

in heissem Anilin und in Benzoësäureäthylester. Aus Letzterem krystallisirt das *o*-Benzoylamidobenzanilid in weissen, feinen Nadelchen.

0.1329 g Sbst.: 0.3686 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 10.3 ccm N (25°, 762 mm). — 0.2188 g Sbst.: 18.0 ccm N (27°, 762 mm).

C₂₀H₁₆N₂O₂. Ber. C 75.95, H 5.06, N 8.86.

Gef. » 75.64, 76.01, » 5.99, 5.26, » 9.11, 9.05.

Das *o*-Benzoylamidobenzanilid wird auch erhalten, wenn man *o*-Amidobenzanilid, bereitet durch Einwirkung von Anilin auf Isato-säure, mit der Hälfte der äquimolekularen Menge Benzoësäureanhydrid auf 100° erhitzt.

Phenylhydrazin auf Benzoylanthranil: *o*-Benzoylamidobenz-phenylhydrazid, C₆H₄<^[1]CO.NH.NH.C₆H₅, Schmp. 195°, bildet sich beim allmählichen Erwärmen von Benzoylanthranil (5 g) mit Phenylhydrazin auf 200°. Die Masse wird zuerst flüssig und reagirt dann unter heftigem Aufschäumen. Beim Erkalten erhält man eine röthliche Masse, die pulverisirt, mit Benzol ausgekocht und aus Toluol umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen weissen Nadeln gaben bei der Analyse folgende Werthe:

0.1732 g Sbst.: 0.4652 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.4074 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1628 g Sbst.: 18.6 ccm N (22°, 758 mm).

C₂₀H₁₇N₃O₂. Ber. C 72.51, H 5.14, N 12.69.

Gef. » 73.25, 72.72, » 5.02, 5.33, » 12.84.

Die Untersuchung der Acylanthranile wird im hiesigen Institut fortgesetzt.

Bonn, Juli 1902.

579. A. Wohl: Gasometrische Bestimmungen in Gaskolben. I. Bestimmung eines Gasbestandtheils durch Flüssigkeitsmessung.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. October 1902; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Die gasometrische Analyse, und zwar sowohl die eigentliche Gasanalyse, wie auch die Gasvolumetrie, die einen Bestandtheil eines festen oder flüssigen Körpers durch Messung des entwickelten Gases bestimmt, erfolgt in der Praxis ausschliesslich unter Benutzung von Verfahren, bei denen das Volumen des Gases direct abgelesen wird. Diese Methoden sind vorzüglich durchgebildet, aber mit einigen Nachtheilen verknüpft, die von dem Princip untrennbar sind. Dazu gehören die geringe Handlichkeit von Gasmessröhren, die für einigermaassen genaue Bestimmungen auch calibrirt werden müssen, die Be-

schränkung des Gasquantums, das in Arbeit genommen werden kann, durch Rücksicht auf die Länge der Röhre, u. a. m.

Zwei andere Wege, die Menge eines Gases zu bestimmen, sind im Princip wohlbekannt, für einige Zwecke auch schon vorgeschlagen worden. Der eine Weg besteht darin, dass man statt des Volumens des Gases dasjenige Volumen misst, das ein gleicher Raumtheil an Flüssigkeit einnimmt¹⁾, der andere Weg darin, dass man den Partialdruck feststellt, mit dem das entwickelte Gas bezw. der zu bestimmende Gasbestandtheil in einem Raume von bekanntem bezw. constantem Inhalt zur Wirkung kommt. Auf beiden Wegen lassen sich zuverlässige gasometrische Bestimmungen ohne Quecksilber als Sperrflüssigkeit ausführen und zwar in kurzer Zeit und mit den einfachsten Hilfsmitteln, wenn man verfährt wie folgt:

Zur Gasaufnahme bezw. Gasentwicklung, zur Ausführung der Absorption und zur Messung dient ein und derselbe Kolben passender Grösse, der als Gaskolben bezeichnet sei; die Stelle, bis zu der ein einfach durchbohrter Gummistopfen einzudrücken ist, wird mit einer Marke versehen²⁾. Durch die Bohrung des Gummistopfens geht ein Glasrohr, das mit Hahn oder mit einem Stückchen Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen ist. Die Benutzung des Gaskolbens erfolgt in ähnlicher Art, wie die der Bunte'schen Gasbürette³⁾, nur dass natürlich die Ablesung des Gasvolumens fortfällt. Statt dessen kann man, wenn es sich um die Bestimmung nur eines Gases bezw. Gasbestandtheils handelt und die sonst vorhandenen Gase in Wasser nicht erheblich löslich sind, die Flüssigkeitsmenge bestimmen, die nach Einstellen auf den äusseren Druck in den Kolben eingetreten ist. In allen andern Fällen wird das Princip der Druckmessung bei constantem Volumen verwendet. Das Verfahren ist in der hier beschriebenen Form frei von Fehlern, die durch Absorption von Gasbestandtheilen durch die Sperrflüssigkeiten bedingt werden, da die Einstellung auf das constante Volumen nach der Gasentwicklung bezw. nach jeder Absorption bei so geringer Flüssigkeitsmenge im Kolben bewirkt werden kann, dass die absorbirten Mengen der weniger löslichen Gase unterhalb der Grenze der Ablesungsfehler bleiben. Durch einige kleine Kunstgriffe lässt sich diese Einstellung in aller Schärfe mit Hülfe einer einfachen Wasserstrahlpumpe ausführen; die Druckmessung erfolgt dann gleichzeitig an dem mit der Pumpe in gewöhnlicher Art verbundenen Manometer.

¹⁾ Vergl. z. B. Girardet, Bull. soc. chim. (III) 25, 329.

²⁾ Vergl. W. Hesse's Apparat (Cl. Winkler, Lehrbuch der techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 120), auch Richards (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 29, 359) benutzt Gummistopfen und Marke, um gew. Flüssigkeitsbüretten als Gasmessröhren benutzen zu können, vergl. auch Treadwell, Analyt. Chemie II, 469.

³⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, S. 561 ff.

Die eingehende Begründung aller Einzelheiten der Methoden wie der Erörterung mehrfacher Variationen, durch die sich dieselben besonderen Bedürfnissen anpassen lassen, möchte ich einer späteren Arbeit vorbehalten. Die nachfolgend gegebenen Beispiele werden genügen, um die nach der bisherigen Erfahrung zweckmässigste Ausführungsform, zunächst für das Verfahren mittels Flüssigkeitsmessung, zu erläutern und die Zulässigkeit des eingeschlagenen Weges darzuthun.

Als Gaskolben dient ein Kolben beliebiger Form mit etwa 1.5 cm weitem Hals, der bis zu einer Marke 100 ccm¹⁾ auf Ausguss fasst und 1½—2 cm über der Marke abgeschnitten ist; ein einfach durchbohrter, weicher Gummistopfen, der sich mit gutem Schluss eindrücken lässt, trägt ein Stück capillares Glasrohr von ca. 2 mm lichter Weite und 4 cm Länge; darauf ist ein ca. 5 cm langes Stückchen capillarer Gummischlauch geschoben, der unmittelbar über dem Ende des Glasröhrchens durch einen Quetschhahn geschlossen wird²⁾.

Zum Einleiten von Gasen, die unter genügendem Ueberdruck zuströmen, z. B. Saturationagas in Zuckerfabriken etc., dient ein dünnwandiges Messingrohr von 1—1½ mm äusserem Durchmesser; dasselbe lässt sich an einem Ende durch Einsiegeln³⁾ fest und vollständig gasdicht in einem Glasrohre befestigen. Ueber das Glasrohr wird der Schlauch geschoben, der das Gas zuführt, das Messingrohr wird in den Gaskolben (Fig. 1) gesteckt. Daneben lässt sich der angefeuchtete Gummistopfen sammt dem mit Wasser gefüllten Verschluss bequem lose einsetzen, sodass nur ein schmaler Ausströmungscanal dazwischen offen bleibt und der Kolben auf dieselbe Weise durch Verdrängen gefüllt werden kann, wie ein Gasmessrohr mit zwei Glashähnen an beiden Enden⁴⁾. Nach 1—2 Minuten, je nach der Stärke des Gasstroms ist die Luft verdrängt; das Messingrohr wird mit der einen Hand herausgezogen und gleichzeitig der Gummistopfen sammt Verschluss mit der anderen Hand festgedrückt; man drückt denselben dann bis zur Marke ein, wobei das Gas etwas comprimirt wird, hält

1) d. h. wie für Flüssigkeitsmaasse üblich, 100 g Wasser von Mitteltemperatur.

2) Wenn man den Kolben bis zur Marke mit Wasser füllt und nun Gummistopfen und capillares Rohr allein unter Hochklopfen der Luftblase eindrückt, bis die Flüssigkeit gerade den oberen Rand des Röhrchens erreicht, so steht im allgemeinen der Gummistopfen genau auf der Marke, da der Inhalt des Capillarrohres (ca. 0.12 ccm) sehr angenähert dem Werth des Meniscus entspricht; bei anderen Dimensionen wäre für den Gummistopfen eine zweite Marke anzubringen.

3) Statt dessen kann auch ein kleiner Gummistopfen dienen, der mit einer heissen Nadel durchbohrt wurde.

4) Ist das zu untersuchende Gas leichter als Luft, so wird der Kolben beim Füllen in umgekehrter Stellung eingespannt.

zwecks Temperaturnausgleich $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Minute in Wasser von Lufttemperatur und lässt durch leichten Druck auf den Quetschhahn den Ueberdruck heraus. Es sind so mit derselben Genauigkeit, wie sie in

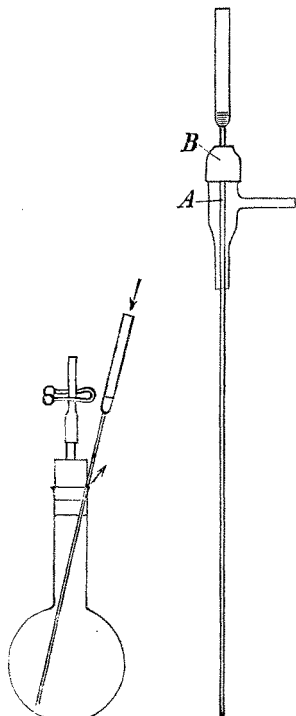


Fig. 1.

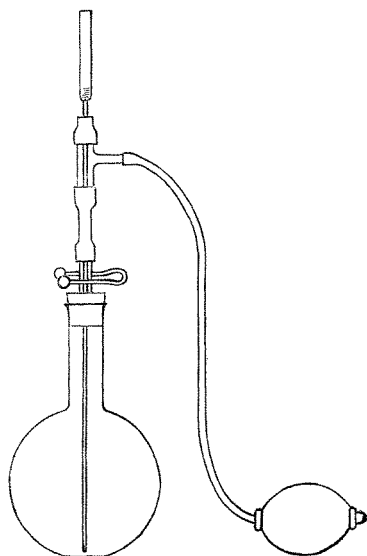


Fig. 2.

irgend einem Gasmessrohr mit Wassermantel erreichbar ist, 100 ccm Gas unter den grade herrschenden Druck- und Temperatur-Verhältnissen abgemessen.

Muss das Gas durch den Kolben hindurchgesaugt werden, so ist folgende Anordnung zweckmässig: Auf das kleine T-Stück A (Fig. 2) wird an einem Ende eine passende Gummikappe B gezogen¹⁾, in die mit einer heissen Nadel ein feines Loch gestochen ist; das andere, ein wenig verengte Ende des T-Stücks wird in den Capillarschlauch am Gaskolben gesteckt, mit dem seitlichen Ansatz wird der Saugschlauch einer Gummipumpe verbunden. Jetzt kann durch B, durch den Capillarschlauch und das Capillar-

¹⁾ Dazu dient zweckmässig eine Gummikappe, wie sie zu den bekannten Tropfrohren verwendet wird, d. h. ein Stückchen Kautschukschlauch, das an einem Ende durch ein ebenes Gummiplättchen verschlossen ist.

rohr hindurch eine Messingcapillare gasdicht in den Kolben eingeführt und auf diesen Wege ein Gasstrom hindurchgesaugt werden, bis die Luft im Gaskolben vollständig verdrängt ist¹⁾. Man zieht dann das Einleitungsrohr zurück, bis es in dem T-Stück mündet, schliesst mittels des Quetschhahns ab und stellt nach Entfernung des T-Stücks, wie oben beschrieben wurde auf Aussentemperatur und herrschenden Druck ein.

Zur Ausführung der Absorption steckt man auf den Gummischlauch am Gaskolben einen gerade abgeschnittenen Trichter (Fig. 3) von 40–50 ccm Inhalt und 3–4 cm Rohrlänge, das Absorptionsmittel wird eingegossen, durch Umrühren mit einem Draht die Luftblasen hoch geführt und unter leichtem Druck auf den Verschluss und ev. gelindem Hin- und Herschwenken des Kolbens die Absorptionsflüssigkeit eingesaugt, und zwar bis kurz über den Gummischlauch. Bei Kohlensäure findet die Absorption momentan statt,

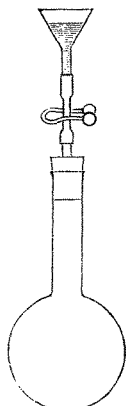


Fig. 3.

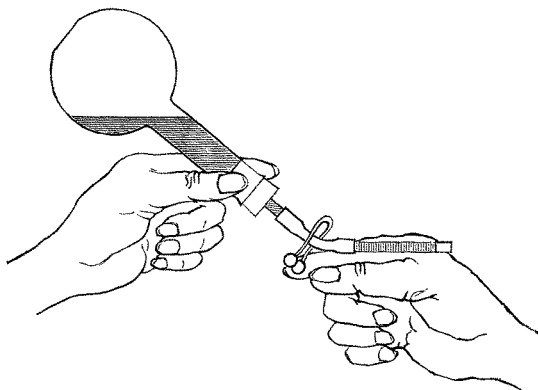


Fig. 4.

für die anderen Gase, bei denen fünf Minuten Behandlung in der Absorptionspipette vorgeschrieben wird, genügt, wegen der grösseren Intensität, mit der der Gaskolben bewegt werden kann, eine Minute Schütteln; dabei wird der Gummistopfen mit Daumen und Zeigefinger gefasst, sodass der Trichter zwischen beiden auf den Handrücken aufruhrt. Natürlich müssen die Reagentien in genügendem, am besten, wie Hempel²⁾ vorschreibt, in vierfachem Ueberschuss angewendet werden, also für Kohlensäure 1 ccm 33-procentige Kalilauge bis zu

¹⁾ 40–50 Hübe, vergl. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, 564; bei einer Gummipumpe zum Treten 15–20 Stösse. Leybold, Journ. f. Gasbeleuchtung 1900, 240.

²⁾ Gasanalytische Methoden 1900, S. 129.

einem Gehalt an 40 ccm Kohlensäure. Zur Sauerstoffabsorption wurden für 100 ccm Luft jedesmal 2 ccm Pyrogallolösung (20 g zu 100 ccm gelöst) und 3 ccm obiger Kalilauge verwandt; es muss zuerst die Pyrogallolösung und dann die Kalilauge auf den Trichter aufgegeben werden, da nur so von selbst schnelle Mischung eintritt. Die Lufttemperatur soll nicht tiefer sein als etwa 15° C., da die Absorption sonst bekanntermaassen ungemein verzögert und dementsprechend leicht zu wenig Sauerstoff gefunden wird. Nach Vollendung der Absorption giebt man auf den Trichter genügend Wasser und lässt dies durch Druck auf den Verschluss einlaufen, wobei noch Wasser auf den Trichter bleiben muss. Um sicher raschen Temperatureausgleich herbeizuführen, bewegt man den Kolben 1—2 Minuten in Wasser von Lufttemperatur hin und her, öffnet wiederum den Verschluss, wobei noch etwas Wasser einläuft und überzeugt sich zur Vorsicht, dass nach weiterem Bewegen in Wasser (etwa 1/2 Minute) und Oeffnen des Quetschhahns kein Druckausgleich mehr stattfindet. Durch die Flüssigkeitssäule im Trichter war das Gas zuletzt unter Ueberdruck gebracht worden. Der Trichter wird nunmehr abgenommen durch ein ca. 5 cm langes, 5 mm weites Glasrohr ersetzt und, während dies selbst auf der Hand, die den Quetschhahn hält, horizontal aufrucht, der Kolben mit der anderen Hand am Gummistopfen gefasst und in eine abwärts geneigte Lage gebracht, sodass der Hals des Kolbens von Flüssigkeit erfüllt ist (Fig. 4). Drückt man jetzt auf den Quetschhahn, so tritt Flüssigkeit aus dem Kolben in das vorgelegte Glasrohr, und es fliesst eventuell etwas aus. Wird dann der Kolben bei voll geöffnetem Quetschhahn aus seiner schrägen Stellung in horizontale Lage gebracht, so tritt Flüssigkeit aus dem Glasrohr in den Kolben wieder zurück, und zwar so lange, bis sich das Gas im Kolben genau unter dem herrschenden äusseren Druck befindet. Nun schliesst man den Quetschhahn unmittelbar über dem Capillarrohr am Gummistopfen, stellt den Kolben aufrecht und zieht Gummistopfen sammt Verschluss heraus. Das Volumen der im Kolben verbleibenden Flüssigkeit ist genau gleich dem Volumen des absorbirten Gases. Man bestimmt dasselbe aus der Differenz zu 100, indem man aus einer Bürette Wasser bis zur 100 cm-Marke einfliessen lässt, am bequemsten nach vorheriger Zugabe von 50 ccm mittels einer Pipette. Das Resultat giebt bei Kohlensäurebestimmungen direct Procente Kohlensäure in dem mit Wasserdampf gesättigten Gase. Für Sauerstoffbestimmungen muss aber die Tensionsdifferenz der im Kolben verbleibenden, ca. 5-procentigen Kalilauge gegenüber Wasser gleicher Temperatur noch berücksichtigt werden; dieselbe beträgt für Temperaturen zwischen 17° und 22° ca. 0.6—0.8 mm, also mit genügender Annäherung im Mittel $\frac{0.7}{\text{ca. } 740} = 0.1 \text{ pCt.}$

Es ist ebenso einfach und genau, das Gewicht des Kolbens vor und nach der Bestimmung auf einer Tarirwage, die etwa halbe Decigramme (entsprechend 0.05 ccm) anzeigt, festzustellen; dabei ist für jeden Cubikcentimeter 33-procentige Kalilauge wegen der Erhöhung des spec. Gewichts der Lösung 0.33 g abzuziehen, bei Sauerstoffbestimmungen ausserdem pro Cubikcentimeter Pyrogalllösung (spec. Gewicht 1.054) 0.054 g. Der Abzug beträgt für Bestimmungen im 100 ccm-Kolben, also bei 3 ccm Lauge und 2 ccm Pyrogalllösung, 1.1 g, ausserdem 0.1 pCt. für Tensionsverminderung (vergl. oben). Es sind also einfach $1.1 + 0.1 = 1.2$ g vom ermittelten Flüssigkeitsgewicht abzuziehen, das Resultat giebt dann Procente Sauerstoff in dem mit Wasserdampf gesättigten Gase. Die Versuchsdauer beträgt mit Einschluss der Füllung des Gaskolbens weniger als 10 Minuten.

Unzweifelhaft besteht in der Praxis das Bedürfniss, einen Bestandtheil eines Gasgemenges, insbesondere Kohlensäure, an Ort und Stelle rasch und mit so einfachen Hilfsmitteln bestimmen zu können, dass die Ausführung dem Arbeiter überlassen werden kann. Die oben beschriebene Methode, bei der auf Vermeidung leicht zerbrechlicher Glastheile besonderes Gewicht gelegt wurde, scheint diesen Anforderungen entsprechen zu können, insbesondere, wenn man dem Gaskolben einen grösseren Inhalt (200–400 ccm) giebt; die Correctur der Marke spielt dann keine Rolle mehr und die Flüssigkeitsmessung kann mit genügender Genauigkeit durch Ausgiessen in einen Messcylinder erfolgen, wodurch die Zeitdauer der Analyse auf etwa 5 Minuten verkürzt wird. Natürlich muss zur Absorption der Kohlensäure für jede 100 ccm Gasraum 1 ccm Kalilauge genommen werden etc.; auch ist es alsdann zweckmässig, ein etwas weiteres Messingrohr (ca. 2 mm äusserer Durchmesser) zum Einleiten des Gases zu verwenden.

Beleganalysen: Kohlensäure: 1. Es wurde aus einem Kipp'schen Kohlensäureapparat mittels Messingrohr von 1 mm äusserem Durchmesser 2 Minuten lang Kohlensäure in den Gaskolben eingeleitet. Nach der Absorption wurde luftfreies Wasser zugelassen; dasselbe erfüllt den Kolben bis auf eine kleine Gasblase (0.08 ccm) vollständig. Gefunden durch Wägung 99.90 pCt. CO_2 , durch Messen 99.92 pCt.

2. Sauerstoff in der Luft (einschliesslich des Kohlensäuregehaltes von ca. 0.03 pCt.): a) 100 ccm-Kolben wird feucht nach einer Minute ablaufen und Entfernung des Flüssigkeitsrandes tarirt; Gewichtszunahme bei der Analyse 21.77 g, für 100 ccm Gas also 21.77 pCt.; abzuziehen 1.20 pCt., giebt 20.57 pCt. Sauerstoff in der mit Wasserdampf gesättigten Luft, entsprechend

$(B = 754.6, f \text{ bei } 18^\circ = 15.4) 20.57 \times \frac{B}{B-f} = 20.99$ pCt. Sauerstoff (+ CO_2) in trockner Luft. Nach Feststellung des Gewichtes wurde der

Kolben aus einer Bürette bis zur Marke mit Wasser gefüllt; verbraucht 79.33 ccm entsprechend 20.67 ccm Flüssigkeit im Kolben; ab für Tensionsverminderung 0.1 pCt. = 20.57 pCt., entsprechend 20.99 pCt. auf trockne Luft.

b) Der tarirte Kolben wird mit Gummistopfen, wassergefülltem Capillarrohr, Schlauch und Quetschhahn gewogen; Mehrgewicht gegen die Tara 20.95 g. Mehrgewicht nach Ausführung der Analyse 42.70 g; Gewichtszunahme $42.74 - 20.95 = 21.75$ g, entsprechend 20.97 pCt. Sauerstoff in der trocknen Luft. Inhalt des Kolbens wird dann in eine umgekehrte, bis zum Beginn der Theilung mit Wasser gefüllte Bürette eingegossen; abgelesenes Volumen 20.61 ccm, d. i. 20.94 pCt. Sauerstoff auf trockne Luft berechnet.

c. Gaskolben mit angeschmolzenem Glashahn (vergl. die demnächst erscheinende dritte Abhandlung), Inhalt 97.3 ccm (durch Auswiegen mit Wasser bestimmt). Mehrgewicht nach Ausführung der Absorption 21.16 g; davon ab 1.1 g = 20.06 g, entsprechend $\frac{20.06}{97.3} = 20.62$ pCt.; davon ab 0.1 pCt. für Tensionsverminderung = 20.52 pCt. Sauerstoff. Auf trockne Luft berechnet (B = 752.9; f bei 19° = 16.4; B - f = 763.5), also 20.99 pCt.

Wird bei dem hier beschriebenen Verfahren die eingetretene Flüssigkeitsmenge durch Wägung festgestellt, so kann man auch mehr als einen Gasbestandtheil, z. B. Kohlensäure und Sauerstoff, nach einander durch Absorption bestimmen. Dazu muss natürlich der Gaskolben mit dem wassergefüllten Verschluss zusammentarirt sein und bei verschlossenem Quetschhahn gewogen werden (Beispiel 2 b). Als Vacuumreservoir zum Absaugen der Absorptionsmittel kann dann ein zweiter Gaskolben dienen; in demselben wird dazu ein wenig Wasser 1—2 Minuten im Sieden erhalten, die Flamme entfernt, der Quetschhahn geschlossen und durch Einstellen in Wasser abgekühlt.

Steht eine Wasserstrahlpumpe nebst Manometer zur Verfügung, so ist die nachfolgend beschriebene Methode, die auf Druckmessung beruht, für Bestimmung eines Gasbestandtheiles gleich bequem, für die Bestimmung mehrerer Gasbestandtheile nach einander vorzuziehen. Die Zeichnungen zu dieser und den folgenden Abhandlungen hat Hr. Dr. O. Diels ausgeführt, dem ich für seine freundliche Gefälligkeit bestens danke.