

0.1502 g Sbst.: 0.4115 g CO₂, 0.1471 g H₂O.

C₇H₁₂O. Ber. C 75.00, H 10.71. Gef. C 74.72, H 10.88.

Um die Identität des Ketons, das sich übrigens von den Isomeren, z. B. von den Methylcyclohexanon, augenfällig unterscheidet, mit Cycloheptanon völlig sicher zu stellen, wurden mehrere charakteristische Derivate verglichen.

Die nach der Vorschrift von O. Wallach¹⁾ mit Hülfe von Natriumalkoholat dargestellte Dibenzalverbindung krystallisierte, wie Wallach sie beschreibt, aus Holzgeist in fast farblosen Prismen und Nadeln vom Schmp. 107–108°.

Das Semicarbazon schied sich aus Methylalkohol, worin es in der Wärme sehr leicht, auch in der Kälte nicht unbeträchtlich löslich ist, in farblosen, oft sechseitigen, Blättchen und Täfelchen aus, die bei 163–164° schmolzen. (Uebereinstimmend mit der Angabe von Wallach²⁾.)

0.1845 g Sbst.: 42.1 ccm N (15°, 714 mm).

C₈H₁₅ON₃. Ber. N 24.85. Gef. N 25.08.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure lieferte mir das Keton ein Oxydationsproduct, welches, mit Hülfe seines Calciumsalzes und durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol gereinigt, den Schmp. 104–105° und alle Merkmale der normalen Pimelinsäure aufwies.

Titration. 0.1225 g neutralisirten 15.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkali; berechn. für C₈H₁₀(COOH)₂: 15.3 ccm.

430. A. Ladenburg: Ueber das Ozon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich bildet die Existenz des Ozons und ganz speciell seine Beziehungen zum Sauerstoff, d. h. seine Dichtigkeit auf Sauerstoff bezogen, eines der wichtigsten Argumente für die ganze Molekulartheorie, und es erschien mir daher schon lange erstrebenswerth, neue experimentelle Daten für die Dichtigkeit des Ozons beizubringen.

Freilich hat schon vor mehr als 30 Jahren Soret³⁾ durch zwei Versuchsreihen, die mit Recht berühmt sind, das Verhältniss der Dichtigkeiten zwischen Ozon und Sauerstoff zu 1.5 bestimmt, allein da das zu diesen Versuchen benutzte Ozon-Sauerstoff-Gemisch an Ozon sehr arm war (etwa 5 pCt.), so sind die Resultate, trotz der Sorgfalt, mit der die Versuche ausgeführt wurden und trotz der angewandten genialen Methoden doch nicht über jeden Zweifel erhaben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1600.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 346.

³⁾ Ann. d. Chem. 138, 45 u. Suppl. V, 148.

Die Aufstellung eines Luftverdichtungsapparates in meinem Institut gab mir erwünschte Gelegenheit, dem Plan, die Dichtigkeit eines möglichst reinen Ozons zu bestimmen, näher zu treten.

Zur Darstellung des Ozons diente der neue Siemens'sche Ozonapparat nach Berthelot's Princip, mit 5 Röhren, der durch einen grossen Ruhmkorff und einen Elektromotor K' mit 350 Unterbrechungen in der Sekunde¹⁾ in Thätigkeit gesetzt wurde.

Auf diese Weise wurde ein 8–9-procentiges Ozon gewonnen, wie durch die Feststellung des Jods, welches ein bestimmtes Volumen dieses Gases ausschied, nachgewiesen werden konnte.

Ein solches Gemisch wird in flüssiger Luft sehr leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit condensirt, die zuerst von Chappuis und Hautefeuille beobachtet wurde. Dass diese blaue Flüssigkeit aber kein reines Ozon darstellt, geht schon daraus hervor, dass bei nicht zu raschem Gasstrom dieser so gut wie vollständig verflüssigt wird.

Die Condensationsröhre, welche die in Fig. 1 gezeichnete Form besass, konnte gasdicht, aber ohne Anwendung von Kautschuk oder Kork mit dem Ozonapparat in Verbindung gesetzt werden²⁾ und wurde während der Verflüssigung in einer Dewar'schen Röhre gehalten, die mit flüssiger Luft gefüllt war und in welche von Zeit zu Zeit verflüssigte Luft durch einen Trichter nachgegossen wurde, was sich ohne jede Schwierigkeit bewerkstelligen lässt.

Zur Feststellung der Dichtigkeit wurde Bunsen's Methode der Bestimmung der Auströmszeit gewählt. Natürlich konnte aber der von Bunsen hierzu angegebene Apparat nicht verworther werden, da die Anwendung von Quecksilber absolut ausgeschlossen ist³⁾.

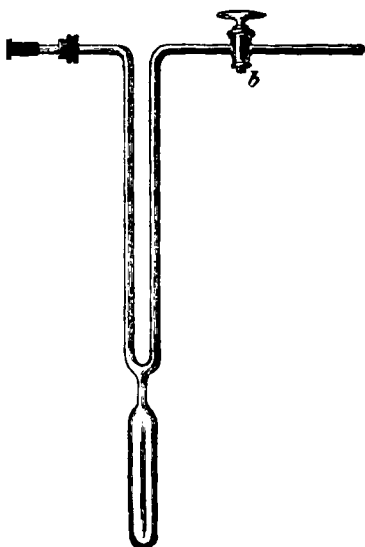


Fig. 1.

¹⁾ Elektrotechn. Zeitschr. 24, 340.

²⁾ Auf die zu verbindenden Glasröhren waren Messinghülsen mit Schraubengewinde gekittet, die durch eine Schraubenmutter mit Asbestdichtung fest aneinander gepresst werden konnten.

³⁾ Es giebt vielleicht kaum eine prägnantere Reaction auf Ozon, wie die Einwirkung desselben auf Quecksilber, welches durch 8–9-procentiges Ozon fast momentan als Spiegel abgeschieden wird. Uebrigens ist auch die Einwirkung auf blankpolirtes Silber sehr charakteristisch.

Dagegen erwies sich der Apparat von Schilling, der meist nur für Zwecke der Technik benutzt wird, auch für diesen Fall sehr brauchbar. Anfangs glaubte ich, als Sperrflüssigkeit das Wasser durch einen anderen Körper ersetzen zu müssen, da nach älteren Angaben Ozon sehr stark von Wasser absorbiert werden soll. Allein die neueren Angaben in dieser Hinsicht lauten ziemlich übereinstimmend dahin, dass Ozon in Wasser so gut wie unlöslich ist, und damit stimmen auch meine Versuche überein¹⁾.

Was andererseits die Genauigkeit der Messungen mittels des Schilling'schen Apparates betrifft, so habe ich mich durch einige Vorversuche überzeugt, dass durchaus brauchbare Resultate gewonnen werden. So fand ich z. B. die Dichtigkeit des Sauerstoffes auf Luft bezogen zu 1.10, 1.1036, 1.105, 1.106 und 1.108, im Mittel also zu 1.1045, während 1.1056 als die richtige Zahl gilt.

Bei Stickstoff fand ich 0.984 und 0.976, im Mittel 0.980, während gewöhnlich 0.972 angegeben wird.

Für meine Zwecke war also die Genauigkeit genügend.

Bei der Ausführung des Versuches wird zunächst durch Eintauchen des Condensationsgefäßes in flüssige Luft dieses mit dem Sauerstoff-Ozongemisch gefüllt, das sich als tiefblaue, durchsichtige Flüssigkeit verdichtet²⁾. Ist erst das ganze Condensationsgefäß, das 22 ccm fasst, gefüllt, wozu etwa 1 Stunde nöthig ist, so unterbricht man den Sauerstoffstrom und hebt die Condensationsröhre aus der flüssigen Luft heraus in den oberen mit Gas angefüllten Theil der Dewar'schen Röhre, schliesst den Hahn bei *b* und lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten. Zunächst entweicht fast reiner Sauerstoff, später sind ihm wenige (3 — 8) Procent Ozon beigemengt, wie man sich durch Dichtigkeitsbestimmungen der vergastten Flüssigkeit überzeugen kann. Schliesslich hört das Sieden und die Verdunstung der Flüssigkeit fast vollständig auf, während nur noch ein verhältnissmässig kleines Volum (etwa $\frac{1}{10}$) Flüssigkeit in der Röhre zurückbleibt. Man taucht nun die Condensationsröhre wieder in flüssige Luft und beginnt abermals mit dem Zuleiten von ozonisirtem Sauerstoff, bis die Röhre gefüllt ist, um dann wieder den Sauerstoff zu verflüchtigen. Schliesslich bleiben 2—3 ccm einer schwarzblauen, undurchsichtigen Flüssigkeit zurück, die unter den bisher gewählten Temperaturverhältnissen nicht in den Gaszustand übergeht, sondern sich

¹⁾ Ich habe gefunden, dass Wasser bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur etwa 0.00002 seines Gewichts und 0.01 seines Volums absorbiert. Die entgegenstehenden Angaben von Mailfert (Compt. rend. 119, 951) vermag ich nicht zu erklären.

²⁾ Flüssiger Sauerstoff ist eine kaum gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Leichtigkeit in flüssiger Luft darstellen lässt.

erst verflüchtigt, wenn man das Condensationsrohr wesentlich höher in der Dewar'schen Röhre aufhängt. Dann aber verdampft sie, und es wurden mit dem Gase zunächst zwei Versuche gemacht: 1. eine Dichtigkeitsbestimmung, und 2. eine Bestimmung des Procentgehaltes an Ozon.

Was den ersten Versuch betrifft, so ist darüber nicht viel zu sagen. Der Schilling'sche Apparat wird mit dem Gas gefüllt, nachdem er vorher mehrfach damit ausgespült worden war, und die Ausströmungszeit mit Hilfe eines Chromographen, der Ablesungen bis auf 0.1 Secunde gestattete, bestimmt. Sie ergab sich zu 430 Secunden, während für reinen Sauerstoff bei derselben Temperatur 367.4 Secunden gefunden worden waren.

Daraus folgt die Dichte des Gases zu 1.3698 bezogen auf Sauerstoff gleich 1.

2. Was die Bestimmung des Procentgehaltes betrifft, so wurde der Schilling'sche Apparat abermals gefüllt und das Gas zwischen den 2 Marken in eine verdünnte Jodkaliumlösung ganz langsam eingeleitet, da jede Blase eine starke Jodausscheidung bewirkt. Die Flüssigkeit wird dann auf 500 ccm verdünnt und je 50 ccm durch Hyposulfit titrirt.

Es wurden so verbraucht: 1. 16 und 2. 15.9 ccm Natriumthiosulfatlösung, und daraus berechnet sich für das gesammte ausgeschiedene Jod 2.7155 g. (1 ccm der Thiosulfatlösung entsprach 0.017028 g Jod.) Dies auf Ozon umgerechnet ergibt 0.5134 g Ozon.

Das dazu verbrauchte Volum Gas wurde durch Auswägen und Ausmessen mittels Wasser zu 326.7 ccm bestimmt. Temperatur und Druck bei dem Versuch waren 16.2° und 750 mm. Rechnet man auf 0° und 760 mm Druck um, so beträgt das reducirte Volum 304.3 ccm. Da das spec. Gewicht des Gases nach Bestimmung 1 bekannt ist, so ergibt sich das Gewicht des zur Titrirung verbrauchten Gases zu 0.59580 g.

Das Gas enthält daher 86.16 Gewichtsprocente an Ozon.

Subtrahirt man von dem Gesamtgewicht des Gases 0.59580 g das Gewicht des Ozons 0.5134 g, so erhält man 0.0824 g als Gewicht des in dem Gemisch enthaltenen Sauerstoffes. Dies entspricht einem Volum von 57.64 ccm und liefert, von dem Gesamtvolumen abgezogen, für das Ozon ein Volum von 246.7 ccm. Da auch das Gewicht dieses Ozons bekannt ist, so ergibt sich daraus die Dichte des reinen Ozons auf Sauerstoff bezogen zu 1.456 g, während die Theorie bekanntlich 1.5 g verlangt.

Dieses Resultat kann in Anbetracht der Schwierigkeit des Versuches und der dadurch bedingten Versuchsfehler als eine sehr vollständige Bestätigung der Theorie angesehen werden.

Wie leicht bei solchen Versuchen Fehler vorkommen, mag übrigen das Folgende illustriren.

Nachdem die für Versuch 2 nothwendige Gasmenge gewonnen war, blieb noch eine kleine Menge der Ozonflüssigkeit im Condensationsrohr, und um diese nicht während der Dauer des bereits begonnenen Versuches zu verlieren, ward der untere Theil der Condensationsröhre wieder in die flüssige Luft getaucht und später die Bestimmung der Gasdichte wiederholt. Jetzt wurde diese zu 1.298 gefunden. Offenbar hatte sich also in der Zwischenzeit durch die Erniedrigung der Temperatur wieder Sauerstoff verflüssigt, und das Ozon verdünnt.

Um diese Versuche zu controlliren und gleichzeitig den Siedepunkt des Ozons festzustellen¹⁾, wurde jetzt eine Condensationsröhre von der in Fig. 2 abgebildeten Form angewandt. Dieselbe enthielt ein wesentlich grösseres Condensationsgefäss (von etwa 35 ccm Inhalt) als das frühere, und in dasselbe war ein Thermoelement Eisen-Constantan angebracht²⁾, das an einem damit verbundenen Voltmeter Temperaturablesungen gestattete. Auch hier wurde wie bei dem ersten Versuch gearbeitet, d. h. das Condensationsgefäss wurde mit dem Sauerstoff-Ozongemisch gefüllt und dann der Sauerstoff abdestillirt, abermals Ozon-Sauerstoff condensirt und wieder der Sauerstoff verflüchtigt. Während der Destillation des Sauerstoffes zeigte das Thermometer die fast constante Temperatur von -186° . Dichtigkeitsbestimmungen dieses Sauerstoffes zeigten, dass er sehr wenig Ozon enthielt. So ergab eine solche Bestimmung, als das Rohr nur noch zu $\frac{1}{5}$ gefüllt war, den Werth 1.027 auf Sauerstoff bezogen, d. h. das Gas enthielt 5 Volumprocent Ozon. Schliess-

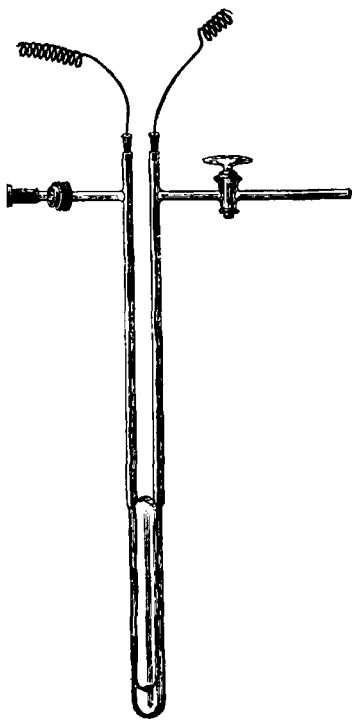


Fig. 2.

¹⁾ Während ich mit der Vorbereitung zu diesen Versuchen beschäftigt war, erschien eine Mittheilung von Troost über den Siedepunkt des Ozons, der denselben zu -119° angiebt (Compt. rend. 126, 1751), während früher Olszewsky etwa -106° angegeben hatte.

²⁾ Vergl. Holborn und Wien, Pogg. Ann. N. F. 59, 213.

lich hörte das Sieden und die Verdunstung ganz auf, es hinterblieben etwa 4—5 ccm der fast schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit, die jetzt etwas höher in dem flüssigen Luftbad aufgehängt wurde. Dann fing das Thermometer an zu steigen und zwar verhältnissmässig rasch, und als es die Temperatur von -125° erreicht hatte, konnte man auf der Oberfläche eine geringe Bewegung beobachten, die für den Anfang des Siedens gehalten wurde. Im nächsten Augenblick aber entstand eine furchtbare Explosion, welche den grössten Theil der Apparate zertrümmerte, uns aber glücklicherweise nur unerheblich verletzte. Die Dewar'sche Röhre mit der flüssigen Luft und das Condensationsgefäss mit dem Ozon wurden in Glaspulver verwandelt, so dass kaum ein grösseres Stück davon gefunden wurde. Offenbar hatte sich durch irgend eine unbekannte Veranlassung das Ozon in Sauerstoff verwandelt, der bei der hohen Temperatur und in Folge der Umwandlungswärme (Ozon ist bekanntlich ein endothermischer Körper) momentan gasförmig werden musste.

Hoffentlich gelingt es, diese Untersuchungen unter Anwendung grösserer Vorsicht weiter zu führen.

Die hier mitgetheilten Versuche sind gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Krügel ausgeführt worden, dem ich auch hier meinen besonderen Dank für seine ausgezeichnete Hülfe ausspreche.

431. Otto Bleier: Erklärung.

(Eingegangen am 12. October.)

Soeben bemerke ich zufällig, dass die von mir beschriebene »neue Methode der absoluten Gasmessung«¹⁾ dem Principe nach bereits von W. Hempel in seinem »vergleichenden Berichte über eine Experimentaluntersuchung, ausgeführt zum Zweck der gebräuchlichsten Verfahrenswesen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs und Beschreibung einer in Folge dieser Arbeit ermittelten neuen exacten Methode«²⁾ beschrieben wurde. Die Priorität für diese Methode gebührt demnach nicht mir, sondern W. Hempel. Ich habe dies seinerzeit übersehen, weil das in diesen Berichten³⁾ enthaltene Referat keinerlei Andeutung darüber enthält, dass die Gasmessung nach einer neuen Methode ausgeführt wurde, und wurde seither von Niemand darauf aufmerksam gemacht.

Wien, am 10. October 1898.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3123.

²⁾ Verhdlg. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfl. 1893, 460—483.

³⁾ Diese Berichte 26, Ref. 1018.