeleitet. Das

<sup>1)</sup> Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte 38, 2633 [1905].

<sup>2)</sup> Das hierzu benutzte Ozon wurde durch Elektrolyse von Schwefelsäure unter besonderen Bedingungen in einer Concentration von über 20 pCt. gewonnen. Der Eine von uns wird in Gemeinschaft mit Hrn. Massenez in Bälde hierüber berichten.

<sup>3)</sup> Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte 39, 940 [1906].

<sup>4)</sup> Arnold und Mentzel haben gelegentlich Abweichungen beobachtet, später aber aufgeklärt. Diese Berichte 35, 2902 [1902]; Zeile 18.

<sup>5)</sup> Das Papier wurde zu diesen Versuchen im Exsiccator schnell getrocknet; es bleibt dann weiss; an der Luft langsam trocknende Papiere bläuen sich.

Ozon wird von der flüssigen Luft gelöst, die Stickoxyde scheiden sich darin als blaue Flocken aus. Man braucht die flüssige Luft nur zu filtriren und findet dann auf dem Filter die gefrorenen Stickoxyde und nach dem Absieden des Filtrates das Ozon und kann so beide getrennt nachweisen.

Berlin, im Juli 1906.

#### 410. Franz Fischer und Hans Marx: Ueber die thermische Bildung von Ozon und Stickoxyd in bewegten Gasen.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

##### I. Die Reaktionsgeschwindigkeit als leitender Gesichtspunkt.

In einer Arbeit über die Bildung des Ozons bei hoher Temperatur<sup>1)</sup> ist der Eine von uns in Gemeinschaft mit Braehmer zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Auftreten von Ozon an Stelle von Stickoxyd beim Erhitzen und plötzlichen Abkühlen der Luft lediglich eine Geschwindigkeitsfrage ist<sup>2)</sup>.

Es wurde damals gezeigt, dass das bei hoher Temperatur entstehende Ozon erhalten werden kann, wenn man den Erhitzungsvorgang innerhalb flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs sich vollziehen lässt. Hierbei wird das Ozon schneller abgekühlt, als es zu zerfallen vermag, in dem verflüssigten Gase gelöst und dadurch dem Nachweis zugänglich gemacht.

Bei allen untersuchten Verbrennungsvorgängen innerhalb flüssiger Luft bezw. flüssigen Sauerstoffs konnte Ozon nachgewiesen werden. Auch gelang es, an glühendem Platin, an Nernst-Stiften und beim Lichtbogen innerhalb flüssigen Sauerstoffs Ozon darzustellen.

Schliesslich wurde auch gezeigt, dass es sich hierbei wirklich um eine thermische, nicht aber um eine photochemische Wirkung handelt.

Am glühenden Platin und an Nernst-Stiften mit flüssiger Luft wurde damals nur Ozon erhalten, während man in atmosphärischer Luft bisher Stickoxyd, aber niemals Ozon beobachtet hat<sup>3)4)</sup>, obwohl Versuche in dieser Richtung<sup>3)</sup> angestellt worden sind.

<sup>1)</sup> Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte 39, 940—968 1906].

<sup>2)</sup> *ibid.* S. 960.

<sup>3)</sup> Clement, *Wiedem. Ann.* 14, 334 [1904].

<sup>4)</sup> Rossi, *Gaz. chim. ital.* 35, 89—110 [1905].