

nachträglich ablehnen und ihn nur für 1904 annehmen sollen. Uns steht keine Jubiläums- oder Welt-Ausstellung zur Verfügung, die einen äusseren Glanz über den Congress verbreitet und seine Schwächen verdecken könnte. Die 4 bisherigen Congresses haben in ihrer allzu schnellen Aufeinanderfolge Alles vorweg genommen, was bis 1902 noch in Betracht kommen könnte, und um die arg verfahrenen allgemeinen Angelegenheiten der Congresses für angewandte Chemie in die richtigen Wege zu leiten, dazu gehört erst recht eine längere Vorberathungszeit. Einen Congress aber vorzubereiten, der mit einem ziemlich sicheren Fiasko endigen muss, insofern als er nichts Besseres zu Tage fördern würde, als die letzten internationalen Congresses, entspricht nicht der Würde des deutschen Chemikerstandes.

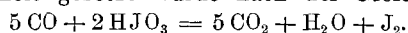
Ueber eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kohlenoxyd im Leuchtgas.

Von A. Smits,

H. Raken und P. C. E. Meerum Terwogt.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium
der Universität Amsterdam.)

Im Jahre 1898 wurde von Maurice Nicloux¹⁾ eine neue Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft angegeben. Statt das Kohlenoxyd durch Hämoglobin absorbiren zu lassen, wurde Luft über Jodsäure geleitet, welche auf 150° erhitzt war. Das Kohlenoxyd wurde hierbei zu Kohlensäure oxydirt, während das Jod in Freiheit gesetzt wurde nach der Gleichung



Das ausgeschiedene Jod, durch KOH absorbiert und dann colorimetrisch bestimmt, war in dieser Weise ein Maass für die vorhandenen gewesene Kohlenoxydmenge.

Auch von Armand Gautier²⁾ ist diese Methode in etwas geänderter Form mit gutem Erfolg angewendet worden. Er führte Luft über auf 65–70° erhitztes J₂O₅, und absorbierte das Jod und die Kohlensäure durch kohlensäurefreies Ätzkali. Das ausgeschiedene Jod wurde alsdann durch Titration und die absorbierte Kohlensäure volumetrisch nach der Methode von Müntz und Aubin bestimmt.

Bezüglich der Einwirkung anderer Gase auf HJO₃ oder J₂O₅ fanden Nicloux und Gautier, dass H und CH₄ nicht, C₂H₄ und C₂H₂ aber leicht einwirken. Sind also C₂H₄

oder C₂H₂ beigemischt, so müssen sie vorher mittels rauchender Schwefelsäure entfernt werden.

Es leuchtet ein, dass diese sehr empfindliche Methode zur Bestimmung von Spuren CO in der Luft auch zur Bestimmung von CO im Leuchtgas anwendbar ist. Handelt es sich dagegen bei einer vollständigen Gasanalyse um die Einreihung der Kohlenoxydbestimmung in dem Falle, wo nicht bloss Spuren CO zu bestimmen sind, so ist natürlich die genannte Methode nicht brauchbar.

Da bis heute in der Gasanalyse noch eine genaue Methode zur Bestimmung von CO fehlte, so haben wir versucht, dieses Gas mittels J₂O₅ volumetrisch zu bestimmen. Dies ist uns auch in folgender Weise gelungen.

Der Apparat, welcher zur Verwendung kam, war eine Pipette, die der Hempelschen Palladiumpipette sehr ähnlich ist. Dieselbe ist mit J₂O₅ gefüllt, und da hier im Gegensatz zu dem Vorgang in der Palladiumpipette der reagierende Bestandtheil langsam verschwindet, so war der benutzte Apparat mit einer ziemlich grossen Menge J₂O₅ (8 g) beschickt worden.

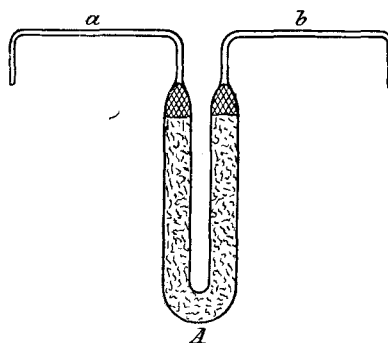


Fig. 1.

Das U-förmige Rohr A (Fig. 1) ist mit J₂O₅ und Asbest gefüllt und dort, wo die Röhrchen a und b angeschmolzen sind, werden Pfropfen von Asbest angebracht. — Das Röhrchen a wird mit der Gasbürette, das Röhrchen b mit der KOH-Pipette verbunden. Leiten wir, nachdem die J₂O₅-Pipette auf 150–180° erhitzt ist, Leuchtgas hindurch, das schon von Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff befreit ist, so sublimiert das frei gewordene Jod in das Röhrchen b, während die Kohlensäure in der KOH-Pipette absorbiert wird. In dieser Weise verfahren, beobachteten wir, dass leicht Verstopfung eintritt, infolge der Sublimation des Jods in das Röhrchen b. — Wir fanden jedoch, dass man diesen Mangel wie folgt leicht beseitigen kann. — Zu Anfang führt man das Gas schnell hin

¹⁾ C. R. de l'Acad. des Sciences 126, 793. 1898.

²⁾ C. R. de l'Acad. des Sciences 126, 931. 1898.

und zurück durch die $J_2 O_5$ -Pipette und wiederholt dann diese Manipulation noch einmal etwas langsamer, wodurch das Jod jetzt in beide Röhrchen *a* und *b* sublimirt und eine Verstopfung ausbleibt.

Da das CO sich in dieser Weise vollkommen zu CO_2 oxydirt, welches in der KOH-Pipette aufgenommen wird, so entspricht, nach Abkühlung der $J_2 O_5$ -Pipette auf Zimmertemperatur, die wahrgenommene Contraction der vorhanden gewesenen CO -Menge. — Die Tension des Joddampfes kann, da dieselbe sehr unbedeutend ist, unberücksichtigt bleiben.

Um die Pipette für eine folgende Bestimmung brauchbar zu machen, muss das in den Röhrchen *a* und *b* sublimirte Jod entfernt werden. Dies lässt sich leicht ausführen, indem man unter Erwärmung des Röhrchens *a* resp. *b* einen langsamen Luftstrom durchleitet.

Wie wir schon mitgetheilt haben, ist von Nicloux und Gautier gefunden, dass H und CH_4 bei 150° nicht mit $J_2 O_5$ reagiren. Zur Erlangung vollkommener Sicherheit haben wir untersucht, ob auch in Gemengen von CO und H, oder CO und CH_4 der Wasserstoff oder das Methan nicht angegriffen wird. — Es wäre nämlich denkbar, dass das Jod in statu nascendi auf H oder CH_4 reagiren würde. Folgende Resultate beweisen das Gegentheil.

Gemischt	Gefunden
72,6 ccm H	72,7 ccm H
8,8 - CO	8,7 - CO
42,8 ccm CH_4	42,7 ccm CH_4
8,0 - CO	8,1 - CO

Diese Zahlen zeigen also, dass unsere Methode sehr genau ist, und dass bei 150 bis 180° weder $J_2 O_5$ noch J in statu nascendi auf Wasserstoff oder Methan einwirkt.

Bezüglich der direct erhaltenen Resultate sei Folgendes mitgetheilt. — Verwendet man nur die Palladiumpipette, so fordert bekanntlich allein die gefundene CH_4 -Menge eine kleine Correction; arbeitet man aber auch mit der $J_2 O_5$ -Pipette, so muss nicht allein die CH_4 , sondern auch die H-Menge corrigirt werden. — Unter der Voraussetzung, 1. dass wir von 100 ccm Leuchtgas ausgegangen sind, und dass hinter einander

a ccm durch die Pipette mit Kalilauge
b - - - - - rauchender Schwefelsäure
c - - - - - Phospor
d - - - - - Jodpentoxyd
und e - - - - - Palladium

absorbirt sind, 2. dass schliesslich in f ccm der Gasreste g ccm Methan gefunden wurden, ergiebt sich Folgendes für den wirklichen Wasserstoff- und Methangehalt.

Wir bezeichnen das freie Volumen der $J_2 O_5$ -Pipette = p und das der Pd-Pipette = q und setzen

$$100 - (a + b + c + d) = A.$$

Nach der CO-Absorption war das Volumen des Gasgemenges = $A + p$ ccm und bestand aus A ccm Gas und p ccm Luft, da die $J_2 O_5$ -Pipette mit Luft gefüllt mit der Gasbürette in Verbindung gesetzt worden war und diese Luftmenge während der CO-Absorption unverändert geblieben ist. Da nun darauf die Verbindung zwischen der Gasbürette und der $J_2 O_5$ -Pipette unterbrochen und die Gasbürette mit A ccm Gasgemenge gefüllt mit der Pd-Pipette in Verbindung gesetzt worden war, worin sich ebenfalls Luft (q ccm) befand, so entstand ein Gasgemenge von einer anderen Zusammensetzung in Folge der Mischung von A ccm des letzten Gasgemenges mit q ccm Luft.

Wäre der ganze Gasrest im selben Verhältniss mit Luft verdünnt, so sollte das totale Volumen nach der Gleichung

$$A : A + q = A + p : x$$

$$x = \frac{(A + p)(A + q)}{A}$$

$\frac{(A + p)(A + q)}{A}$ ccm betragen haben.

In $A + q$ ccm dieses Gasgemenges wurde weiter bei der Absorption durch Palladium eine Contraction von e ccm beobachtet. Die Contraction des totalen Gasgemenges sollte also nach der Gleichung

$$A + q : e = \frac{(A + p)(A + q)}{A} : x$$

$$x = \frac{e}{A} (A + p)$$

$\frac{e}{A} (A + p)$ ccm sein.

Da die $J_2 O_5$ -Pipette sowohl, wie die Pd-Pipette mit Luft gefüllt war, entspricht die Contraction nicht völlig dem Wasserstoffgehalt, denn bei der Behandlung mit Palladium ist der Sauerstoff der Luft bei der theilweisen Oxydation des Wasserstoffes verbraucht.

Die Contraction ist also $\frac{1}{5}(p + q)$ zu gross; der wirkliche Wasserstoffgehalt ist somit:

$$\frac{e}{A} (A + p) - \frac{p + q}{5} \text{ Proc. . . (1)}$$

Vor der Wasserstoffabsorption war der wirkliche Gasrest

$$\frac{(A + p)(A + q)}{A} \text{ ccm.}$$

Die totale Contraction war $\frac{e}{A} (A + p)$ ccm; das zurückgebliebene Gasgemenge sollte also

$$\frac{(A + p)(A + q)}{A} - e \frac{A + p}{A} = \frac{A + p}{A} (A + q - e) \text{ ccm}$$

betragen haben.

In f ccm dieses Gasgemenges wurde g ccm CH_4 gefunden; der wirkliche CH_4 -Gehalt ist also:

$$\frac{g}{f} \cdot \frac{A + p}{A} (A + q - e) \text{ Proc.} \quad (2)$$

Hinsichtlich der Grösse der genannten Correctionen sei bemerkt, dass dieselben bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gases wie ersichtlich allein von p und q abhängen und mit diesen Werthen ansteigen resp. verschwinden. Es wird also vortheilhaft sein, p und q möglichst klein zu machen.

Wir wollen jetzt berechnen, wie gross die Correctionen bei Leuchtgas unter bestimmten Verhältnissen sein können.

Setzen wir folgende mögliche Werthe für p , q , A , e , f und g voraus:

$$\begin{aligned} p &= 2 \text{ ccm} \\ q &= 2 \text{ -} \\ A &= 87 \text{ -} \\ e &= 50 \text{ -} \\ f &= 10 \text{ -} \\ g &= 9 \text{ -} \end{aligned}$$

dann wird die Correction für den Wasserstoffgehalt

$$e \frac{p}{A} - \frac{p + q}{5} = \frac{100}{87} - \frac{4}{5} = 0,3 \text{ ccm}$$

betragen.

Die Vernachlässigung dieser Correction würde also einem Fehler von 0,3 Proc. entsprechen.

Die Correction für den Methangehalt berechnet sich in diesem Falle zu

$$\frac{g}{f} \left\{ \frac{A + p}{A} (A + q - e) - (A - e) \right\} = \frac{9}{10} \cdot 2,9 = 2,6 \text{ ccm.}$$

Vernachlässigt man diese Correction, so würde dieses zu einem Fehler von 2,6 Proc. führen.

Bezüglich des freien Volumens der $\text{J}_2 \text{O}_5$ -Pipette sei schliesslich noch mitgetheilt, dass dieses durch die bei dem Versuch stattfindende Reaction fortwährend langsam zunimmt; infolge dessen ist es empfehlenswerth, das freie Volumen einer Neubestimmung

Bericht über die 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Aachen.

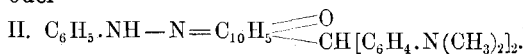
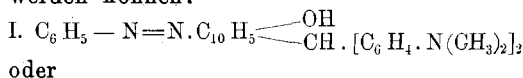
II.

Abtheilung: Chemie.

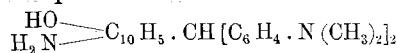
I. Sitzung vom 17. September 1900, Nachmittags. Präsidium: Bredt. — R. Möhlau (Dresden) hält einen Vortrag

Zur Charakteristik der Oxy- und Amidoazokörper.

Auf Grund seiner Untersuchungen glaubt Redner den Schluss ziehen zu können, dass die Para-Oxyazokörper im freien Zustande Chinonhydrazone sind. Um Aufklärung über die Constitution genannter Körper zu erhalten, liess er Benzhydrole auf p-Oxyazoverbindungen einwirken und fand hierbei, dass Condensation eintritt. Beispielsweise wurde aus Benzol-azo- α -naphtol und Tetramethyldiamidobenzhydrol die Verbindung $\text{C}_{33} \text{H}_{32} \text{N}_4 \text{O}$ gebildet, von welcher insbesondere folgende Strukturformeln angenommen werden können:

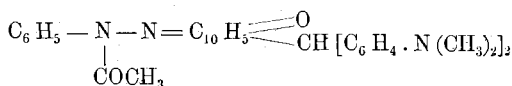


Die Betrachtung zweier noch möglichen Formeln fällt fort, da die Verbindung ein durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom enthält und bei der Reduction das Amidonaphtolderivat



liefert.

Zur Entscheidung zwischen den Formeln I und II hat die reducirende Spaltung des Acetylderivates geführt. Durch dieselbe wurde ausschliesslich Acetanilid und obige Amidonaphtolverbindung erhalten. Somit kommt dem Acetat die Formel



und der in Rede stehenden Verbindung die Formel II zu, nach welcher sie als das Phenylhydrazon des α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans erscheint. Durch den Versuch liess sich die Berechtigung dieser Auffassung bestätigen. Die Verbindung entsteht auch durch Condensation von α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin.

p-Amidoazoverbindungen geben mit Benzhydrolen Condensationsproducte, woraus gefolgert werden könnte, dass die p-Amidoazokörper Parachinonimidacylhydrazone wären. Indessen lässt die Unbeständigkeit der gebildeten Producte Säuren gegenüber keine