

holischen Lösung von Natriumäthylat zugefügt. Nach dem Aufkochen wird vorsichtig Wasser zugesetzt, bis das Condensationeproduct kry stallinisch ausfällt. Es wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisiert, woraus es in feinen verfilzten Nadeln ausfällt. Die Menge des Rohproducts betrug 50 pCt. und die des reinen Präparats 37 pCt. der Theorie. Für die Analyse waren die wasserhaltigen Krystalle bei 108° bis zur Gewichts constanz getrocknet.

0.1958 g Sbst.: 0.4710 g CO<sub>2</sub>, 0.0991 g H<sub>2</sub>O.— 0.3045 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 65.70, H 5.48, N 3.66.

Gef. » 65.60, » 5.62, » 3.69.

Die Substanz schmilzt bei 175—176° (corr.). Sie löst sich in etwa 90 Theilen kochendem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadelchen. In heissem Alkohol und Aceton ist sie leicht löslich. Chloroform und Ligroin lösen sehr schwer.

Die Versuche, durch Aufhebung der doppelten Bindung Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu erzeugen, sind bisher gescheitert.

Ebenso erfolglos waren ähnliche Versuche mit dem von Tie mann dargestellten *o*-Glucocumaraldehyd.

#### 98. A. Ladenburg. Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 26. Februar 1901.)

Schon seit längerer Zeit bin ich beschäftigt, eine genaue quantitative Bestimmung des Ozons aufzufinden, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass alles in dieser Beziehung bisher Geleistete nur auf sehr schwachen Füssen ruht und namentlich keinerlei Controlle gestattet. Nach vielen z. Th. vergeblichen und ziemlich mühsamen Versuchen bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Wägung des Ozon-Sauerstoff-Gemisches wohl die zweckmässigste Grundlage für eine Ozonbestimmung abgeben müsse. Freilich ist noch in neuester Zeit behauptet worden, »dass es nicht angängig ist, ein gewisses Volumen ozonischen Sauerstoffes in einem Gasometer anzusammeln<sup>1)</sup>« etc.

Allein derartige unbegründete Urtheile konnten mich von meinem Vorhaben nicht abringen. Und ich konnte mich auch sehr bald überzeugen, dass nicht das geringste Hinderniss besteht gegen das

<sup>1)</sup> vergl. Brunck, diese Berichte 33, 1835 [1900].

Auffangen von Ozon-Sauerstoff-Gemischen über Wasser in Gasometern aus Glas oder in zur Wägung geeigneten, durch Hähne verschliessbaren Glaskugeln.

Solche Glaskugeln wurden zuerst mit reinem Sauerstoff möglichst sorgfältig gefüllt und gewogen, dann dieser theilweise durch das Ozongemisch verdrängt und wieder gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz musste sich das Gewicht des von der Kugel aufgenommenen Ozons berechnen lassen. Nach einiger Ueberlegung sah ich ein, dass dies sogar in einfacherster Weise möglich sei.

Werden die beiden Wägungen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ausgeführt, was allerdings eine nothwendige Bedingung ist, so bleibt, da doch nur ein gewisses, wenn auch unbekanntes Volumen Sauerstoff durch ein gleiches Volumen Ozon ersetzt wird, die Zahl der Moleküle dieselbe, und die Gewichtsveränderung entsteht nur durch den Ersatz einer gewissen Zahl von Sauerstoffmolekülen durch eine gleiche Zahl von Ozonmolekülen. Daraus folgt aber ohne weiteres, dass die Gewichtsdifferenz »gz« sich zu dem gesuchten Gewicht des Ozons »gz« verhält wie 1 zu 3, d. h. also, dass man nur nötig hat, jene Gewichtsdifferenz mit 3 zu multipliciren, um das Gewicht des in der Kugel befindlichen Ozons zu finden.

Hier ist natürlich vorausgesetzt, dass, was auch tatsächlich der Fall ist, das Molekulargewicht des Ozons festgestellt ist<sup>1)</sup>. Aus dem Obigen geht aber hervor, dass jene Gewichtsdifferenz in einer nahen Beziehung steht zu der Molekulargrösse des Ozons oder auch zu der Atomzahl in der Ozonmolekel. Wenn »n« diese Zahl bedeutet, so hat man:

$$\frac{g}{gz} = \frac{n-2}{n} \quad \text{oder} \quad gz = \frac{n \cdot g}{n-2}.$$

War man erst mit den Ueberlegungen so weit gekommen, dass sich, ganz allgemein und unabhängig von jeder Ansicht über die Molekulargrösse des Ozons, das Gewicht desselben in einem beliebigen Ozon-Sauerstoff-Gemisch feststellen lasse, so lag es nahe, nun auch zu versuchen, das Volumen dieses Ozons zu bestimmen, um auf diese Weise zu einer Feststellung der Dichte dieses Gases zu gelangen.

Schon Soret<sup>2)</sup> hat gefunden, dass Terpentinöl und Zimmtöl in ozonisirtem Sauerstoff eine bedeutende Volumverminderung hervorrufen, und er glaubt deshalb annehmen zu dürfen, dass diese Öle das Ozon vollständig absorbiren. Er hat sogar darauf eine Bestimmung des Ozonvolumens und damit eine Dichtebestimmung zu gründen versucht, fand aber so ziemlich ungleichmässige, nicht sehr befriedi-

<sup>1)</sup> vergl. Ladenburg, diese Berichte 31, 2508 und 2830 [1898].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 138, 95 [1866].

gende Resultate. Trotzdem habe ich geglaubt, in ähnlicher Weise, d. h. durch Absorption des Ozons durch Terpentinöl das Ozonvolumen bestimmen zu können, und der Versuch hat gezeigt, dass dies wirklich, und zwar verhältnissmässig leicht und genau, ausführbar ist.

Vor der Anstellung der Versuche handelt es sich aber um die Erfüllung gewisser Bedingungen, von denen die Genauigkeit der Resultate wesentlich abhängt. Zunächst braucht man einen Raum, der im Temperaturgleichgewicht steht, sodass höchstens Schwankungen von  $0.1 - 0.3^{\circ}$  vorkommen, dann können die Versuche nur zu Zeiten vorgenommen werden, wo keine wesentlichen Barometerschwankungen stattfinden<sup>1)</sup>. Ferner bedarf man einer Wage, die mit Sicherheit 0.1 mg anzeigt und eines genau justirten Gewichtssatzes. Es ist ferner nothwendig, möglichst reinen und trocknen Sauerstoff zu verwenden, und zwar muss man, da auch der von mir benutzte Sauerstoff etwa 2 pCt. Verunreinigungen enthält, denselben Sauerstoff, der zur Füllung der Kugel dient, auch zur Ozonisirung benutzen.

Der Versuch gestaltet sich nun in folgender Weise:

Glaskugeln, die mit gut schliessenden Hähnen versehen sind und absolutes Vacuum halten, werden durch längeres Durchleiten mit trockenem Sauerstoff gefüllt und dann gewogen. Nun wird wieder Sauerstoff durchgeleitet und wieder gewogen, und dies so oft wiederholt, bis die Wägungen höchstens um 0.0001 g differiren<sup>2)</sup>. Alsdann füllt man die Kugel mit dem Ozongemisch, das in einer Berthelot'schen Röhre hergestellt wird, die direct mit der Kugel verbunden ist<sup>3)</sup>. Die Verbindung geschieht durch Messingschrauben, welche auf die Glasröhren aufgekittet werden und einen luftdichten Verschluss gestatten. Die Kugel wird dann zum zweiten Mal gewogen. Die Gewichtsdifferenz ist G (s. oben). Das freie Ende der Kugel wird mit Terpentinöl (Pinen) gefüllt und in Terpentin getaucht, der Hahn geöffnet und die Kugel in das Oel gedrückt, sodass kein Gas entweichen kann, was sonst leicht geschieht, da stets etwas Ozon bereits zersetzt und schwacher Ueberdruck vorhanden ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Es lassen sich übrigens, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, die nöthigen Correcturen anbringen, wie bei einem der späteren Versuche wirklich geschehen ist.

<sup>2)</sup> Man kann auch die Kugeln zuerst luftleer pumpen und dann mit Sauerstoff füllen, was kürzere Zeit in Anspruch nimmt.

<sup>3)</sup> Anfangs habe ich 10-prozentiges Ozon verwendet; da aber dann bisweilen durch das Terpentinöl Entzündungen und Gasverluste herbeigeführt werden, so habe ich später nur 4-8-prozentiges Ozon benutzt.

<sup>4)</sup> Das Ozon zersetzt sich nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur und, wie es scheint, im Licht ziemlich rasch, worüber ich spezielle Versuche anstellen werde.

Die Absorption geht dann langsam und stetig vor sich; sie kann durch gelindes Bewegen der Kugel etwas beschleunigt werden. Sobald die Flüssigkeit bis an den Hohlraum der Kugel gestiegen ist, zeigen sich starke Nebel, die schliesslich die ganze Kugel undurchsichtig machen. Mit der Zeit werden die Nebel verschlucht, und meist ist damit die Absorption beendet. Vorsichtiger ist es, die Kugel dann herauszunehmen und (bei verschlossenem Hahn) mit dem Terpentinöl durchzuschütteln und von neuem einzutauchen. Nach einiger Zeit wird die Kugel dann definitiv herausgenommen, äusserlich vollständig gereinigt und wieder gewogen. Von diesem Gewicht wird das Gewicht des mit Sauerstoff gefüllten Ballons abgezogen. Diese Gewichtsdifferenz sei G.

Zur Bestimmung dienen dann folgende Gleichungen:

$$\frac{g_z}{v_z} = s \cdot \frac{n}{2},$$

wo » $g_z$ « und » $v_z$ « Gewicht und Volumen des Ozons in dem Gemisch bedeuten und »s« das specifische Gewicht des Sauerstoffs bei Temperatur und Druck des Versuches.

Ferner ist, wie schon oben erwähnt,

$$g_z = g \cdot \frac{n}{n-2}$$

und ausserdem, was wohl ohne Weiteres verständlich ist:

$$G = v_z s_1 - v_z s + v_z s \frac{n}{2},$$

worin » $s_1$ « das specifische Gewicht des Terpentinöls bei der Temperatur der Absorption ist.

Es ist also:

$$g \cdot \frac{n}{n-2} = v_z s_1 - v_z s + v_z s \frac{n}{2} = s \cdot \frac{n}{2}.$$

In dieser Gleichung ist »n« die einzige Unbekannte. Löst man sie auf, so wird

$$n = 2 + \frac{2g \cdot s_1}{Gs - gs}.$$

Da »g« im Verhältniss zu »G« sehr klein ist, so kann man ohne wesentlichen Fehler auch schreiben:

$$n = 2 + \frac{2gs_1}{Gs}.$$

#### Versuche:

- I.  $g = 0.0114$ ,  $G = 17.5673$ ,  $s_1 = 0.8689$ ,  $t = 13.7^\circ$ ,  $P = 760$  mm,  $n = 2.83$ .
- II.  $g = 0.0163$ ,  $G = 22.5957$ ,  $s_1 = 0.8687$ ,  $t = 13.9^\circ$ ,  $P = 760$  mm,  $n = 2.92$ .
- III.  $g = 0.0074$ ,  $G = 9.4136$ ,  $s_1 = 0.8688$ ,  $t_1 = 13.3^\circ$ ,  $t_2 = 13.8^\circ$ ,  $P_1 = 749$  mm,  $P_2 = 748$  mm,  $n = 3.03$ .
- IV.  $g = 0.0100$ ,  $G = 11.3928$ ,  $s_1 = 0.8691$ ,  $t = 13.5^\circ$ ,  $P = 744$  mm,  $n = 3.14$ .
- V.  $g = 0.0075$ ,  $G = 9.7304$ ,  $s_1 = 0.8692$ ,  $t = 13.3^\circ$ ,  $P = 748.6$  mm,  $n = 2.998$ .

Daraus folgt M das Molekulargewicht des Ozons zu

- |             |           |
|-------------|-----------|
| I. 45.3,    | IV. 50.4, |
| II. 46.72,  | V. 48.0.  |
| III. 48.48, |           |

Im Mittel = 47.78.

Man sieht hieraus, dass jetzt das Molekulargewicht des Ozons in ebenso einfacher, sicherer und genauer Weise festgestellt werden kann, wie das jedes anderen Gases<sup>1)</sup>.

Schliesslich danke ich meinem Sohne Rudolf, stud. phys., für die Unterstützung, die er mir bei dieser Untersuchung geleistet hat.

### 99. C. Harries: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. Februar 1901.)

August Kekulé<sup>2)</sup> hat im Jahre 1892 gezeigt, dass beim Erhitzen von festem Para-Formaldehyd durch Condensation des gasförmigen Destillates mit fester Kohlensäure und Aether ein flüssiger monomolekularer Formaldehyd erhalten wird. Sehr leicht kann man denselben bereiten, wenn man statt des oben genannten Kühlgemisches flüssige Luft anwendet. Die Darstellung ist dann so einfach, dass sie in der Vorlesung vorgenommen werden kann. Man bringt in ein Reagensglas von schwer schmelzbarem Glase etwa 10 g Para-Formaldehyd; dasselbe ist zwecks Vermeidung von Verstopfungen durch ein kurzes, weites Ableitungsrohr mit einem an der Biegung bauchig erweiterten U-Rohr verbunden, dessen untere Hälfte sich in einer Schale, die mit ca. 300 g flüssiger Luft angefüllt ist, befindet. Erhitzt man allmählich von vorn nach hinten, so verflüchtigt sich der Para-Formaldehyd innerhalb weniger Minuten und condensirt sich in der U-Röhre bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einer weissen Krystallmasse, welche beim Erwärmen zu einer milchigen Flüssigkeit schmilzt. Von der milchigen Trübung kann man in der Vorlesung leicht durch Filtration durch ein kleines Faltenfilter befreien. Man erhält so ein Product, welches alle von Kekulé angegebenen Eigenschaften zeigt. Das Experiment ist zweckmäßig unter dem Abzug auszuführen. Will man flüssigen Formaldehyd in grösseren Quantitäten gewinnen, so bringt man den Para-Formaldehyd in eine weite Verbrennungsrohre in den Verbrennungs-Ofen und ordnet im Uebrigen den Apparat, wie vorhin beschrieben, an. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Reiner Para-Formaldehyd, wie ihn die

<sup>1)</sup> Die Versuche zur quantitativen Ozonbestimmung werden fortgesetzt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2435 [1892].