

des Hydrochlorids etwas mehr als die berechnete Menge einer 10-procentigen Pikrinsäurelösung hinzufügt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Pikrates, in Kryställchen, deren Farbe etwas heller roth ist als die des salzsauren Salzes.

Es löst sich schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol, desgleichen in Wasser, leichter in Eisessig, concentrirter Schwefelsäure, in Natron- und Soda-Lauge, in letztgenannten Solventien mit blaugrüner Farbe, während Natriumbicarbonatlösung es nur schwierig und mit rother Farbe aufnimmt, ein Beweis, dass sich in der Base keine freie Carboxylgruppe befindet. Zur Analyse wurde das rohe Pikrat zunächst mit etwas Alkohol ausgekocht und der Rückstand dann aus pikrinsäurehaltigem Eisessig umkrystallisirt. Das Salz verkohlt zwischen 195—200°.

0.1495 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 11.4 ccm N (20.5°, 731 mm).

C₂₅H₁₇O₁₃N₃. Ber. C 52.91, H 2.99, N 7.40.
Gef. » 52.57, » 2.84, » 7.19.

584. C. Harries: Zur Darstellung des Ozons.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. October 1906.)

In meiner Abhandlung über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen¹⁾ habe ich auch einen von mir benutzten Apparat zur Darstellung des Ozons beschrieben und abgebildet. Dabei habe ich angegeben, dass unter den für die präparative Verwendung des ozonisirten Sauerstoffs als geeignet gefundenen Bedingungen ca. 5 6-proc. Ozon bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 5—6 Liter Sauerstoff in 12 Minuten geliefert werden. Es ist nun unterlassen worden, mitzuthellen, dass diese Bestimmungen der Ozon-Concentration früher von meinem Mitarbeiter V. Weiss ausgeführt wurden, als der Apparat noch nicht seine jetzige vervollkommnete Gestalt besass; vornehmlich war damals noch kein Vorschaltwiderstand zur genauen Regulirung des Stromes angebracht. In der Folge zeigte sich nun, dass zur Ozonisirung von gleichen Mengen ungesättigter Körper viel kürzere Zeit als früher gebraucht wurde. So z. B. benötigten 10 g Kautschuk in Chloroformlösung früher, wie ich angegeben habe, ca. 10 Stdn., jetzt nur etwa die Hälfte, 5—6 Stunden, um vollständig in das Diozonid übergeführt zu werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 343, 344 [1906].

Dies veranlasste mich, die quantitativen Bestimmungen noch einmal aufzunehmen, und hierbei ergab sich das überraschende Resultat, dass jetzt unter genau den gleichen Bedingungen, d. h. bei 0.45 Liter Sauerstoff Durchgangsgeschwindigkeit pro Minute bei 10 neben einander geschalteten Berthelot-Röhren statt 5.6-proc. 11.2-proc. Ozon ermittelt wurden, ein Verhältniss, welches den oben angeführten Beobachtungen entspricht.

Durch dieses Resultat bin ich veranlasst worden, etwas genauer die Bildung des Ozons in dem von mir beschriebenen Apparat zu verfolgen, dabei besonders den Einfluss der Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffstroms und ebenso den Einfluss der Neben- oder Hinter-Einanderschaltung der Berthelot-Röhren auf die Concentration des Ozons zu ermitteln.

Das Gas wurde zur Bestimmung nach Ladenburg durch eine gewogene Glaskugel mit zwei eingeschliffenen Hähnen von einem Inhalt von 476.55 ccm geleitet; dann wurde zunächst aus der Gewichts-differenz die Menge des darin enthaltenen Ozons bestimmt, nachdem das ursprünglich darin befindliche Gas durch 6—8 Liter des ozonisirten reinen Sauerstoffs verdrängt worden war. Hinterher wurde noch titriert¹⁾. Die Titrationen ergaben in der Regel etwas mehr Ozon, als durch Gewichtsanalyse gefunden wurde; dies ist damit zu erklären, dass die hier zur Verfügung stehende Waage nicht genügend fein war.

Als Ozonisor wurde der früher beschriebene Apparat mit 10 leicht herausnehmbaren, durch Quecksilberschluss neben einander geschalteten Berthelot-Röhren und zum Vergleich derselbe Apparat mit 10 an einander geschmolzenen, hinter einander geschalteten Berthelot-Röhren benutzt. Dabei hat sich gezeigt, dass bei Verwendung von 10 Röhren und einer Durchgangsgeschwindigkeit des reinen Sauerstoffs von ca. 0.5 Liter pro Minute, d. i. diejenige Geschwindigkeit, die beim präparativen Arbeiten in der Regel gebraucht wird, in beiden Fällen gleiche Ausbeuten, d. i. 10 pCt. Ozon erhalten werden:

Nr.	Röhren	Schalt.	Tempo Liter	Primäre Spannung	Temp.	Bar.	Titration $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Ozon pCt.
1	10	parallel	0.5	96	23.5°	764	28.1	10.36
2	10	hinter einander	0.5	98	28°	764	27.5	10.27

¹⁾ Vergl. Treadwell, Lehrb. der quantitativen Analyse, 3. Aufl.

Dasselbe gewichtsanalytisch:

Nr.	Kolben + O g	Schalt.	Kolben + Ozon- gemisch g	Gewichts- zunahme g	Ozon pCt.
1	60.1971	parallel	60.2184	0.0213	9.80
2	60.1945	hintereinander	60.2155	0.0210	9.82

Verwendet man allerdings statt 10 Röhren nur deren fünf, so ist das Verhältniss ein anderes; man erhält dann bei hintereinander geschalteten Röhren bei der gleichen Durchgangsgeschwindigkeit mehr Ozon.

Nr.	Röhren	Schalt.	Tempo Liter	Primäre Spannung	Temp.	Bar.	Titration $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Ozon pCt.
1	5	parallel	0.5	100	22°	762	19.1	7.07
2	5	»	0.5	100	21°	759	19.4	7.20
3	5	hintereinander	0.5	102	23°	761	25.6	9.5
4	5	»	0.5	95	24°	756	23.7	8.86

Die Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs ist von grossem Einfluss, worauf bis jetzt nicht genügend hingewiesen wurde¹⁾. Steigert man dieselbe auf 1 Liter pro Minute, so sinkt die Ausbeute an Ozon; auch hier ist eine Differenz zwischen neben und hintereinander geschalteten Röhren zu beobachten.

Nr.	Röhren	Schalt.	Tempo Liter	Primäre Spannung	Temp.	Bar.	Titration $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Ozon pCt.
1	10	parallel	1	95	23°	763	17.4	6.48
2	10	»	1	95	20°	762	17.4	6.48
3	10	hintereinander	1	90	21°	762	21.4	7.89
4	10	»	1	92	22°	762	19.8	7.33

Setzt man die Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf 0.25—0.2 Liter pro Minute herab, so erhält man bei 10 parallel geschalteten Röhren ungefähr die gleiche Ausbeute an Ozon wie bei 0.5 Liter, bei 10 hintereinander geschalteten Röhren steigt sie aber, und es sind hier bis ca. 13 pCt. Ozon erhalten worden, die höchste bisher beobachtete Ausbeute.

¹⁾ Auch Jannasch berührt dieselbe nicht. Journ. für prakt. Chem. [2] 73, 497 [1906].

Nr.	Röhren	Schalt.	Tempo Liter	Primäre Spannung	Temp.	Bar.	Titration $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Ozon pCt.
1	10	parallel	0.25	95	21°	765	25.9	9.46
2	10	»	0.25	100	21°	765	28.5	10.36
3	10	hinter einander	0.2	90	25°	760	31.4	11.5
4	10	»	0.2	98	23°	761	35.1	12.8

In den Tabellen ist die Primärspannung, d. i. diejenige Spannung, welche der Strom besitzt, ehe er den Oeltransformator passirt hat, mitgetheilt. Leider war es nicht möglich, die Stromstärke und die secundäre Spannung, die nach meinen früheren Angaben 2 Amp. und ca. 10000 Volt beträgt, genauer zu controlliren, da hierzu die nöthigen Messinstrumente fehlten. Natürlich sind dies zwei sehr wichtige Momente, und bei weiteren Untersuchungen ist es durchaus nothwendig, diese zu berücksichtigen. Ich möchte noch hinzufügen, dass ich vorläufig den Apparat mit 10 neben einander geschalteten Röhren dem mit hinter einander geschalteten Röhren vorziehe, weil er sich praktisch bequemer aus früher angegebenen Gründen handhaben lässt, denn die Mehrausbeute an Ozon ist bei der letzteren Anordnung nicht beträchtlich genug¹⁾.

Hrn. Dr. Valentin Weiss, der diese Versuche ausführte, danke ich verbindlichst.

585. C. Harries und Hermann Krütfeld: Ueber Umwandlungsproducte des Succindialdehyds.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. October 1906.)

Zur Darstellung des Succindialdehyds kennt man bisher drei Methoden. Die erste beruht auf der Zerlegung des Succindialdoxims aus Pyrrol vermittelt Salpetrigsäure-Gas²⁾, die zweite³⁾ auf der Spaltung des Diallyldiozonids mit Wasser, die dritte⁴⁾ auf der Elektrolyse des Halbaldehydacetals der Malonsäure. Hat man Pyrrol zur Verfü-

¹⁾ Ich hebe dies ausdrücklich hervor, weil Jannasch, loc. cit., besonders auf die Vorzüge der Hintereinanderschaltung der Berthelot-Röhren aufmerksam gemacht hat.

²⁾ Harries, diese Berichte 34, 1488 [1901]; 35, 1183 [1902].

³⁾ Harries und Türk, Ann. d. Chem. 343, 360 [1906].

⁴⁾ Wohl u. Schweitzer, diese Berichte 39, 890 [1906].