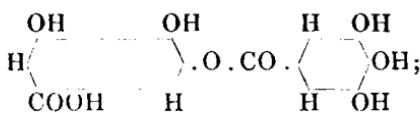


Der α -Digallussäure und der Gerbsäure schreibt Schiff die gleiche Constitution und Formel zu:



diese Auffassung ist unzureichend, da das Tannin sich als optisch-aktiv erwiesen hat, in der obigen Schematisirung aber asymmetrische Kohlenstoffatome nicht vorkommen; des Weiteren ist aber diese Auffassung falsch, da das Tannin in seiner Molekulargrösse, in seiner elektrischen Leitfähigkeit, in seinem Absorptionsvermögen und in seinem Verhalten gegen Arsensäure durchaus verschieden von der α -Digallussäure ist. Den beiden, bisher für identisch gehaltenen Körpern ist daher ein ganz verschiedener Bau beizulegen, wobei die Molekel des Tannins ungefähr viermal grösser als bisher anzunehmen ist; wir haben es demnach in dem »Tannin« mit einem hoch complicirten Gebilde zu thun, das durch Condensation entstanden und in der gewöhnlich zugänglichen Form mit anderen Stoffen vermengt ist. Die Constitution dieses Gebildes ist uns daher nicht nur nicht bekannt, sondern gegenwärtig noch dunkler und verwickelter geworden als je zuvor.

Riga, Polytechnicum. 27. November 1898.

533. Max Gröger: Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons.

(Eingegangen am 10. December.)

A. Ladenburg veröffentlichte unlängst¹⁾ auf Grund seiner interessanten experimentellen Untersuchungen über das Ozon eine Berechnung von dessen Molekulargewicht, wobei ihm der principielle Fehler unterlief, aus dem Jodgewicht, welches der ozonhaltige Sauerstoff aus Jodkalium ausschied, das Ozongewicht unter der erst zu beweisenden Annahme, dass das Molekulargewicht des Ozons 48 sei, abzuleiten, welchen er später²⁾ selbst durch Aufstellung der beiden von einander unabhängigen Gleichungen:

$$x = \frac{d - 1}{D - 1} \cdot 100$$

und

$$i : \left(\frac{v_x}{100} D \cdot 0.001429 \right) = 253.06 : (D \cdot 1.1056 \cdot 28.9)$$

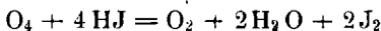
¹⁾ Diese Berichte 31, 2508.

²⁾ Diese Berichte 31, 2830.

berichtigt. Die zweite Gleichung sagt aus, dass das Gewicht des aus Kaliumjodid ausgeschiedenen Jodes zu dem Gewicht des die Ausscheidung bewirkenden Ozons sich verhalte, wie das Molekulargewicht des Jodes zum Molekulargewicht des Ozons. Wenn es nun, wie es nach den übereinstimmenden Angaben der Literatur angenommen werden muss, erwiesen ist, dass bei der Absorption des Ozons aus ozonhaltigem Sauerstoff durch Jodkaliumlösung eine Änderung des Gasvolumens nicht eintritt, so gilt diese Beziehung wieder nur für den Fall, dass die Ozonmolekel aus drei Atomen Sauerstoff bestehend angenommen wird, wegen der Gleichung:



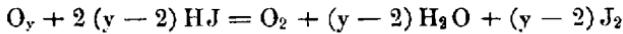
Hätte aber die Ozonmolekel die Grösse O_4 , so würde wegen



eine Ozonmolekel zwei Jodmolekeln ausscheiden.

Dass aus der Dichte des ozonhaltigen Sauerstoffes und aus der Jodmenge, die er aus Jodkalium ausscheidet, die Molekulargrösse des Ozons sich überhaupt nicht ableiten lässt, glaube ich durch folgende Ueberlegung nachzuweisen.

Gesetzt den Fall, die Ozonmolekel wäre O_y , oder was dasselbe ist, die auf Sauerstoff bezogene Dichte des Ozons wäre $\frac{y}{2}$, so scheiden nach der Gleichung:



16 y Gewichtstheile Ozon $253.7(y-2)$ Gewichtstheile Jod aus, 1 Gewichtstheil Ozon somit $\frac{253.7}{16} \cdot \frac{y-2}{y}$ Gewichtstheile Jod.

Enthielten nun 100 ccm ozonhaltigen Sauerstoffes x ccm Ozon, so wäre die auf Sauerstoff bezogene Dichte dieses Gemisches:

$$d = \frac{x}{100} \cdot \frac{y}{2} + \frac{100-x}{100} \cdot 1 \quad \dots \quad \text{I.}$$

Das im gleichen Volum befindliche Ozongewicht ist $x \cdot \frac{y}{2} \cdot 0.001429$ g (wobei 0.001429 g das Gewicht von 1 ccm Sauerstoff ist), die in Gramm ausgedrückte Jodmenge, die durch dieses ausgeschieden wird, ist

$$i = x \cdot \frac{y}{2} \cdot 0.001429 \cdot \frac{253.7}{16} \cdot \frac{y-2}{y} \quad \dots \quad \text{II.}$$

Gleichung I lässt sich umformen in

$$x(y-2) = 200(d-1),$$

Gleichung II in

$$x(y-2) = \frac{2 \cdot 16}{253.7 \cdot 0.001429} \cdot i.$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich weder x noch y berechnen, es ergibt sich aber daraus eine Beziehung zwischen der Dichte des

ozonhaltigen Sauerstoffes und der Jodmenge, welche dieser auszuscheiden im Stande ist, nämlich:

$$i = \frac{200 \cdot 253.7 \cdot 0.001429}{2 \cdot 16} (d - 1)$$

oder

$$i = 2.266 (d - 1),$$

d. h. die ausgeschiedene Jodmenge ist dem Dichtenunterschied zwischen ozonhaltigem und gewöhnlichem Sauerstoff proportional, unabhängig von der Grösse der Ozonmolekel.

Bei Ladenburg's Versuchen wurde $d = 1.3698$ gefunden, daraus berechnet sich $i = 0.8379$, während für 100 ccm des ozonhaltigen Sauerstoffes 0.893 g Jod gefunden wurden.

Der Ozongehalt ozonhaltigen Sauerstoffes wird sich demnach nur durch ein Absorptionsmittel bestimmen lassen, welches das Ozon als Ganzes absorbirt (wie das von Soret verwendete Zimmtöl oder Terpentinöl), ohne ein dem Ozon gleiches Volum gewöhnlichen Sauerstoffes zu hinterlassen.

Wien, 8. December 1898.

534. A. Brjuchonenko: Zur Frage betreffs der Identität der vier Affinitäten des Schwefels in den Sulfinen.

[Aus dem organischen Laboratorium der Universität zu Moskau.]

(Eingegangen am 19. December.)

Wenn bei der Vereinigung des Thioäthers, $R_2'S$, mit dem Jodüre, $R'J$, dieselbe Verbindung eben dasselbe Sulfinjodid resultirt, wie aus dem Thioäther, $R'R'S$, und dem Jodüre, $R'J$, so kann es sich hier augenscheinlich weder um Molekular-Verbindungen, noch um einen Unterschied der Schwefel-Affinitäten handeln. Solche Schlüsse bleiben immer nur wahrscheinlich, da die Möglichkeit intramolekularer Umwandlungen durchaus nicht ausgeschlossen ist, obgleich man dieselbe ziemlich sicher verhüten kann, wenn man bei niedrigen Temperaturen arbeitet und verwickelte und energische Reactionen, wie auch verschiedene Manipulationen, wie Umkristallisiren u. s. w., vermeidet. Die einzige Arbeit, durch welche ein Unterschied in den Schwefelaffinitäten bewiesen und welcher viele Jahre hindurch nicht widergesprochen wurde, war die im Jahre 1876 von Krüger¹⁾ ausgeführte. Dieser hatte bewiesen, dass das Diäthylmethylsulfinjodid, $(C_2H_5)_2(CH_3)SJ$, das aus $(C_2H_5)_2S$ und CH_3J resultirt, mit dem aus $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_3$ und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 14, 193—213.