

Silber, das die Halogene festhält, vorgelegt und das Halogen in bekannter Weise bestimmt.

Man wird die beschriebene Methode, die für alle Elemente zu genauen Resultaten führt, natürlich nur dann anwenden, wenn es sich um kostbare, in analysenreinem Zustande schwer beschaffbare Stoffe handelt, sonst ist es natürlich bequemer, die Stickstoffbestimmung gesondert vorzunehmen. Dagegen wird man z. B. bei Platindoppelsalzen, Silbersalzen und dgl., bei denen man für eine vollständige Analyse viel Substanz verbraucht, sodaß man sich gewöhnlich mit der Bestimmung des Platins, Silbers usw. zu begnügen pflegt, mit einer kleinen Menge sämtliche Bestandteile vorteilhaft bestimmen können und so oft ein sichereres Bild für die wirkliche Zusammensetzung gewinnen, als dies durch Bestimmung eines einzelnen Bestandteils möglich ist.

Beispiel: 0.2523 g Pyridinplatinchlorid ($C_5H_5N \cdot HCl$)₂ Pt Cl₄ gaben 0.0553 g H₂O, 0.1986 g CO₂, 0.0947 g Cl (Zunahme der Silberschiffchen), 0.0863 g Pt, 11.2 ccm N (19°, 756 mm) und 0.0075 g Pb(NO₃)₂; das entspricht:

H 2.43, C 21.46, N 5.22, Cl 37.53, Pt 34.21.

Ber. » 2.12, » 21.18, » 4.94, » 37.45, » 34.31.

472. E. Molinari: Über die Einwirkung des Ozons auf doppelte und dreifache Bindungen.

(Erwiderung an Hrn. C. Harries.)

(Eingegangen am 22. Juli 1908.)

Hr. C. Harries hat gefunden, daß bei Einwirkung von ozonisiertem Sauerstoff auf organische Verbindungen, die eine Carbo-nylgruppe enthalten, 4 Atome Sauerstoff unter Bildung der sogenannten Ozonide gebunden werden. Diese zerlegen sich mit heißem Wasser, und zwar findet die Zerlegung an der Stelle des Moleküls statt, wo das Ozon gebunden war. Es bilden sich hierbei, neben einem Molekül Wasserstoffsperoxyd, zwei Aldehyde. Mit Ölsäure erhielt er zunächst das Ozonid C₁₈H₃₄O₆, welches durch Zerlegung mit Wasser Nonylaldehyd, Azelainsäurehalb-aldehyd und Wasserstoffsperoxyd, und zwar quantitativ, gibt.

Molinari und Soncini¹⁾ erhielten hingegen bei Einwirkung von ozonisierter Luft auf Ölsäure ein von obigem verschiedenes Ozonid, nämlich C₁₈H₃₄O₅, weil sich nur ein Molekül Ozon für jede doppelte

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2735 [1906].

Bindung addiert. Dies wird durch das Gewicht des fixierten Ozons bestätigt (Ozonzahl)¹⁾; auch ergibt es sich aus den erhaltenen Zersetzungsprodukten, die verschieden sind, wie endlich aus neuen Experimenten, die ich mit P. Fenaroli und C. Barosi (s. unten, S. 2789 und 2794) angestellt habe.

Später erhielten auch Harries und Thieme ein unserem gleiches Ozonid²⁾, die Zersetzungsprodukte unterschieden sich aber von den von uns erhaltenen (diese Berichte **39**, 2741 [1906]) und weiter unten von Fenaroli und Barosi bestätigten.

Was nun die Prioritätsansprüche angeht, so habe ich nie behauptet, daß mir die Priorität des Studiums der Ozonide zukommt, ich habe im Gegenteil stets den hohen Wert dieser Studien Harries' anerkannt, aber entgegen seiner Behauptung (diese Berichte **39**, 2485 [1906] Fußnote), »daß er meine Arbeiten für einen Eingriff in das von ihm eröffnete Gebiet betrachte«, habe ich immer gesagt und wiederholt, daß ich das Recht hatte und habe, meine Studien fortzusetzen (abgesehen davon, daß ich unter anderen Bedingungen gearbeitet und von den Harriesschen verschiedene Resultate erhalten habe), weil ich, als Harries noch nichts über Versuche mit Ozon veröffentlicht hatte, schon mit der Einwirkung von Ozon³⁾ auf Öle und deren Bestandteile beschäftigt war³⁾, und weil ich zuerst eine neue chemische Konstante für die Analyse der Öle und Fette (Ozonzahl) festgelegt und auf eine neue analytische Methode zur quantitativen Bestimmung des Ozons (diese Berichte **39**, 2737 [1906]) hingewiesen und endlich eine neue Reaktion gefunden habe, um Verbindungen mit zweifacher und dreifacher Bindung zu unterscheiden.

Im vergangenen Jahre (diese Berichte **40**, 4154 [1907]) fand ich, daß die aliphatischen organischen Verbindungen mit dreifacher Bindung und die aromatischen, mit zentrischer Bindung im Benzolkeru von einem ozonisierten Luftstrom nicht angegriffen werden.

Hr. Harries (diese Berichte **40**, 4905 [1907]) behauptet, daß meine Resultate falsch sind. Ich stellte schon fest (diese Berichte **41**, 585 [1908]), daß die Harriesschen Resultate von den meinigen abweichen, weil er unter anderen Bedingungen gearbeitet hat. In seiner letzten Erwiderung (diese Berichte **41**, 1227 [1908]) besteht Hr. Harries darauf, daß ich zu irrigen Resultaten gekommen bin, und stützt sich

¹⁾ Ibid. **39**, 2736 [1906] und P. Fenaroli, Gazz. chim. **36**, II, 297 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 2844 [1906]. Für das Ozonid der Ölsäure wird das spezifische Gewicht 1.373 bei 16° angegeben, während ich für das Ozonid der Elaidinsäure 1.0170 bei 17° und für das Ozonid der Ölsäure bei 22° 1.0205 und bei 18.5° 1.0218 fand.

³⁾ Annuario della Società Chimica di Milano **1903**, 157 (vom 21. März 1903).

auf Beweise und Argumente, die ich nicht als zutreffend anerkennen kann.

Hr. Prof. Harries führt gegen mich an, daß »über die Konzentration des aus Luft dargestellten Ozons nichts mitgeteilt wird.« Da nun aber Hr. Harries immer geschrieben hat, daß er mit einem 10-prozentigen ozonisierten Sauerstoff gearbeitet hat, und ich deutlich erklärte (diese Berichte 41, 586 [1908]), »daß ich mit einem wenigstens 10-mal verdünnteren ozonisierten Luftstrom arbeite als Harries«, so folgt doch daraus, daß ich mit einem 1-prozentigen ozonisierten Luftstrom gearbeitet habe. In dieser Stärke wird der Strom in meinem kleinen, aus 4 Berthelotschen Röhren bestehenden Apparat und gewöhnlich ja auch von den Siemens-Halskeschen Apparaten für industrielle Zwecke erhalten (Angabe von Dr. Erlwein).

Harries vermutet, daß bei mir die Stearolsäure mit Ozon nicht reagiert hat, weil vielleicht die Luft sehr langsam durch den Ozonisationsapparat hindurchgeschickt und dabei fast kein oder überhaupt kein Ozon sich bildete. Ich habe dagegen experimentell nachgewiesen (diese Berichte 40, 4157 [1907]) daß, während die Ölsäure mit einem ca. 1-prozentigen ozonisierten Luftstrom 17% (an Gewicht) Ozon addierte, die »Stearolsäure« (mit genau dem gleichen Ozonstrom!) nach einer mehrere Stunden dauernden Einwirkung des Ozons und nachdem das Lösungsmittel im Ozonstrom verdampft und der Rückstand im Vakuum bis zum konstanten Gewicht eingetrocknet war, **keine** Gewichtszunahme erfahren hatte. Und in diesen Berichten 41, 586 [1908] habe ich gesagt, daß nach der Ozon-Einwirkung »der Schmelzpunkt von Stearolsäure unverändert bleibt«. Hieraus folgt doch, daß sich kein Ozonid bildet. Diese Reaktion, vermittelt ozonierter Luft die doppelten von den dreifachen Bindungen zu unterscheiden, ist wirklich so sicher und genau, daß sie als sehr bequemes und elegantes Vorlesungsexperiment dienen kann.

Was hat denn die Natronlauge beim Waschen des Ozonstromes für einen Einfluß, wenn der ozonisierte Luftstrom für Öl- und Stearolsäure **derselbe** ist? Hr. Prof. Harries findet in dem Luftstrom, der durch eine Lösung von Ätznatron gegangen ist, große Unterschiede in der Konzentration des Ozons; er gibt dabei aber nicht an, welche Konzentration die von ihm verwendete Ätznatronlösung hatte. Diese Konzentration ist von großer Bedeutung, wie ich schon im Jahre 1903 feststellen konnte. Die bis auf 5—6% verdünnten Ätznatronlösungen haben fast keine Einwirkung auf die Konzentration des Ozons, während letztere von einer hochkonzentrierten Lösung beeinflußt wird. Ich weise aber nochmals darauf hin, daß ich immer deutlich (diese Berichte 41,

587 [1908], Fußnote) gesagt habe, daß man mit »verdünnter Natronlauge« arbeiten muß.

Ich bestätige also in ihrem ganzen Umfange alle von mir erhaltenen und in diesen Berichten 40, 4154 [1907] und 41, 585 [1908] unter dem Titel: »Neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und Fettreihe« veröffentlichten Resultate.

473. E. Molinari und P. Fenaroli: Die doppelten Bindungen in der Formel der Cholesterine und Phytosterine.

(Eingegangen am 22. Juli 1908.)

Schon 1905 hatte der eine von uns¹⁾ Ozon auf Cholesterin einwirken lassen, um dessen Molekül auf die Gegenwart von doppelten Bindungen zu untersuchen. Jene Arbeit, die mit Dr. Bono unternommen war, wurde später unterbrochen, weil letzterer die Laboratoriumsstudien aufgab, um sich der Industrie zu widmen²⁾, Nach der Veröffentlichung der Abhandlung »Neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe³⁾ schrieb Hr. Prof. A. Windaus am 27. Oktober 1907 an den einen von uns:« . . . es würde mich nun außerordentlich interessieren, wenn sie auch die Ozonzahl des Phytosterins bestimmen würden. Obschon nämlich Phytosterin nur einmal Br₂ oder Jod addiert, bin ich zu der Vermutung gekommen (diese Berichte 40, 3681 [1907]), daß es im Gegensatz zum Cholesterin wahrscheinlich zwei Doppelbindungen enthält.« A. Windaus stellte tatsächlich (l. c.) ein Dihydro-phytosterin dar, das noch Brom addiert. Es könnte daher scheinen, daß eine doppelte Bindung bestände, die nur Wasserstoff bindet, und eine andere, die nur Brom addiert, im Gegensatz zum Cholesterin, das nach Windaus nur Brom und keinen

¹⁾ E. Molinari: Annuario della Società Chimica di Milano 1905, 85; diese Berichte 39, 2737 [1906].

²⁾ In äther. Lösung erhielt man ein Ozonid, das eine zwischen C₂₇H₄₆O₃ und C₂₇H₄₆O₄ schwankende Zusammensetzung hatte. Das Acetylderivat entspricht am besten der ersten Formel.

³⁾ E. Molinari, diese Berichte 40, 4154 [1907].