

### 3. Schüttelapparat nach Peters & Rost (D.R.G.M.).

Der Apparat soll hauptsächlich für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen dienen, kann aber natürlich auch für jede andere Durchschüttelung mit Vortheil verwandt werden. Maassgebend für seine Construction war das Bestreben, die grösste Raumersparniss bei möglichst geringem Kraftverbrauch zu erzielen. An einer Welle sind drei Arme befestigt, deren jeder das Einspannen von zwei Schüttel-

### Untersuchung der Handels-Saccharine mit Hilfe der calorimetrischen Bombe.

Von

H. Langbein.

Neben dem Anhydrid der Ortho-Sulfaminbenzoësäure, welches den Namen Saccharin erhalten hat, sind in den raffinierten Saccharinpräparaten des Handels noch theilweise geringe Mengen nicht süss schmeckender Para-Sulfaminbenzoësäure als Verunreinigung enthalten. Zum Nachweis der letzteren Säure

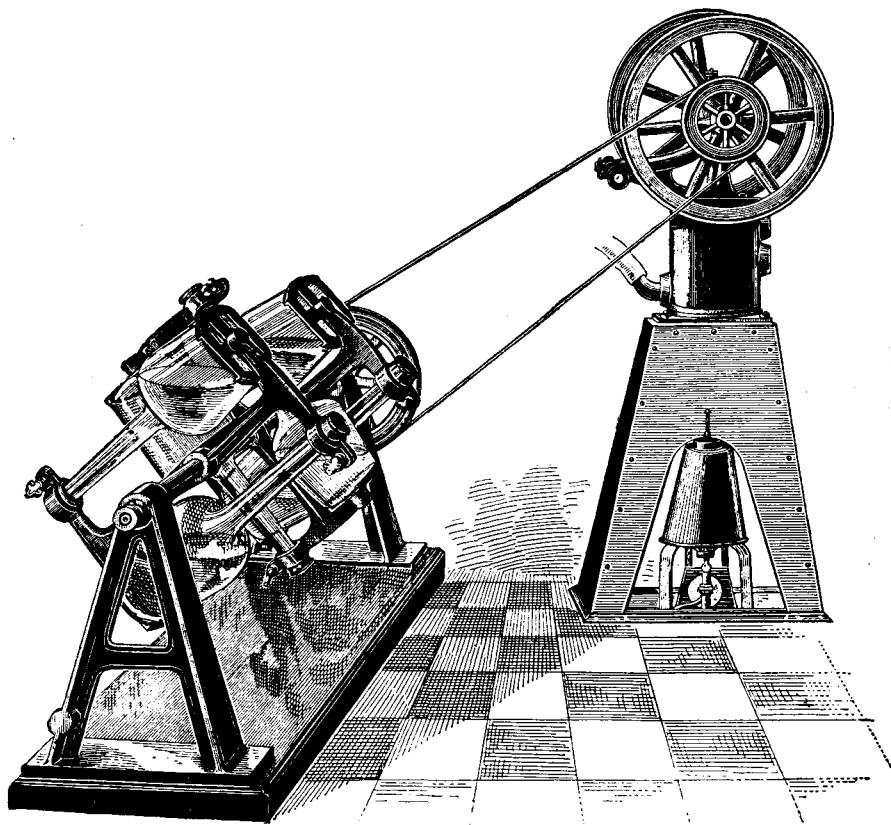


Fig. 150.

flaschen ermöglicht. Die Arme bilden unter sich gleiche Winkel, sodass das ganze System ausbalancirt ist und bei dem geringsten Anstoss in Rotation versetzt wird. Die Schüttelflaschen werden an den Armen auf der einen Seite durch passende Fenster, auf der anderen durch Messingkappen gehalten, die über den Flaschenhals gezogen und durch Schrauben fest eingespannt werden. Sämmtliche hier beschriebene Apparate sind von der Firma Dr. Peters & Rost, Berlin N., zu beziehen.

bediente man sich bisher allgemein der Methode von R. Hefelmann<sup>1)</sup>. Die Resultate, welche nach derselben in der letzten Zeit von verschiedenen Analytikern erhalten wurden, zeigen jedoch so grosse Differenzen, dass sich beispielsweise Fahlberg, List & Co. veranlasst sehen, zu erklären, dass das von Eckenroth<sup>2)</sup> analysirte Saccharin Fahlberg 500mal so süss wie Zucker mit einem berechneten Gehalt von 8,17 Proc. Para-Säure eine unter ihrer Firma segelnde Fälschung sein müsse, zu der man sich ihrer Originalpackung bediente<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Pharm. Centr., N.F. XV, 105; N.F. XVI, 219.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. 1896, S. 142.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 344.

Zum Beweis werden Analysen von R. Fresenius angeführt. R. Hefelmann<sup>4)</sup> vermuthet, dass der Aufschluss der Saccharine mit Schwefelsäure unvollständig gewesen sei. Bei Berechnung des Saccharin-Gehalts ist zu berücksichtigen, dass 0,1 Proc. Fehler im Imid-N schon 1,3 Proc. Fehler im Saccharin-Gehalt ausmachen.

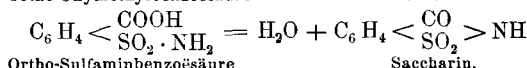
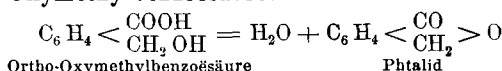
Nur wenig maassgebend für die Reinheit der Präparate scheint ferner die Bestimmung des Schmelzpunkts zu sein. Es existiren darüber folgende Angaben. Reines Saccharin: 223 bis 224° Fahlberg, R. List<sup>5)</sup>; 219 bis 228,5° H. Kreis<sup>6)</sup>; Handels-Saccharine: 216 bis 224°, 212 bis 227°, 210 bis 220°, 224° R. Hefelmann<sup>7)</sup>; 223,5°, 222°, 218°, 226° Eckenroth<sup>8)</sup>; 225 bis 229°, 229 bis 231° Fresenius<sup>3)</sup>.

Es erschien mir möglich, durch Bestimmung der Verbrennungswärme der verschiedenen Präparate einen zuverlässigen Nachweis der Reinheit zu erbringen. Die Methode der Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mit Hülfe der calorimetrischen Bombe, ein vorzügliches Mittel zur Controle der Reinheit organischer Präparate, ist jetzt derartig ausgearbeitet, dass sie auch in der Hand verschiedener Beobachter bei exactem Arbeiten sehr gut übereinstimmende Resultate liefert. Einen eclatanten Beweis dafür liefert die Bestimmung der Verbrennungswärme von Laurineen-campher.

Während Luginin<sup>8)</sup> 1404,2 cal. pro Gramm-Mol. gefunden hatte, ermittelte C. Kleber<sup>9)</sup> 1414,3 cal. Von F. Stohmann auf die Differenz aufmerksam gemacht, liess Berthelot<sup>10)</sup> sorgfältig gereinigten Campher von drei Beobachtern verbrennen, dieselben fanden: 1413,7 cal. Aladern; 1413,5 Tassilly; 1414,2 Matignon; Berthelot sagt daran anknüpfend: „Man ersieht hieraus, wie gross die Übereinstimmung der Resultate ist, welche heutzutage durch verschiedene Beobachter vermittels der calorimetrischen Bombe erhalten werden können. Man sieht zugleich, dass diese Übereinstimmung zu ihrer Verwirklichung die Verwendung von Präparaten absoluter Reinheit verlangt, und dass es selten möglich ist, zu demselben Grade zu gelangen.“

Die Voraussetzungen bei Untersuchung der Saccharinpräparate sind folgende: die

Ortho- und Para-Sulfaminbenzoësäure werden, nach den vorliegenden Vergleichszahlen zu schliessen, nur geringe Differenz in der Verbrennungswärme zeigen, dagegen muss das Anhydrid der Orthosäure (Saccharin) eine bedeutend höhere Verbrennungswärme pro Gramm besitzen als die Ortho- und mithin auch als die Para-Sulfaminbenzoësäure. In gewisser Hinsicht ähnliche Verhältnisse treffen wir beim Phtalid, dem Anhydrid der Ortho-Oxymethylbenzoësäure:



Die Verbrennungswärme des Phtalids beträgt 6599,4 cal. pro Gramm, die der Oxymethylbenzoësäure 5839,1 cal.<sup>11)</sup>, die Differenz ist 760,3 cal. Da die Fehler der Methode etwa 1 pro Mille betragen, würde ein Procent Säure im Anhydrid noch direct nachweisbar sein. Wenn die Differenz zur directen Ermittlung geringer Verunreinigungen beim Saccharin nicht ausreichte, dann mussten die sehr günstigen Löslichkeitsverhältnisse von Saccharin und Para-Säure eine Handhabe bieten, um eine sichere Entscheidung herbeizuführen. Die Para-Säure ist in allen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich als Saccharin, so z. B. in Essigäther, Aceton, Xylol u. s. w. Würde man also einen Gehalt von 1 Proc. Para-Säure direct mit Sicherheit nicht mehr nachweisen können, so krystallisiert man etwa 40 g des Präparats um und lässt 10 g sich ausscheiden, am besten durch Zusatz eines Lösungsmittels, in dem beide noch schwerer löslich sind, als in dem zum Umkrystallisiren verwendeten. Die 10 g würden dann 0,4 g oder 4 Proc. Para-Säure enthalten, die jedenfalls scharf nachweisbar sind. Am günstigsten für diese Zwecke erwies sich das Lösen in Aceton und Ausfällen durch Petroleumäther. 10 cc einer einproc. Lösung Saccharin in Aceton schieden bei Zusatz von 40 cc Petroleumäther Krystalle ab, während bei 10 cc einer einproc. Lösung von Para-Säure schon ein Zusatz von 3 cc Petroleumäther die Säure pulverförmig abschied.

Bevor auf die weiteren Bestimmungen eingegangen wird, soll die angewendete Methode der calorimetrischen Bombe eine kurze Beschreibung finden.

Die calorimetrische Bombe. Die beste Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen ist die oben

<sup>4)</sup> Ebenda S. 379.

<sup>5)</sup> Ber. 20, 1597.

<sup>6)</sup> Liebig's Ann. 286, 377.

<sup>7)</sup> Pharm. Centr. 1894 No. 8, 1895 No. 16.

<sup>8)</sup> Ann. d. chim. (6) 18, 381.

<sup>9)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. X, 414.

<sup>10)</sup> Ann. d. chim. (6) 28, 126.

<sup>11)</sup> F. Stohmann und H. Langbein, Ber. d. kön. sächs. Ges. d. Wissensch. 1894, S. 237.

erwähnte von Berthelot<sup>12)</sup> eingeführte Verbrennung mit Sauerstoff, der unter einem Druck von 25 Atm. steht. Die dazu verwendeten Apparate müssen einen Druck von 200 bis 300 Atm. aushalten können und im Innern gegen die corrodirende Wirkung von bei der Verbrennung gebildeten Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w.) geschützt sein. Die von Berthelot construierte Bombe war deshalb im Innern mit Platin ausgekleidet, P. Mahler<sup>13)</sup> ersetzte das Platin durch Emaille und machte dadurch den Apparat bedeutend billiger. Seit 3 Jahren benutze ich eine derartige Mahler'sche Bombe, nachdem ich vorher durch zahlreiche vergleichende Versuche festgestellt hatte, dass dieselbe der Platinbombe, deren ich mich bei den früheren Bestimmungen bedient hatte, absolut nicht nachsteht.

Die innere Anordnung habe ich entsprechend der Berthelot'schen Bombe etwas abgeändert, da das flache Schälchen der Mahler'schen Bombe verschiedene Nachtheile hat.

Die Construction der Bombe ist aus der Zeichnung (Fig. 151) leicht ersichtlich; sie besteht aus einem Tiegel von Flusseisen mit aufschraubbarem Deckel. Das Gewicht beträgt 2725,5 g, der Inhalt 398 cc. Das Innere ist mit Emaille überzogen, zum Schutz des inneren Deckels bringt man zweckmässig eine Glimmerplatte an, da es sonst leicht passiert, dass die Emaille von der Flamme getroffen wird und abspringt. Vom Deckel gehen zwei starke Platinstäbe nach innen, einer bildet den Halter für die Schale mit der zu verbrennenden Substanz, der andere ist

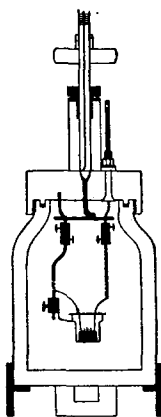


Fig. 151.

im Deckel durch einen Schellack- oder Gummiüberzug isolirt und dient zur Zuleitung des Stroms; zwischen beiden wird an dünneren Platindrähten ein feiner Eisendraht in Gestalt einer Spirale befestigt, welcher durch den elektrischen Strom glühend gemacht die Entflammung der Substanz herbeiführt. Der von mir verwendete Eisendraht hat ein Gewicht von 0,1059 g pro m; da ich stets 6 cm = 0,00635 g anwende, beträgt die zu be-

<sup>12)</sup> Ann. Chim. [6] 6, 546, 1885, s. a. Über die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke von F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein. Journ. f. prakt. Chem. 39, 503, 1889.

<sup>13)</sup> Contribution à l'étude des combustibles, Paris 1893.

rücksichtigende Verbrennungswärme 10,2 cal. (1 g gibt 1601 cal. nach Berthelot).

Eine durch den Deckel gehende Öffnung, welche im Innern in ein kleines gebogenes Platinrohr mündet, dient dazu, die Bombe durch die oberhalb angebrachte durchbohrte Schraube mit Sauerstoff zu füllen. Die Schraube ist am unteren Ende conisch abgedreht, dient also zugleich als Verschluss der Bombe nach beendeter Füllung. Die Dichtung zwischen Deckel und Tiegel erfolgt durch einen in den oberen Tiegelrand eingelassenen Bleiring und wird durch ge-

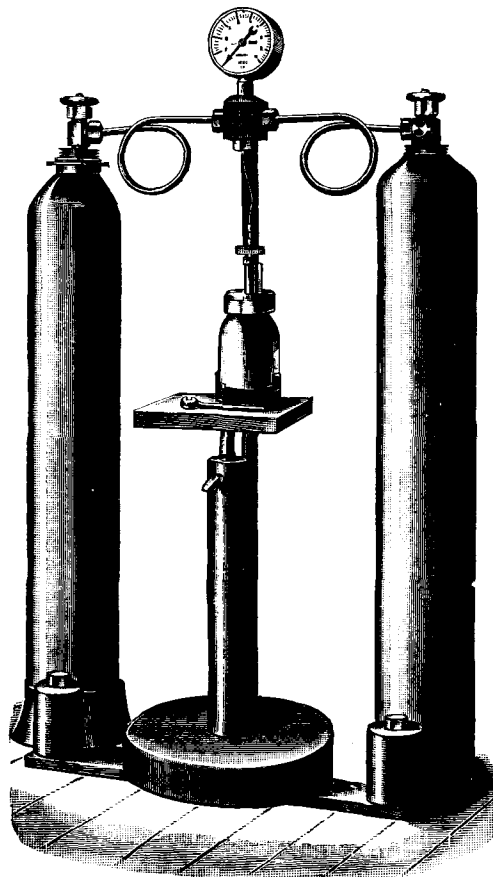


Fig. 152.

ringes Anziehen des Deckels der in einen Schraubstock eingespannten Bombe leicht erreicht.

In das Innere der Bombe bringt man eine gemessene Menge Wasser, etwa 10 cc, um dasselbe stets mit Wasserdampf gesättigt zu haben, als Verbrennungsproduct also nur flüssiges Wasser zu erhalten.

Die Füllung mit Sauerstoff geschieht am bequemsten mit dem in Stahlcylindern käuflichen comprimierten Sauerstoff; man verbindet zwei Cylinder, wie Fig. 152 zeigt, mit einem Manometer, um beide vollständig ausnutzen zu können, schraubt die Bombe an

und lässt langsam Sauerstoff einströmen, bis das Manometer 25 Atm. Druck anzeigt. Die gefüllte Bombe bringt man dann in das Calorimeter. Letzteres ist ein aus stark vernickeltem Messingblech angefertigtes cylindrisches Gefäß von 26 cm Höhe und 15 cm Weite. Das Gewicht beträgt 735,2 g. Das Calorimeter wird soweit mit einer genau gewogenen Menge Wasser gefüllt, dass der Deckel der Bombe vollständig vom Wasser bedeckt ist, und nur der obere Theil der Schraube, der an der Erwärmung nicht theilnimmt, herausragt. Um das Calorimeter vor

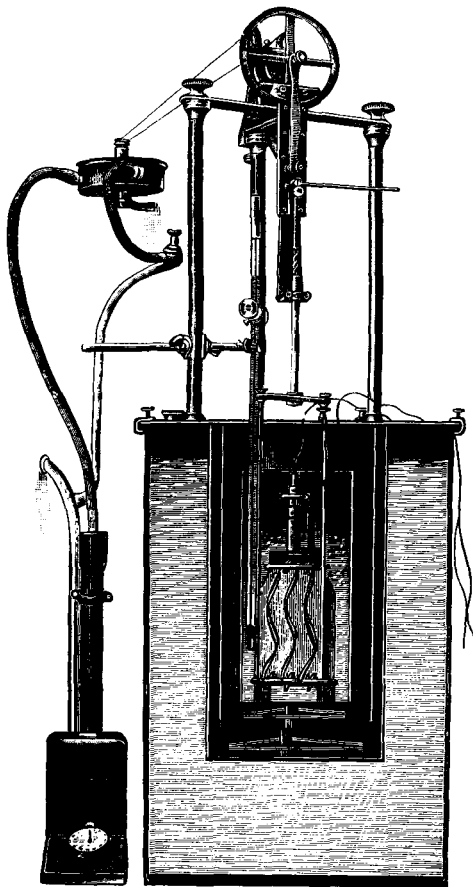


Fig. 153.

Ausstrahlung an die umgebende Luft möglichst zu schützen, wird dasselbe im Sinne der von Berthelot<sup>14)</sup> angegebenen Anordnung, wie Fig. 153 zeigt, in das Innere zweier cylindrischer Gefässe gestellt. Das erste besteht aus einem Cylinder von polirtem Nickelblech, von 35 cm Höhe und 19 cm Weite. Das zweite aus starkem Kupferblech gefertigt von 39 cm Durchmesser und 47 cm Höhe bildet ein grosses Wasserbad von constanter Temperatur. Zwei Deckel von Hartgummi oder starker Pappe schützen

das Calorimeter vor Temperatureinflüssen von oben. Dasselbe sowie der zweite Nickelcylinder stehen auf Hartgummifüssen, die durch Glasstäbe unter einander verbunden sind, im Innern des Wasserbades. Es ist selbstverständlich, dass der ganze Apparat in einem Zimmer aufgestellt wird, welches möglichst constante Temperatur besitzt und vor Sonnenstrahlung vollständig geschützt ist. Auf dem Wasserbehälter sind drei mit einander verbundene vernickelte Messingsäulen angebracht, welche das mechanische Rührwerk tragen. Als letzteres verwende ich einen dem Mahler'schen ähnlichen halben Quirl, dessen Construction aus der Figur ersichtlich ist. Durch eine kleine Turbine getrieben, macht derselbe mit Hülfe eines Drillbohrmechanismus eine alternirende Bewegung. Da die einzelnen Lamellen des Rührers nach Art einer Schraube gedreht sind, ertheilen sie dem Wasser bei sehr geringem Kraftaufwand vollkommene Mischung. Das obere Verbindungsstück der beiden Stangen des Rührwerks besteht aus Hartgummi, das Gewicht der Metalltheile beträgt 212,8 g. Der Vortheil gegen das früher verwendete Rührwerk mit auf- und abgehender Bewegung<sup>15)</sup> ist der, dass alle Theile des Rührers beständig vom Wasser bedeckt bleiben, die Verdunstung mithin geringer ist<sup>16)</sup>. Vergleichende Versuche ergaben übrigens, dass durch das frühere Rührwerk ein merkbarer Fehler nicht herbeigeführt wird. Als Thermometer verwende ich seit 3 Jahren ein Beckmann'sches, bei dem man mit einer Lupe noch  $\frac{1}{1000}$  Grad sicher schätzen kann. Dasselbe umfasst bei einer Länge der Skala von 255 mm nur 5 Grad, es macht sich deshalb, wenn in dem Raume, in dem man arbeitet, nicht zu allen Jahreszeiten gleiche Temperatur herrscht, eine Verschiebung des Quecksilberfadens nöthig. Dieselbe übt aber, wie ich oft festgestellt habe, keinen merkbaren Unterschied auf die Verbrennungswärme aus.

So ergab z. B.

Saccharin zwischen	13° u. 15°	4753,3 cal. für 1 g
	17° u. 19°	4753,6 cal.

<sup>15)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. 39 S. 505.

<sup>16)</sup> Calorimeter, Rührwerk und Turbine wurden mir von der Firma Franz Hegershoff, Leipzig, in sehr guter Ausführung geliefert.

<sup>14)</sup> Traité pratique de calorimétrie chimique S. 46.

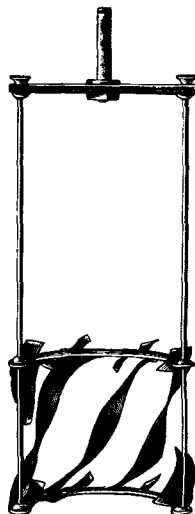


Fig. 154.

Das Thermometer wurde durch Vergleichen mit einem Pariser Normalthermometer corrigirt. Die Lupe ist am Thermometer selbst festgeklemmt, um alle Fehler, welche durch Schrägstellung derselben hervorgerufen werden könnten, zu vermeiden. Ein Schutz des Thermometers vor den Ausstrahlungen des Beobachters durch Zwischenschaltung eines mit einem Schlitz versehenen Brettes oder durch Ablesen von weiter Entfernung ist nach vergleichenden Versuchen überflüssig.

Die Ausführung einer Verbrennung erfolgt nun in folgender Weise: die mit Hülfe einer Pastillenpresse in Form einer kleinen Pastille gepresste Substanz wird im Platinschälchen genau gewogen, am Halter befestigt, die Eisendrahtspirale herabgeschoben, bis sie die Substanz berührt, in das Innere der Bombe eine gemessene Menge Wasser gebracht, der Deckel aufgeschraubt und die Bombe mit Sauerstoff gefüllt. Darauf wird sie mit den Drähten einer Batterie verbunden und in das Calorimeter gebracht, dessen Wasser genau abgewogen ist. Nach Auflegen der Deckel wird das Thermometer eingesenkt und das Rührwerk in Bewegung gesetzt. Um die Correction für den Einfluss der Umgebung genau berechnen zu können, wird zunächst das Thermometer 6 Minuten lang abgelesen, dann durch Einsenken der Tauchbatterie die Substanz mit Hülfe des Eisendrahts entzündet. Die Verbrennung erfolgt momentan und der Ausgleich in wenig Minuten. Nach dem erfolgten Ausgleich wird das Thermometer noch 6 Minuten beobachtet und aus den erhaltenen Zahlen nach der Formel von Regnault-Pfaundler<sup>17)</sup> die Grösse der Correction berechnet. Die Verbrennungswärme berechnet sich dann aus der Temperaturerhöhung und dem Wasserwerth des Apparates. Nach Beendigung des Versuchs wird die Bombe aus dem Calorimeter genommen und nachdem man die Gase durch Aufdrehen der Verschlussschraube herausgelassen hat, geöffnet. Das Innere wird mit destillirtem Wasser, dem als Indicator Äthylorange zugesetzt ist, ausgespült. Durch Titration mit Sodalösung stellt man die vorhandenen Mengen gebildeter Säuren fest. Wenn man die Sodalösung derartig herstellt, dass im Liter 3,706 g  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2$  enthalten sind, dann entspricht jeder Cubikcentimeter einer Calorie, wenn nur Salpetersäure vorhanden ist<sup>18)</sup>. Bei Gegenwart von Schwefelsäure titrirt man beide Säuren zusammen und bestimmt die Schwefelsäure

dann gewichtsanalytisch. Als Beispiel einer Verbrennung sei folgendes angeführt:

Saccharin 0,9978 g.

Vorversuch	Verbrennung	Nachversuch
1. Min. 13,313°	7. Min. 15,040°	10. Min. 15,085°
2. - 13,316	8. - 15,080	11. - 15,085
3. - 13,319	9. - 15,085	12. - 15,084
4. - 13,322		13. - 15,084
5. - 13,325		14. - 15,083
6. - 13,328		15. - 15,083

Temperaturzunahme während des Vorversuchs pro Minute = + 0,003°

Temperaturabnahme während des Nachversuchs pro Minute = - 0,0004°

Correction = - 0,0002°

Anfangstemperatur = 13,328°

Endtemperatur = 15,085°

Temperaturerhöhung 1,757°

Corrigirte Temperaturerhöhung 1,7568°

Der Wasserwerth des Apparates betrug 2710 g.

Wärmeproduction 1,7568 · 2710 = 4760,9 cal.

Correction f. gebildete Salpeters. 8,6 cal.

- - verbr. Eisendraht 10,2 - 18,8 -

0,9978 g Saccharin haben geliefert 4742,1 cal.

Verbrennungswärme für 1 g 4752,5 cal.

Ein Hauptgewicht bei der Anwendung der calorimetrischen Bombe muss auf die exacte Bestimmung des Wasserwerths gelegt werden. Von den verschiedenen anwendbaren Methoden bleibt bei genauer Prüfung nur eine als leicht ausführbar und zuverlässig übrig. Die bequemste Methode besteht in der Berechnung der einzelnen Theile des Apparates unter Zugrundelegen der für die spezifische Wärme der verschiedenen Metalle gefundenen Zahlen. Es scheiterte das aber bei meiner Mahler'schen Bombe daran, dass die spezifische Wärme des verwendeten Eisens nicht feststand. Die Bombe ist nicht wie die Berthelot'sche aus Stahl gefertigt, sondern aus Flusseisen (fer fondu), wie mir der Verfertiger L. Golaz, Paris mittheilte, weil die Emaille auf Stahl nicht haftet; es gelang mir nicht, ein Stück von der gleichen Eisensorte zu erhalten; ein kleiner Cylinder, welchen mir Herr Professor Maignon in Lille gütigst sandte, ergab bei der Bestimmung der specifischen Wärme: 0,1093; 0,1096; 0,1102; Mittel: 0,1097, also genau dieselbe Zahl, welche früher für den Stahl der Berthelot'schen Bombe gefunden war<sup>19)</sup>. Professor Maignon bemerkte dabei, dass jedenfalls das Material von Bombe zu Bombe verschieden sei. P. Mahler verwendet die von Berthelot ermittelte Zahl 0,1097<sup>20)</sup>. Man könnte vielleicht die Zahl von Pettersson & Hodelius<sup>21)</sup> für Schmiedeeisen einsetzen, 0,10808,

<sup>17)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 39 S. 517; Ostwald, Physiko-Chemische Messungen 1893 S. 150.

<sup>18)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 39 S. 522.

<sup>19)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 39, 531.

<sup>20)</sup> Contribution à l'étude u. s. w. S. 33.

<sup>21)</sup> Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 2. Aufl. S. 318.

aber selbst dann erhält man zu hohe Zahlen für den Wasserwerth im Vergleich mit dem auf dem später zu beschreibenden Wege durch Verbrennen von Substanzen bekannten Wärmewerths ermittelten Werthe. Die Bestimmung der einzelnen Theile nach der Mischungsmethode, welche früher<sup>22)</sup> angewendet wurde, ist äusserst schwierig ausführbar und zeitraubend. Wenig brauchbare Werthe erhält man, wenn man dieselbe oder verschiedene Substanzmengen mit verschiedenen Wasserfüllungen im Calorimeter verbrennt. Es seien mit  $w$  die Wassermenge,  $p$  die Substanzmenge,  $t$  die Temperatursteigerung bei der ersten Verbrennung, mit  $w'$ ,  $p'$ ,  $t'$  dieselben Werthe bei der zweiten Verbrennung bezeichnet, dann ist der gesuchte Wasserwerth der Bombe:

$$K = \frac{w'pt' - wp't}{p't - pt'}.$$

Als Beispiel sei Folgendes angeführt: Substanz Benzoin:

- |                                                           |                                                              |             |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------|
| 1. $w = 2323,4$ g<br>$p = 0,9114$ g<br>$t = 2,6678^\circ$ | 2. $w' = 2523,4$ g<br>$p' = 0,9954$ g<br>$t' = 2,7102^\circ$ | $K = 381,9$ |
| 3. $w = 2339$ g<br>$p = 1,0808$ g<br>$t = 3,1466^\circ$   | 4. $w' = 2523,4$ g<br>$p' = 0,9954$ g<br>$t' = 2,7102^\circ$ |             |

Unter Zugrundelegen des später festgestellten Werthes  $K = 376,6$  berechnen sich als Verbrennungswärmen für 1 g Benzoin: 1) 7877,9 cal., 2) 7880,5 cal. 3) 7885,4 cal. Die Abweichungen sind also sehr gering, machen sich aber bei Berechnung des Wasserwerths sehr stark geltend. Auch Ostwald<sup>23)</sup> weist darauf hin, dass die Verhältnisse der Genauigkeit nicht sehr günstig sind, da es sich um eine Differenzbestimmung handelt. Man wird sich also darauf beschränken müssen, den Wasserwerth durch Verbrennen solcher Substanzen zu ermitteln, deren Verbrennungswärme von verschiedenen Seiten in guter Übereinstimmung ermittelt worden ist. Wenn man

mit  $v$  die aus den vorliegenden Zahlen berechnete Verbrennungswärme einer bestimmten Substanz,

mit  $t$  die beobachtete Temperatursteigerung,

mit  $w$  die Wasserfüllung bezeichnet, dann ist

$$K = \frac{v}{t} - w.$$

Die Verbrennungswärme des Camphers beträgt 9291,6 cal. pro g<sup>24)</sup>. Es wurden in der Bombe verbrannt 0,7363 g, dieselben

sollten 6841,4 cal. geben, dazu kommt noch 7,3 cal. für Eisendraht und 17,4 cal. für Salpetersäure, die Temperaturzunahme betrug 2,5284<sup>0</sup>, die Wassermenge war 2339 g, es ist also

$$K = \frac{6866,1}{2,5284} - 2339 = 376,6.$$

Zur Ermittlung des Wasserwerths meines Apparates führte ich folgende Bestimmungen aus:

Campher:	Caffein:
9291,6 cal. <sup>24)</sup> pro g	5231,4 cal. <sup>26)</sup> pro g
375,0 } Mittel	375,2 } Mittel
375,5 } 375,7	377,2 } 376,7
376,6 }	377,6 }
Hippursäure:	Benzoin:
5668,2 cal. <sup>25)</sup> pro g	7883,4 cal. <sup>27)</sup> pro g
374,2 } Mittel	375,9 } Mittel
377,8 } 376,9	377,1 } 377,2
378,7 }	378,7 }

Der Mittelwerth dieser Bestimmungen ist 376,6; diese Zahl benutze ich als Wasserwerth für Bombe, Calorimeter, Rührwerk, Thermometer und Sauerstoff. In das Calorimeter bringe ich 2323,4 g Wasser, wodurch der Werth des ganzen Apparates 2700 wird. Bei den nachfolgenden Versuchen erhöht sich derselbe noch um 10 g, da ich in das Innere der Bombe 10 g Wasser brachte. Die im Nachfolgenden angegebenen Verbrennungswärmen beziehen sich auf constantes Volum und die Endproducte: Kohlensäure, flüssiges Wasser, verdünnte Schwefelsäure, Stickstoff. In Abzug gebracht wurden die Verbrennungswärme des Eisendrahts und die Bildungswärme der Salpetersäure. Letztere bildet sich bei der heftigen Verbrennung durch Oxydation des im comprimierten Sauerstoff stets vorhandenen Stickstoffs.

Der Schwefel verbrennt vollständig zu Schwefelsäure, wie folgende Bestimmungen zeigen:

- 0,9970 g Saccharin gaben 1,2700 g Baryumsulfat entsprechend 17,49 Proc. S, berechnet ist 17,48 Proc. S;
- 0,9879 g Para-Säure gaben 1,1470 g Baryumsulfat entsprechend 15,94 Proc. S, berechnet ist 15,92 Proc. S.

Untersuchung von Saccharin und Parasäure. Es handelte sich bei der Untersuchung der Handelssaccharine zunächst um die Feststellung der Verbrennungswärmen des reinen Saccharins und der reinen Parasäure. Für diesen Zweck wurden mir grössere Mengen beider Präparate von der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul zur Verfügung gestellt.

<sup>22)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. 39, 524.

<sup>23)</sup> Physiko-Chemische Messungen 1893 S. 161.

<sup>24)</sup> Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen 2. Aufl. S. 358.

<sup>25)</sup> Das. S. 365.

<sup>26)</sup> Das. S. 365.

<sup>27)</sup> Das. S. 362.

## Saccharin.

Das Präparat enthielt 0,01 Proc. Asche, es wurde bei 100° getrocknet und die Verbrennungswärme bestimmt.

1. Substanzmenge	1,0513 g	} Verbrennungswärme pro g für aschefreie Substanz berechnet 4753,6 cal.
Temperaturerhöhg.	1,8507°	
2. Substanzmenge	1,0349 g	} Verbrennungs- wärme 4753,9 cal.
Temperaturerhöhg.	1,8232°	

Das Präparat wurde darauf in Aceton gelöst und in drei Fractionen auskrystallisiren gelassen; wenn es schwerer lösliche Parasäure oder eine andere Verunreinigung enthalten hätte, dann müsste sich das bei der Verbrennungswärme der einzelnen Fractionen bemerkbar machen.

1. Fraction.		
1. Substanzmenge	1,0232 g	} Verbrennungs- wärme 4752,3 cal.
Temperaturerhöhg.	1,8022°	
2. Substanzmenge	1,0264 g	} Verbrennungs- wärme 4753,3 cal.
Temperaturerhöhg.	1,8067°	
2. Fraction.		
Substanzmenge	0,9183 g	} Verbrennungs- wärme 4752,1 cal.
Temperaturerhöhg.	1,6165°	
3. Fraction.		
1. Substanzmenge	1,0644 g	} Verbrennungs- wärme 4752,3 cal.
Temperaturerhöhg.	1,8730°	
2. Substanzmenge	1,0644 g	} Verbrennungs- wärme 4754,7 cal.
Temperaturerhöhg.	1,8730°	

Die zuletzt ausgeschiedenen Krystalle wurden noch aus Essigäther umkrystallisirt. Das Saccharin krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in schön ausgebildeten Tafeln, welche vor der Verbrennung zerrieben und bei 100° getrocknet wurden. Der aus Essigäther umkrystallisirte Theil ergab:

Substanzmenge	0,9978 g	} Verbrennungs- wärme 4752,5 cal.
Temperaturerhöhg.	1,7568°	

Das Präparat enthielt demnach keine Verunreinigung.

Als Mittelwerth ergibt sich

Saccharin 4753,1 cal.

Parasäure. Die Parasulfaminbenzoësäure bot einige Schwierigkeit bei der Verbrennung; in Pastillenform gepresst, liess sie sich nur mit Hülfe eines Zündmittels zur Verbrennung bringen, letztere erfolgte dann aber so stürmisch, dass unverbrannte Theile an die Wandung der Bombe geschleudert wurden. Dieser Übelstand wurde vermieden, wenn die Säure pulverförmig in einem kleinen Platintiegel von 34 mm Höhe und 26 mm Durchmesser in die Bombe gebracht wurde. Etwa 2 cm über dem Tiegel wurde noch eine Glimmerplatte an den Platin-drähten befestigt. Als Zündmittel wurde ein gewogener Krystall von Naphtalin verwendet, dessen Verbrennungswärme in Abzug gebracht wurde. In einem Falle gelang die Verbrennung auch ohne diesen Zusatz. Die Säure wurde aus heissem Wasser, dem

etwas Alkohol zugesetzt war, umkrystallisirt, sie schied sich in Nadeln aus, welche folgende Zahlen ergaben:

1. Substanzmenge	0,9750 g	} Verbrennungs- wärme 4307,3 cal.
(Naphtalin 0,0093)		
Temperaturerhöhg.	1,5893°	} Verbrennungs- wärme 4307,1 cal.
2. Substanzmenge	0,9849 g	
Temperaturerhöhg.	1,5709°	

Das Präparat wurde nochmals aus Essigäther umkrystallisirt und gab:

Substanzmenge	0,9056 g	} Verbrennungs- wärme 4307,4 cal.
(Naphtalin 0,0167)		
Temperaturerhöhg.	1,5042°	

Als Mittelwerth ergibt sich:

Para-Sulfaminbenzoësäure 4307,3 cal.

Gemenge von Saccharin und Parasäure. Um die erhaltenen Werthe zu controliren, wurde ein Gemenge hergestellt, welches 60 Proc. Saccharin und 40 Proc. Parasäure enthielt, zugleich musste die Verbrennung über die Empfindlichkeit der Methode Aufschluss geben. Das Gemenge ergab:

	I.	II.
Substanzmenge	1,1288 g	1,0640 g
Temperaturerhöhung	1,9134°	1,8047°
Verbrennungswärme	4572,7 cal.	4575,8 cal.
Mittelwerth	4574,3 cal.	

Berechnet wurde:

$$4753,1 \cdot 0,6 = 2851,86$$

$$4307,3 \cdot 0,4 = 1722,92$$

$$\text{Gemenge } 1,0 = 4574,78.$$

Wenn man den Gehalt an Parasäure aus der beobachteten Verbrennungswärme berechnen will, erhält man:

Saccharin	4752,1	Saccharin	4753,1
Para-Säure	4307,3	Gemenge	4574,3
Differenz	445,8	Differenz	178,8.

Die Differenz von 178,8 entspricht 40,1 Proc. Parasäure, während das Gemenge 40,0 Proc. enthielt, die Genauigkeit ist also sehr befriedigend.

Ferner wurde ein Gemenge von 98 Proc. Saccharin und 2 Proc. Parasäure untersucht. Dasselbe ergab:

	I.	II.
Substanzmenge	0,8958 g	0,8883 g
Temperaturerhöhung	1,5745°	1,5608°
Verbrennungswärme	4744,1 cal.	4743,7 cal.
Mittelwerth	4743,9 cal.	

Aus der Differenz 4753,1 — 4743,9 = 9,2 cal. berechnen sich 2,06 statt 2,00 Proc. Parasäure.

Von diesem Gemenge wurden 11,4510 g in Aceton gelöst und Petroleumäther zugesetzt, bis die Ausscheidung begann. Es hatten sich 6,1090 g ausgeschieden. Dieselben gaben folgende Zahlen:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9445 g	0,9524 g
Temperaturerhöhung	1,6572°	1,6713°
Verbrennungswärme	4735,8 cal.	4736,4 cal.
Mittelwerth	4736,1 cal.	

Der Differenz von 17,0 cal. (4753,1 min. 4736,1) entspricht ein Gehalt von 3,81 Proc. Parasäure; die ausgeschiedenen 6,109 g enthielten also 0,2327 g Parasäure; da diese Menge aus 11,451 g Gemenge stammte, berechnet sich für letzteres ein Procentgehalt von 2,03 Parasäure statt 2,00. Dieser Weg wurde bei der folgenden Untersuchung zum Nachweis geringer Mengen Parasäure verwendet, da es auf diese Weise gelingen muss, auch Spuren von Beimengungen zu entdecken.

Handelssaccharine. Sämmtliche Präparate wurden in Originalpackung von 50 g durch die Drogen-Engros-Handlung Dietz und Richter, Leipzig, bezogen. Die Bestimmung der Feuchtigkeit erfolgte durch Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht. Die Verbrennungswärme wurde an getrockneten Präparaten gemessen. Nach Ermittlung des Wärmewerths des ursprünglichen Präparats wurde eine grössere Menge gelöst, filtrirt und auf die oben beschriebene Weise eine kleine Quantität ausgefällt. Der Aschegehalt scheint auf die Wärmetönung keinen Einfluss zu haben, die Zahlen der Originalpräparate beziehen sich also auf wasser- und aschefreie Substanz.

Sulfid, absolut rein, schwer löslich, 550 mal so süß wie Zucker (Schmelzpunkt 224°). Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

Der Feuchtigkeitsgehalt betrug 0,08 Proc., der Aschegehalt 0,098 Proc.

Die Verbrennung ergab:

	I.	II.
Substanzmenge	0,8488	0,9950 g
Temperaturerhöhung	1,4942	1,7489°
Verbrennungswärme	4754,4	4753,7 cal.

40,0 g wurden gelöst und 5,331 g ausgeschieden, dieselben ergaben:

	I.	II.
Substanzmenge	1,0213	0,9831 g
Temperaturerhöhung	1,7997	1,7321°
Verbrennungswärme	4756,2	4754,7 cal.

Eine Verunreinigung mit Para-Säure lag demnach nicht vor. Von dem später auskrystallisirenden Saccharin wurde ebenfalls der Wärmewerth bestimmt.

Substanzmenge	0,9687 g
Temperaturerhöhung	1,7078°
Verbrennungswärme	4755,7 cal.

Crystalllose. Crystall-Zuckerin „Heyden“, 400 mal süß als Zucker, leicht löslich. Absolut rein und frei von nicht süßenden Stoffen. Dr. F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden.

Bei diesem Präparat handelte es sich darum, zu entscheiden, ob es ein Salz absolut reinen Saccharins ist. Es wurde des-

halb in Wasser gelöst und das Saccharin durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Das ausgeschiedene Saccharin wurde abgesogen, ausgewaschen, nochmals mit Wasser angerührt, abgesogen und ausgewaschen. Es erwies sich als aschefrei und ergab bei der Verbrennung:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9404	0,9492 g
Temperaturerhöhung	1,6571	1,6723°
Verbrennungswärme	4753,6	4755,6 cal.

Eine grössere Menge wurde gelöst, der zuerst ausgeschiedene Antheil ergab:

Substanzmenge	0,9970 g
Temperaturerhöhung	1,7574°
Verbrennungswärme	4755,7 cal.

Das Saccharin erwies sich also als rein, die Bezeichnung der Crystalllose als frei von nicht süßenden Stoffen mithin als berechtigt.

Raffinirtes Saccharin. 500 mal so süß wie Zucker. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. E.

Der Feuchtigkeitsgehalt betrug 0,26 Proc., der Aschegehalt 0,06 Proc.

Das Präparat ergab bei der Verbrennung:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9546	0,9600 g
Temperaturerhöhung	1,6788	1,6888°
Verbrennungswärme	4749,6	4752,8 cal.
Mittelwerth	4751,2 cal.	

Die Verbrennungswärme liegt etwas niedriger als der für Saccharin gefundene Werth, liess also das Vorhandensein von Para-Säure vermuthen. Zum Nachweis derselben wurden 38,39 g gelöst und 8,1014 g ausgeschieden. Letztere waren aschefrei und ergaben:

	I.	II.	III.
Substanzmenge	0,9302	0,9817	0,9188 g
Temperaturerhöhung	1,6345	1,7258	1,6150°
Verbrennungswärme	4744,8	4746,5	4744,6 cal.
Mittelwerth	4745,3 cal.		

Die Differenz gegen reines Saccharin 4753,1—4745,3 beträgt 7,8 cal. Dieselbe entspricht einem Gehalt von 1,75 Proc. Para-Säure. Die 8,1014 g enthielten demnach 0,1418 g Para-Säure; da dieselbe aus 38,39 g stammte, enthält das ursprüngliche Präparat 0,37 Proc. Para-Säure. Aus der direct beobachteten Verbrennungswärme 4751,2 cal. berechnen sich 0,43 Proc. Para-Säure.

Die später ausgeschiedenen Krystalle ergaben den richtigen Werth für Saccharin:

Substanzmenge	0,9516 g
Temperaturerhöhung	1,6761°
Verbrennungswärme	4754,1 cal.

Sucrin. Süsstoff Bayer. Rein. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 550 mal so süß als Zucker.

Der Feuchtigkeitsgehalt war 0,19 Proc., der Aschegehalt 1,63 Proc. Als Wärmewerth wurde ermittelt:



	I.	II.
Substanzmenge	0,8856	0,8853 g
Temperaturerhöhung	1,5332	1,5339 <sup>o</sup>
Verbrennungswärme	4753,2	4756,2 cal.

Es wurden 39,2212 g gelöst, filtrirt und 5,2131 g ausgeschieden. Letztere waren aschefrei und ergaben:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9225	0,7764 g
Temperaturerhöhung	1,6258	1,3686 <sup>o</sup>
Verbrennungswärme	4753,2	4753,6 cal.
Mittelwerth	4753,4 cal.	

Das Präparat erwies sich mithin als frei von Para-Säure.

Süssstoff Monnet I. Gilliard, P. Monnet & Cartier à Lyon.

Der Feuchtigkeitsgehalt war 0,05 Proc., der Aschegehalt 0,04 Proc.

Die Verbrennungen ergaben:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9905	0,9990 g
Temperaturerhöhung	1,7425	1,7586 <sup>o</sup>
Verbrennungswärme	4752,1	4755,8 cal.
Mittelwerth	4753,9 cal.	

Es wurden 37,045 g gelöst und 7,7148 g ausgeschieden. Letztere ergaben:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9286	0,9564 g
Temperaturerhöhung	1,6354	1,6846 <sup>o</sup>
Verbrennungswärme	4753,3	4754,2 cal.
Mittelwerth	4753,8 cal.	

Ein Gehalt von Para-Säure war mithin in dem Präparat nicht nachzuweisen.

Die Untersuchung der Handels-Saccharine hat also folgendes Resultat ergeben.

#### Zusammenstellung.

100 Theile Saccharin enthalten:	v. Hey- den	Fahl- berg	Bayer	Monnet
Feuchtigkeit	0,08	0,26	0,19	0,05
Asche	0,098	0,06	1,63	0,04
Para-Säure	0	0,37	0	0
Saccharin	99,82	99,31	98,18	99,91

Das Resultat steht in vollem Einklang mit den Untersuchungen von R. Hefelmann, der die Präparate der Chemischen Fabrik von Heyden als vollständig frei von Para-Säure bezeichnet<sup>28)</sup>. Es liegt mithin kein Grund vor, dem Monnet'schen Präparat den Vorzug zu geben<sup>29)</sup>.

Leipzig, Öffentl. chem. Laboratorium d. Verf.

<sup>28)</sup> Pharm. Ztg. 1896, S. 379.

<sup>29)</sup> E. Crato, Pharm. Centralh. N. F. XV. S. 726; H. Eckenroth, Pharm. Ztg. 1896, S. 141.

## Der Entflammungspunkt von Petroleum.

Von

Dr. G. J. W. Bremer.

Die Abhandlung von C. A. Lobry de Bruyn über den Entflammungspunkt von Petroleum ist schon kritisirt worden (Chem. Ztg. 1896, 358 und 359). Im ersten Artikel von Richard Kissling und noch vollständiger im zweiten Artikel ist schon betont, dass der Laboratoriumversuch von L. de Bruyn mit seiner zebnkugeligen Dephlegmationsröhre „ungeeignet“ ist, etwas auszusagen über die Leistung der Apparate im Grossbetriebe. Auch sagt Kissling, „dass ein gewöhnliches Leuchterdöl (Standard Oil No. 1), dessen Abel-Test man durch Abdestilliren von 6 bis 8 Proc. der leichtesten Bestandtheile auf 40° erhöht, beim Brennen auf den gewöhnlichen Lampen nicht mehr den berechtigten Anforderungen des Publikums Genüge leistet“.

Da ich einige diese Frage betreffende Versuche gemacht habe, so sei es mir gestattet, indem ich die Resultate dieser Versuche hier publicire, diesen Gegenstand nochmals zur Sprache zu bringen.

Die Anregung zu dieser Untersuchung gaben mir eben die von L. de B. auf dem internationalen Feuerwehrcongress zu Amsterdam gemachten Mittheilungen über seine Destillationsversuche. Ich war auch der Meinung und deshalb sprach ich sie dort aus, dass die Abdestillirung der flüchtigsten Bestandtheile des Petroleums die Lichtstärke beim Brennen beeinträchtigen würde, weil dadurch das Öl weniger gut in den Docht aufsteigt. L. de B. dagegen behauptete, dass seine Versuche dieser Meinung widersprechen.

Ich habe darum von zwei verschiedenen Partien das Öl (Standard Oil) in Untersuchung genommen. Beide zeigten sich mit den bekannten Reaktionsmitteln genügend gereinigt.

Das eine Öl, das ich mit dem Buchstaben A anzeigen will, hatte den Entflammungspunkt 22,5° (Abel-Test). Das specifische Gewicht bei 15° war 0,7976. Die Correction pro 1° Wärme 0,00071.

In einem Engler'schen Kolben fractionirt, wurde gefunden:

	Gew.-Proc.
Anfang der Destillation	130°
überdestillirt bis	150°
	175°
	200°
	225°
	250°
	275°
	300°
	310°
	325°
	350°
	5,6
	16,7
	25,9
	35,2
	43,4
	46,5
	63,9
	70,0
	79,1
	90,9