

So ist es z. B. auch erklärlich, daß nach Hartley Salpetersäure und Nitrate als Elektrolyte im Ultraviolett sich optisch anders verhalten, als das undissoziierte Äthylnitrat¹⁾.

Endlich wird man auf diesem Wege dazu geführt, manche auxochrome Wirkungen auf dieselbe Weise chemisch zu erklären, wie dies am Schlusse der vorangehenden Arbeit entwickelt ist. Wie z. B. organische Stoffe mit ungesättigten Nitrogruppen sich mit anderen ungesättigten Stoffen oder Lösungsmitteln, z. B. Wasser, Alkohol und Aminen additiv vereinigen, die dann »auxochrom« wirken, so kann dieser »extramolekulare Komplex« zu einem »intramolekularen Komplex« werden, indem z. B. die Nitrogruppe mit den Resten des Wassers, Alkohols oder Ammoniaks innerhalb desselben Moleküls vorhanden ist. Diese Betrachtungsweise hat auch den Vorzug, sogenannte auxochrome Wirkungen von Substituenten und von Lösungsmitteln bei organischen Verbindungen sowie bekannte analoge Erscheinungen bei anorganischen Stoffen (z. B. beim Jod) auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen.

Für die Ausführung der zahlreichen photometrischen Bestimmungen habe ich Hrn. Rob. Clark bestens zu danken. Vor allem aber möchte ich hervorheben, daß mein Privatassistent Hr. Dr. Kurt Meyer nicht nur die Messungen im Ultraviolett ausgeführt, sondern auch an der Ausgestaltung dieser Arbeit einen wesentlichen Anteil hat.

218. C. Harries:

Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. März 1908.)

Hr. E. Molinari²⁾ hat vor einigen Monaten eine Arbeit an dieser Stelle publiziert, betitelt: »Neue allgemeine Reaktion mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe«. Er hat dort auseinandergesetzt, man könne die aliphatischen Doppelbindungen von den aromatischen, zentrischen Bindungen und

¹⁾ Wie empfindlich ungesättigte Verbindungen bei der Salzbildung optisch reagieren können, zeigt auch die Tatsache, daß nach Hartley und Hedley (Journ. Chem. Soc. **91**, 314 [1907]) Natriumbenzoat im Ultraviolett stärker absorbiert als Benzoesäure, während Natriumacetat und Essigsäure optisch fast identisch sind. Bei der Salzbildung der Benzoesäure beansprucht also das positive Metall die negative Residualvalenz und erzeugt so ein etwas stärker absorbierendes Salz.

²⁾ Disc. Berichte **40**, 4154 [1907].

den dreifachen Bindungen dadurch unterscheiden, daß die ersteren leicht, die letzteren schwierig oder gar nicht Ozon addieren. Die Ausführungen waren so allgemein gehalten, daß man annehmen mußte, die Reaktion sei nicht an ganz spezielle Bedingungen geknüpft. Seine experimentelle Methode besteht darin, daß er hinter die Substanz, die ozonisiert wird, ein Jodkaliumstärkepapier hält. Bei Körpern, die Ozon absorbieren, also solchen mit aliphatischen Doppelbindungen, wird das Jodkaliumstärkepapier erst nach längerer Zeit, bei anderen, die eine aromatische oder dreifache Bindung besitzen, sofort gebläut. Über die Konzentration des aus Luft dargestellten Ozons wird nichts mitgeteilt.

Ich habe dann gezeigt¹⁾, daß dieser Methode die wissenschaftliche Grundlage fehle. Ich habe nicht darüber diskutiert, ob ein durch Ölsäure oder Stearolsäurelösung geleiteter Ozonstrom ein dahinter angebrachtes Jodkaliumstärkepapier schnell oder langsam bläut. Vielmehr habe ich betont, daß man auf eine solche Beobachtung keine Methode gründen darf, weil sie zu argen Irrtümern Anlaß bieten kann. So konnte ich beweisen, daß Stearolsäure und Phenylpropionsäure wohl charakterisierte Ozonide bilden, die sich mit Wasser äußerst leicht zersetzen.

Daraufhin nimmt Hr. Molinari²⁾ von neuem das Wort und behauptet, ich hätte die von ihm angegebenen Versuchsbedingungen nicht eingehalten, und hierauf sei das verschiedene Ergebnis zurückzuführen.

Das von ihm gebrauchte, durch Ozonisieren von Luft bereitete Ozon sei 10 Mal verdünnter als das von mir durch Ozonisieren von Sauerstoff gewonnene Ozon.

Hr. Molinari scheint darnach nicht zu wissen, daß sich ozonisierte Luft von ozonisiertem Sauerstoff in der Konzentration des Ozons gar nicht so wesentlich unterscheidet.

Unter gleichen Bedingungen erhält man in meinem Apparat, den Hr. Molinari auch benutzt³⁾, bei Anwendung von Sauerstoff 9—10 % Ozon, bei Anwendung von Luft 6—7 %. Dies war mir genau bekannt, und darum habe ich auf diese Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen kein Gewicht gelegt. Daß ich darin Recht hatte, zeigt folgender Versuch.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4905 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 585 [1908].

³⁾ Hr. Molinari teilt auch mit, daß er meinen Apparat mit 4 Röhren gebraucht, ich benutze dagegen 10 Röhren. Wie ich früher gezeigt habe, wird dann ca. 2 % Ozon weniger erhalten; dies ist aber kein wesentlicher Unterschied. Viel wichtiger sind andere Bedingungen.

1 g Stearolsäure, in Hexan gelöst, brauchte zur vollständigen Ozonisierung ca. 10 l ozonisierte Luft, die innerhalb einer Stunde durch den Apparat geleitet wurde. Es passierte also 1 l Luft in 6 Minuten. Das aus der Hexanlösung ölförmig abgeschiedene Stearolsäureozonid ließ sich, wie früher angegeben, quantitativ in Azelainsäure und Pelargonsäure spalten.

Nun hat aber Hr. Molinari auf S. 587 seiner letzten Mitteilung eine weitere speziellere Angabe in Bezug auf das von ihm gebrauchte Ozon gemacht und diese verdient Beachtung. Er wäscht nämlich die ozonisierte Luft mit Natronlauge und trocknet dann mit Schwefelsäure. Hierdurch setzt er den Ozongehalt allerdings sehr herab. Es ist ja durch die Untersuchungen anderer Forscher längst bekannt, daß Ozon durch Natronlauge nicht unangegriffen passiert.

Folgende Tabelle zeigt den Ozongehalt von ozonisierter Luft vor (A) und nach dem Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure (B).

Geschwindigkeit der Luft in Litern pro Stunde.	10 Röhren, Primärspannung 100 Volt.	
	% Ozon vor und nach dem Waschen mit NaOH und H ₂ SO ₄	
	A.	B.
I. 8	6.55	3.45
II. 6	7.23	—
III. 3	0.94	0.68

Aus dieser Tabelle geht wieder zur Evidenz hervor, daß es in erster Linie bei der Darstellung von Ozon auf die Schnelligkeit des Durchleitens der Gase ankommt¹⁾. Wenn man sehr langsam das Gas durch den Apparat hindurchschickt, erhält man schließlich gar kein Ozon mehr. Hierüber finden sich bei Molinari keine Angaben.

Dann zeigt sie, daß durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure der Prozentgehalt des Ozons wesentlich vermindert wird. Aus der Absorption von Oxyden des Stickstoffs, die als Nebenprodukte entstehen könnten, dürfte eine so große Differenz nicht zu erklären sein, denn erst jüngst hat ein amerikanischer Chemiker hervorgehoben, daß sich bei diesem Prozeß überhaupt keine Oxyde des Stickstoffs bilden.

Ich habe nun noch festgestellt, daß auch 3.45-proz. Ozon, nach I B erhalten, Stearolsäure quantitativ in das ölige Ozonid überzuführen vermag. $\frac{1}{2}$ g dieser Substanz verbrauchten in 2 Std. 16 l ozonisierter Luft.

Selbstverständlich ist allerdings, daß man mit 0.68-proz. Ozon, nach III B erhalten, nur äußerst langsam eine Einwirkung auf Stearolsäure erzielen wird.

¹⁾ Vergl. Harries, diese Berichte **39**, 3667 [1906].

Ich habe schon in meiner ersten Mitteilung¹⁾ darauf hingewiesen, daß die vielen Mißerfolge früherer Forscher aus der Verwendung von zu geringprozentigem Ozon zu erklären sind. Zu dessen Bereitung braucht man sich auch nicht einen so kostspieligen Apparat, wie ich ihn in den Ann. d. Chem. beschrieben habe, und wie ihn Hr. Molinari selbst benutzt, anzuschaffen.

Ich glaube nicht, daß Hr. Molinari es versäumt hätte, das Stearolsäureozonid zu isolieren, wenn er über seine Versuchsbedingungen im klaren gewesen wäre. Denn bei richtiger Benutzung seines vortrefflichen Apparats hätte er dies realisieren können, darüber kann ein Zweifel kaum bestehen.

Wenn über die Heftigkeit meines Angriffs von Hrn. Molinari Klage geführt wird, so möchte ich doch betonen, daß er es war, der schon in seiner ersten Publikation²⁾ in schärfster Weise gegen mich vorging.

Zur Geschichte der Ozonreaktion.

In einem zweiten Teile berührt Hr. Molinari wiederum die Prioritätsfrage der Ozonreaktion. Da diese Mitteilung eine ganz ungewöhnliche Auffassung der Sachlage verrät und außerdem ungenau ist, muß ich zu meinem Bedauern ausführlich darauf zurückkommen.

Wie Molinari selbst jetzt wörtlich angibt, hat er am 21. März 1903 nur mitgeteilt, daß er eine »Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Ozon auf Milch und verschiedene Öle begonnen« habe, »um diese zu verdicken und sikkativ zu machen«. Seit wann ist es Usus, seine Absichten öffentlich zu verkünden und gar darauf Prioritätsreklamationen zu begründen? Mit Ozon ist in den vergangenen Jahrzehnten so viel und oft gearbeitet worden, man hat es auf alle möglichen Körper einwirken lassen, daß in der Absicht, mit Ozon zu arbeiten, so lange nichts Neues herausgebracht und durch Experimentalversuche festgelegt wurde, an sich keine Priorität begründet werden kann. Die oben wiedergegebene Mitteilung läßt aber neue Befunde noch nicht erkennen.

Ich habe am 8. Juni 1903 meine erste Abhandlung³⁾ »Über Oxydation mit Ozon« publiziert, die Versuche waren im Sommer 1902 begonnen. Ich habe darin zweierlei Einwirkungsarten des Ozons auf ungesättigte Verbindungen, speziell beim Mesityloxyd, beschrieben,

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1933 [1903].

²⁾ Annuario d. Soc. Chim. di Milano **1905**, 85.

³⁾ Diese Berichte **36**, 1933 [1903].

unter Ausschluß und bei Gegenwart von Wasser. Im ersteren Falle entsteht ein dickes Öl von explosivem Charakter, dessen Eigenschaften Ähnlichkeit mit den damals allein bekannten Peroxyden aufwiesen, in letzterem werden Aldehyde und Säuren durch Spaltung der Substanzen an der Stelle der Doppelbindungen gewonnen. Die Beobachtung war durchaus neu; denn in der bekannten Arbeit von Otto und dem Patent von Verley und Otto über die Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol mit Ozon war nur angegeben worden, daß man Ozon in die Eisessiglösung des Isoeugenols einzuleiten brauche. Ich habe auf die Rolle, welche das Wasser bei der Aldehydspaltung spielt, zuerst aufmerksam gemacht.

Die dicken Öle, welche sich beim Ausschluß von Wasser bilden, ließen sich zuerst wegen ihrer Gefährlichkeit nicht analysieren. Infolgedessen war alles, was über ihre Zusammensetzung gesagt werden konnte, Vermutung (vergl. dazu meine weitere Mitteilung Ann. d. Chem. 300, 219, welche vom 3. November 1903 datiert ist). Von der Existenz der Körper, die durch Anlagerung von O_3 an Doppelbindungen entstehen, war bis dahin nichts bekannt. Renard hatte dem Ozobenzol die Formel $C_6H_6O_6$ beigelegt, also für jede Doppelbindung die Fixierung von 2 O angenommen.

Es ist deshalb ungenau, wenn Molinari sagt, »die erste Arbeit von Harries auf diesem Gebiet datiert vom 8. Juni 1903, und während es ihm möglich war, allein die Zersetzungsprodukte der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen zu erhalten usw.«

In der Abhandlung »Über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation« vom 24. Februar 1904 habe ich die Ozonreaktion experimentell begründet und die Konstitution der dicken Öle aufgeklärt²⁾. Die Form der Abhandlung ist so allgemein gehalten, daß klar daraus hervorgeht, alle in der ersten Publikation erwähnten ungesättigten Körper, also auch die Ölsäure, seien darin eingeschlossen, wenn auch die letztere nicht wieder ausdrücklich erwähnt wird.

In kurzer Folge sind dann erschienen:

»Über den Abbau des Parakautschuks mittels Ozon« vom 27. Juli 1904¹⁾. »Über das Ozobenzol« ebenda²⁾. »Über Abbau und Konstitution des Parakautschuks« 13. März 1905³⁾. »Über Methyl-

²⁾ Diese Berichte 37, 839 [1904] und Harries, de Osa, ibid. 842; Harries, Weil, ibid. 845.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2708 [1904].

²⁾ Zusammen mit V. Weiss, diese Berichte 37, 3431 [1904].

³⁾ Diese Berichte 38, 1195 [1905].

glyoxal und Mesoxaldialdehyd« 27. März 1905¹⁾). In der letzteren Arbeit ist keine »neue Erklärung« für die Bildung der Ozonide, sondern nur eine Erweiterung für die Verbindungen mit Carbonyl gegeben.

Also in zahlreichen Abhandlungen hatte ich über die Ozonreaktion Mitteilung gemacht; da kommt Hr. Molinari am 10. Juni 1905, also volle 15 Monate nach dem Erscheinen meiner Abhandlung »Über die Wirkungsweise des Ozons«, und teilt in Gemeinschaft mit Soncini die dürftigen experimentellen Resultate seiner Untersuchungen über die Ölsäure und einige andere Verbindungen mit, indem er gleichzeitig die Absicht ausspricht, die »von ihm gefundene neue Reaktion« auf äußerst zahlreiche namentlich aufgeführte Körper ausdehnen zu wollen.

Ich hatte inzwischen mit Thieme bereits im März 1905 die Arbeit über die Ölsäure und Elaidinsäure fertig gestellt, und da ich die Ansicht hegte, daß durch meine bisherigen Publikationen meine Priorität auch für diesen Gegenstand hinlänglich gesichert sei, habe ich mit der Veröffentlichung bis zum Oktober 1905 gewartet, um über das gesamte Gebiet möglichst umfassendes Material zu erbringen. Die Arbeit ist in den Ann. d. Chem. vom 24. Oktober 1905 datiert²⁾).

Trotzdem hat Molinari noch im Jahre 1906 (diese Berichte **39**, 2735 [1906]) behauptet, daß bei der Spaltung des Ölsäureozonids kein Wasserstoffsuperoxyd und keine Aldehyde entstünden, und hat versucht, die Ergebnisse meiner früheren Untersuchungen als unsicher hinzustellen. Meine Entgegnung auf diese Arbeit erfolgte diese Berichte **39**, 3729 [1906]³⁾); in ihr habe ich auch nachgewiesen, daß Molinari bis dahin gar kein reines Ölsäureozonid in den Händen gehabt hat.

Nach dieser Sachlage kann ich die Prioritätsreklamationen Molinaris in keiner Weise anerkennen und werde dieselben auch in Zukunft nicht berücksichtigen.

¹⁾ Zusammen mit H. O. Türk, diese Berichte **38**, 1631 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. **343**, 311 [1906].

³⁾ Vergl. ferner Harries und H. O. Türk, diese Berichte **39**, 3787 [1906].