

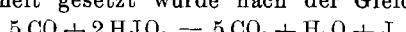
nachträglich ablehnen und ihn nur für 1904 annehmen sollen. Uns steht keine Jubiläums- oder Welt-Ausstellung zur Verfügung, die einen äusseren Glanz über den Congress verbreitet und seine Schwächen verdecken könnte. Die 4 bisherigen Congresse haben in ihrer allzu schnellen Auseinanderfolge Alles vorweg genommen, was bis 1902 noch in Betracht kommen könnte, und um die arg verfahrenen allgemeinen Angelegenheiten der Congresse 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 Fiasco endigen muss, insofern als er nichts Besseres zu Tage fördern würde, als die letzten internationalen Congresse, 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 Nicloux<sup>1)</sup> 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 oxydiert, während das Jod in Freiheit gesetzt wurde nach der Gleichung



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

Auch von Armand Gautier<sup>2)</sup> ist diese Methode in etwas geänderter Form mit gutem Erfolg angewendet worden. Er führte Luft über auf 65—70° erhitztes  $\text{J}_2\text{O}_5$ , und absorbirte das Jod und die Kohlensäure durch kohlensäurefreies Ätzkali. Das ausgeschiedene Jod wurde alsdann durch Titration und die absorbirte Kohlensäure volumetrisch nach der Methode von Müntz und Aubin bestimmt.

Bezüglich der Einwirkung anderer Gase auf  $\text{HJO}_3$  oder  $\text{J}_2\text{O}_5$  fanden Nicloux und Gautier, dass H und  $\text{CH}_4$  nicht,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  aber leicht einwirken. Sind also  $\text{C}_2\text{H}_4$

oder  $\text{C}_2\text{H}_2$  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 Einführung 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  $\text{J}_2\text{O}_5$  volumetrisch zu bestimmen. Dies ist uns auch in folgender Weise gelungen.

Der Apparat, welcher zur Verwendung kam, war eine Pipette, die der Hempel'schen Palladiumpipette sehr ähnlich ist. Dieselbe ist mit  $\text{J}_2\text{O}_5$  gefüllt, und da hier im Gegensatz zu dem Vorgang in der Palladium-pipette der reagirende Bestandtheil langsam verschwindet, so war der benutzte Apparat mit einer ziemlich grossen Menge  $\text{J}_2\text{O}_5$  (8 g) beschickt worden.

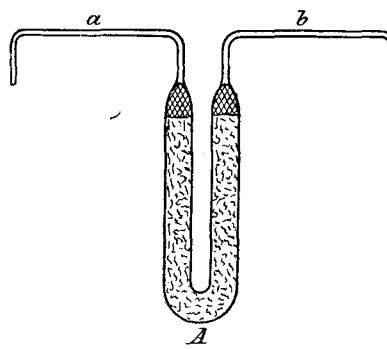


Fig. 1.

Das U-förmige Rohr A (Fig. 1) ist mit  $\text{J}_2\text{O}_5$  und Asbest gefüllt und dort, wo die Röhrchen a und b angeschmolzen sind, werden Propfen von Asbest angebracht. — Das Röhrchen a wird mit der Gasbürette, das Röhrchen b mit der KOH-Pipette verbunden. Leiten wir, nachdem die  $\text{J}_2\text{O}_5$ -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 absorbirt wird. In dieser Weise verfahrend, 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

<sup>1)</sup> C. R. de l'Acad. des Sciences 126, 793. 1898.

<sup>2)</sup> C. R. de l'Acad. des Sciences 126, 931. 1898.

und zurück durch die  $J_2O_5$ -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  $CO_2$  oxydiert, welches in der KOH-Pipette aufgenommen wird, so entspricht, nach Abkühlung der  $J_2O_5$ -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 langsamem Luftstrom durchleitet.

Wie wir schon mitgetheilt haben, ist von Nicloux und Gautier gefunden, dass H und  $CH_4$  bei  $150^{\circ}$  nicht mit  $J_2O_5$  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  $180^{\circ}$  weder  $J_2O_5$  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  $J_2O_5$ -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 - - - - - Phosphor	
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  $J_2O_5$ -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  $J_2O_5$ -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  $J_2O_5$ -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  $J_2O_5$ -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  $\text{CH}_4$  gefunden; der wirkliche  $\text{CH}_4$ -Gehalt ist also:

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

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:

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

dann wird die Correction für den Wasserstoffgehalt

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

betrugen.

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 einzustellen einer Neubestimmung

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

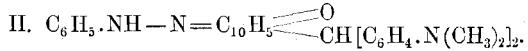
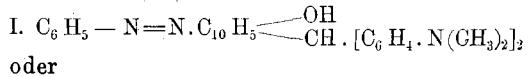
### II.

#### 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- $\alpha$ -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:

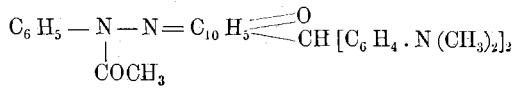


Die Betrachtung zweier noch möglichen Formeln fällt fort, da die Verbindung ein durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom enthält und bei der Reduction das Amidonaphtolderivat



liefert.

Zur Entscheidung zwischen den Formeln I und II hat die reducirende Spaltung des Acetylnderivates 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  $\alpha$ -Naptochinontetramethyl-diamidodiphenylmethans erscheint. Durch den Versuch liess sich die Berechtigung dieser Auffassung bestätigen. Die Verbindung entsteht auch durch Condensation von  $\alpha$ -Naptochinontetramethyl-diamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin.

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