

330. Franz Fischer: Über die Bildung von Ozon durch ultraviolette Licht.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juni 1909.)

In Nr. 6, Band 147 der *Compt. rend.*, S. 354, Jahrgang 1908, befindet sich eine Publikation der HHrn. H. Bordier und T. Nogier: »Recherches sur la cause de l'odeur prise par l'air soumis aux radiations ultra-violettes émises par la lampe à vapeur de mercure«. Die Verfasser suchen darin zu zeigen, daß der Geruch, den die Luft an der brennenden Quarz-Quecksilberlampe annimmt, von der Einwirkung freier elektrischer Ladungen auf die Geruchsnerven herrührt und nicht, wie sie erst »avec plusieurs autres physiciens (Fr. Fischer, F. Braehmer)« geglaubt hatten, von Ozon.

Ich hatte angenommen, daß sich die Verfasser in kurzer Zeit selbst von dem Irrtum, der ihnen unterlaufen war, überzeugen und eine Berichtigung bringen würden. Da dies aber bis heute nicht geschehen ist, glaube ich im Interesse der Sache die Richtigstellung nicht länger aufschieben zu dürfen.

I.

Der Übersichtlichkeit halber will ich punktweise vorgehen.

1. Die HHrn. Bordier und Nogier konnten an ihrer Quarzlampe nur den sogenannten »Ozongeruch«, aber »malgré l'emploi des réactifs les plus sensibles« keine Spur von Ozon mit Reagenzien nachweisen.

2. Der Geruch trat auch bei der Bestrahlung von Kohlendioxyd und von Stickstoff auf, also kann es sich nach Bordier und Nogier nicht um Ozon handeln.

3. Wurde nun das Gas nach der Bestrahlung durch ein geerdetes Metallrohr geleitet, so verschwand der Geruch an der Austrittsstelle. War das Rohr 5 cm lang, so war der Geruch noch nicht ganz weg. Machten die Verfasser das Metallrohr länger, so daß alles Gas sicher mit der Rohrwand in Berührung kam, so verschwand der Geruch an der Austrittsstelle.

4. Wurde das geerdete Metallrohr durch ein Glasrohr ersetzt, so roch das austretende Gas noch.

Also, sagen nun Hr. Bordier und Hr. Nogier, hat das geerdete Metallrohr die Ladungen, die auf die Geruchsnerven wirken, weggenommen, das isolierende Glasrohr hat sie durchgelassen.

II.

Diesen Ergebnissen will ich erst diejenigen von Braehmer und mir¹⁾ entgegenstellen, die den HHrn. Bordier und Nogier vermutlich nur in einem Referate bekannt geworden sind. Wir haben damals das Ozon, das sich in Luft an der Quarzlampe bildet, nicht nur qualitativ mit Tetramethylbasen-Papier²⁾, sondern auch quantitativ durch Durchleiten durch Jodkaliumlösung und Titration bestimmt. Wir haben sogar die Einflüsse der verschiedensten Faktoren, wie Gastemperatur, Bestrahlungszeit und Lichtstärke, untersucht und sind schließlich zu 0.25-prozentigem Ozon gekommen.

Wir haben ferner eine Geißler-Röhre aus Quarz, die bekanntlich Ozongeruch verbreitet³⁾, in flüssige Luft getaucht und so das entstehende Ozon kondensiert. Beim Absieden der flüssigen Luft hinterblieb Ozon, nachgewiesen durch den Geruch und die Violettfärbung von Tetramethylbasen-Papier.

Wir haben also den Nachweis der Ozonbildung so sicher und einwandfrei erbracht, wie er nur erbracht werden kann.

III.

Worin liegt nun der Irrtum der HHrn. Bordier und Nogier? Die Besprechung der 4 Punkte wird es zeigen.

ad. 1. Der Geruchsinn ist bekanntlich das empfindlichste Reagens auf Ozon, er versagt also erst, wenn alle Reagenzien versagt haben.

ad. 2. Der Stickstoff ist wohl nicht frei von Spuren von Sauerstoff gewesen. Kohlendioxyd, auch ganz reines, läßt sich bekanntlich sehr leicht unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd ozonisieren.

ad. 3 und 4. In Metallröhren wird O_3 katalytisch zerstört und zwar um so vollständiger, je vollständiger der Kontakt mit der Rohrwand ist. In Glasröhren geschieht dies nicht in merklichem Maße. Die HHrn. Bordier und Nogier hätten das Gas auch einmal durch ein nicht geerdetes Metallrohr gehen lassen sollen, dann hätten sie sich wohl von der Bedeutungslosigkeit der Erdung in diesem Falle überzeugt.

Schluß.

Mir scheint demnach, daß die HHrn. Bordier und Nogier sich geirrt haben, und daß die Bildung des Ozons durch das ultraviolette Licht der Quarzlampe als eine Tatsache bestehen bleibt, genau so wie mein damaliger Mitarbeiter Hr. Braehmer und ich sie mitgeteilt haben.

¹⁾ Franz Fischer und F. Braehmer, diese Berichte **38**, 2633 [1905] und **39**, 340 [1906]; Physik. Ztschr. **6**, 576 [1905] und **7**, 312 [1906].

²⁾ Franz Fischer und H. Marx, diese Berichte **39**, 2555 [1906].

³⁾ Goldstein, diese Berichte **36**, 3042 [1903].

Der Vollständigkeit halber sei nur noch hinzugefügt, daß, wie wir seinerzeit auch hervorgehoben haben, die erste Beobachtung über die Bildung von Ozon durch ultraviolettes (Funken-) Licht überhaupt gar nicht von uns, sondern von Lenard¹⁾ stammt.

Berlin, im Juni 1909.

331. Carl Hell und Oscar Schaal: Über das Hexahydro-propiophenon, das Hexahydro-benzyl-methyl-keton, den Cyclohexyl-acetessigester und über ein eigenartiges Nebenprodukt $C_{10}H_{12}O$, bei der Herstellung des letzteren.

(Eingegangen am 8. Juni 1909.)

Allgemeiner Teil.

Von den Homologen des Hexahydroacetophenons ist das Hexahydro-propiophenon bereits von Scharvin²⁾ dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Hexahydro-benzoylchlorid. Dieselbe Verbindung erhielten wir durch Oxydation des Cyclohexyl-äthyl-carbinols. Letzteres Carbinol aber nach Grignard durch Einwirkung von Propionaldehyd auf Cyclohexylmagnesiumjodid.

Das dem Hexahydro-propiophenon isomere Hexahydro-benzyl-methyl-keton ist bis jetzt noch nicht bekannt. Wir konnten es herstellen durch Ketonspaltung des Cyclohexyl-acetessigesters.

Über den Cyclohexyl-acetessigester teilen Freundler und Dammond³⁾ mit, daß es ihnen durch Einwirkung von Jodcyclohexan auf Natriacetessigester nicht möglich war, diese Verbindung in nachweisbarer Menge zu erhalten. Diese Beobachtung können wir nicht bestätigen. Vielmehr ist es uns beim erneuten Studium dieser Reaktion gelungen, die gewünschte Verbindung, wenn auch in sehr bescheidener Ausbeute (ca. 15 %), zu isolieren. Gleichzeitig ist es uns möglich gewesen, eine Reihe von Nebenprodukten festzustellen, so vor allem das Cyclohexen. Ferner fand sich in der Reaktionsmasse außer unverändertem Acetessigester und Jodcyclohexan das Hexahydro-benzyl-methyl-keton und in sehr geringer Menge ein hochsiedendes Produkt,

¹⁾ Lenard, Ann. d. Physik **1**, 486 [1900].

²⁾ Scharvin, diese Berichte **30**, 2864 [1897].

³⁾ Freundler und Dammond, Compt. rend. **141**, 595. Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1429.