Die organische Elementar-Analyse nach gasvolumetrischen Principien.

Von

Franz Schulze in Rostock.

Da jedes gut eingerichtete chemische Laboratorium jetzt mit den erforderlichen Hilfsmitteln zu genauen eudiometrischen Untersuchungen ausgerüstet ist, so empfehle ich den Fachgenossen ein auf Benutzung dieser Mittel sich gründendes Verfahren der organischen Elementar-Analyse, welches den Vorzug in Anspruch nimmt, dass es bei grosser Schärfe der Resultate die Anwendung sehr kleiner Mengen organischer Substanz gestattet. Im Princip erinnert es an das Gay-Lussac-Thénard'sche Verfahren. Die Verbrennung geschieht in einem luft-leer gemachten zugeschmolzenen Verbrennungsrohr von entsprechender Capacität mittelst einer der zu analysirenden Substanz beigegebenen gewogenen Menge chlorsauren Kali's und durch Einlegen des Rohrs in einen Flintenlauf, welcher einige Zeit im schwächsten Rothglühen erhalten wird. Der Inhalt des nach beendigtem Erhitzen erkalteten Rohrs in eine Messröhre gebracht, zeigt hier ein Volumen, aus welchem sogleich ersichtlich ist, ob die organische Substanz — es sei zunächst einer stickstofffreien Verbindung gedacht — die Zusammensetzung eines Kohlenhydrats hat, oder ob sie sauerstoffreicher oder sauerstoffärmer als ein solches ist: im ersten Falle wird das Volumen des Gases genau gleich demjenigen des aus dem angewandten chlorsauren Kali berechneten Sauerstoffs sein; je nach dem Plus oder Minus gegen jenes Verhältniss berechnet sich, um wie viel Wasserstoff weniger resp. mehr als der Zusammensetzung eines Kohlenhydrats entspricht, darin ist. Ebenso ist leicht zu übersehen, der wie vielste Theil eines Gewichts-procentes der einzelnen Elementarbestandtheile durch einen genau durchgeführten Versuch noch festgestellt werden kann, wenn z. B. bei der

Analyse von 10 Milligrm. eines Stoffes die sichere Abmessung des Gases bis auf $\frac{1}{50}$ CC. garantirt wird. Dass die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Absorption der gebildeten Kohlensäure geschieht, bedarf keiner weiteren Ausführung. Die Bestimmung des Stickstoffs bei Verbindungen oder Gemischen, welche denselben enthalten, geschieht durch Messung des Gasresiduums, nachdem Kohlensäure und Sauerstoff durch Absorption hinweggenommen sind.

Ich werde nun die einzelnen Versuchs-Operationen genauer beschreiben.

1. Das Verbrennungsrohr. Dasselbe hat die Beschaffenheit, das Kaliber und die Wandstärke der gewöhnlichen Verbrennungsrohren. Die ihm zu gebende Capacität bemisst sich innerhalb nicht zu enger Grenzen nach der Menge und nach der vermutheten resp. aus einem Vorversuche erkannten ohngefähren Zusammensetzung des zu analysirenden Körpers. Ist der letztere z. B. Zucker oder ein Stoff von ähnlicher Zusammensetzung, so würden 16 Milligrm. Sauerstoff um die Hälfte mehr als ausreichend zur Verbrennung von 10 Milligrm. Substanz sein; bei Anwendung eines Quantum von chlorsaurem Kali (gegen 41 Milligrm.), welches 16 Milligrm. Sauerstoff gibt, würde das freigewordene Gas bei gewöhnlicher Temperatur und dem Atmosphärendruck den Raum von etwa 12 CC. einnehmen; die Wandungen eines Rohrs von 25 CC. Inhalt würden daher eine verhältnissmässig nur schwache Pressung erfahren, wenn dasselbe zugeschmolzen mit dem angenommenen Gasquantum auf 500° bis 600° erhitzt wird.

2. Die Abwägung und das Einbringen der Materialien. Da das ganze Verfahren darauf berechnet ist, mit kleinen Gewichtsmengen zu arbeiten, so bedarf es vor allen Dingen einer Wage und einer Wägung, welche entsprechend kleine Gewichtstheile mit Sicherheit angibt, also mindestens $\frac{1}{200}$ der zu wägenden Substanz. Die dem Chemiker gewöhnlich zu Gebote stehenden Wagen geben bei geringer Belastung nur noch auf 0,1 Milligrm. einen Ausschlag; diess wäre, wenn die abzuwägende Masse 10 Milligrm. beträgt, nur 1 Proc. derselben und daher nicht ausreichend. Eine feinere Wage stand mir zu meinen bisherigen Versuchen nicht zu Gebote; was mit meiner ausgezeichneten Oertling'schen Wage erreicht wurde, lässt erwarten, dass entsprechend der feineren Abwägung auch die Versuchsergebnisse noch grössere Schärfe bekommen werden, als sie sich in den hier mitzutheilenden Belegzahlen ausspricht. Durch Gustav Karsten in Kiel bin ich auf die in der allgemeinen Encyclopädie der Physik, 16. Lieferung, p. 606, erwähnte auf der Benutzung der Torsionselasticität

beruhende Ritchie'sche Wage *) aufmerksam gemacht worden und habe mich durch Vorversuche an einem improvisirten Exemplare überzeugt, dass dieses Princip bei kleiner Belastung die Möglichkeit der Abwägung sehr geringer Bruchtheile eines Milligramms in Aussicht stellt.

Bei flüchtigen Stoffen, welche analysirt werden sollen, ist Einschliessung in dünnwandige, zu feiner Spitze ausgezogene und dann zuzuschmelzende Glasröhrchen, ähnlich wie es Mitscherlich empfiehlt, nothwendig. Hygroskopische Körper verlangen die Erhaltung des scharf getrockneten Zustandes nur bis nach beendigter Wägung; wo hinreichendes Material zu Gebote steht, mag es auch häufig genügen, sie mit dem Feuchtigkeitsgehalte, den sie an der Luft annehmen, zu wägen und die an einer besonderen grösseren Portion bestimmten Wasserprocente in Rechnung zu bringen; so ist es z. B. bei der unter den Belegversuchen berichteten Analyse der Cellulose geschehen.

Ueber das chlorsaure Kali habe ich bloss zu bemerken, dass eine grössere Portion des möglichst rein dargestellten Salzes, nachdem sie bis zum Schmelzen erhitzt war, als Vorrath für eine grosse Zahl von Analysen dienen kann. Die Menge von Sauerstoff, welche ich bei einer Reihe von Versuchen aus 100 Milligrm. dieses chlorsauren Kali's erhielt, beträgt fast genau so viel, als sich mit zu Grundelegung der neuesten Stas'schen Atomgewichte der betreffenden Elemente und aus der Annahme, dass 1000 CC. Sauerstoffgas von 0° und unter dem Drucke von 1 M. 1,8819 Grm. wiegen, berechnet, nämlich 20,805 CC.

In das an einem Ende zugeschmolzene Rohr wird die abgewogene Substanz und das abgewogene chlorsaure Kali einfach eingeschüttet, so dass an den Wandungen gegen das offene Ende des Rohrs hin nichts haften bleibt. Hierauf wird das Rohr in der Nähe des offenen Endes vor der Gebläselampe ausgezogen und hinter der conischen, zur Anpassung an ein Kautschukrohr bestimmten Spitze soweit eingeeengt, dass für die Evacuierungsoperation ein hinreichender Grad von Festigkeit bleibt und nach beendigter Evacuierung das Rohr an dieser Stelle leicht zugeschmolzen werden kann.

3. Die Evacuierung des Verbrennungsrohrs. Es kann hierzu jede gute Luftpumpe dienen, indem man an dieselbe mittelst eines elastischen Schlauchs, dessen absolute Luftdichtheit durch Erhitzen in Oel hinreichend gesichert ist, das ausgezogene Ende des Rohrs anpasst. Von besonderer Wichtigkeit ist es, den erreichten Grad der

*) Phil. Trans. 1830, p. 402.

Evacuierung genau zu bestimmen. Hierzu darf man sich auf die Angabe des Manometers nicht eher verlassen, als bis man dieselbe besonders geprüft hat. Zu meinen Versuchen stand mir eine im Uebrigen höchst vortreffliche Geissler'sche Quecksilber-Luftpumpe zu Gebote, an welcher das Manometer in seiner ursprünglichen Beschaffenheit absolute Luftleerheit anzeigte, wenn ohne Ansatz eines zu evacuierenden Gefässes einige Male, oder nach Anfügung eines Verbrennungsrohres von der zu den Versuchen erforderlichen Capacität etwa 8 bis 10mal die Evacuierungsoperation vorgenommen war. Als ich aber einen zum Abschmelzen eingerichteten Glaskolben von etwa 250 CC. Inhalt anfügte und bis zu gleichem Stande des Manometers evacuirte, zeigte sich in dem darauf zugeschmolzenen Kolben beim Oeffnen der Spitze unter Quecksilber ein Residuum von Luft. Diess gab Veranlassung zu einer besonderen Versuchsreihe, betreffend das Verhältniss des wirklichen Grades der Evacuierung zu dem scheinbar durch das Manometer angezeigten. Zuvor aber wurde das Manometer abgenommen und einer Procedur unterworfen, welche zum Zweck hatte, den Raum in dem geschlossenen Schenkel möglichst luftleer und das Quecksilber absolut trocken zu machen, auch die Trockenheit des Quecksilbers und des ganzen Manometerraums bis zur Wiederaufsetzung auf die Luftpumpe zu sichern. Das successive mit Aether, Alkohol, wässriger Säure und Wasser ausgewaschene Manometerrohr wurde in einen auf 100° erhitzten, trockne Luft enthaltenden Raum gelegt, bis nach dem Erkalten sich an der inneren Wandfläche keine Spur von Beschlag mehr zeigte; darauf liess man es in einem Schwefelsäure enthaltenden Glaszylinder erkalten und nahm es erst nach einigen Tagen wieder heraus; beim Herausnehmen wurde das offene Ende sofort in einen mit heissem Quecksilber gefüllten Porzellantiegel getaucht, mit diesem zusammen unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und soweit als möglich durch Evacuierung die Luft aus dem Rohre entfernt, worauf beim Wiederzulassen von Luft unter die Glocke der grösste Theil des Rohres sich mit Quecksilber füllte; nachdem durch Umkehrung des Rohrs und durch die übrigen selbstverständlichen Manipulationen das Residuum von Luft, sowie das überschüssige Quecksilber entfernt war, wurde das Manometer wieder auf die Luftpumpe gesetzt und dem späteren Hinzutreten von Feuchtigkeit zu dem Quecksilber im Manometer durch Einbringen von Chlorcalcium in das Glasgefäss vorgebeugt, welches zur Aufnahme des beim Gebrauche der Luftpumpe etwa übergerissenen Quecksilbers eingeschaltet ist. Nach dieser Procedur zeigt sich der Meniscus in dem Vacuum-Schenkel des Manometers bemerklich abgeflacht und bei mög-

lichster Evacuirung eines an die Luftpumpe angesetzten Gefässes von der zu unseren Versuchen in Betracht kommenden Capacität beträgt der Niveau-Unterschied der Quecksilberkuppe in beiden Schenkeln des Manometers constant 1,5 Millim. Um den dieser Anzeige des Manometers entsprechenden Grad der Evacuirung ein für alle Mal festzustellen, wurde bei einer Anzahl von theils kolbenförmigen, theils cylindrischen Glasgefässen von 100 bis 300 CC. Inhalt die Grösse des Luftresiduums in dem nach der Evacuirung zugeschmolzenen Gefäss bestimmt, indem man die zugeschmolzene Spitze unter Quecksilber öffnete und die Luftblase in eine Messröhre überführte. Als Mittel der unter einander nahe übereinstimmenden Versuche ergab sich der in dem evacuirten Gefässe zurückgebliebene Theil der Luft = 0,001715 des ursprünglichen Volumens, wonach also z. B. für ein Rohr von 50 CC. Inhalt ein Residuum von 0,08575 CC. in Rechnung zu bringen sein würde, oder auf je 1000 CC. Luft, welche unter dem mittleren Atmosphärendruck gemessen sind, für den Druck von 1000 Mm. 1,3034 CC.

4. Das Erhitzen des Verbrennungsrohrs. Das vor der Luftpumpe nach dem Evacuiren zugeschmolzene Rohr bedarf zum Zwecke der nöthigen Erhitzung keiner peinlichen Behandlung. Ich habe es stets einfach in ein eisernes Gasleitungsrohr von entsprechendem Caliber gelegt und dieses durch Bunsen'sche Gasbrenner etwa 20 Minuten lang auf der Temperatur schwächster Glühhitze erhalten. Bei bisher mindestens hundertmaliger Wiederholung des Versuchs ist mir nicht ein einziges Mal ein Rohr durch Aufblasen verdorben oder die Erhitzung unzulänglich für vollkommene Verbrennung der organischen Substanz geblieben. Meistens sind zwei Verbrennungsröhren gleichzeitig in demselben eisernen Rohre erhitzt worden. Nimmt man letzteres nach beendigtem Erhitzen von den Gasbrennern ab, so kann man durch Aufgiessen von Wasser die Abkühlung beschleunigen, so dass vom Anzünden der Flammen bis zum Herausnehmen des Glasrohres nicht mehr als etwas über eine halbe Stunde Zeit erforderlich ist.

5. Ueberführung der Luft aus dem Verbrennungsröhre in die Messröhre. Zur Vermittelung dieser Procedur bediene ich mich einer länglichen tubulirten Glasglocke von etwa 3 Cm. Durchmesser, in deren Tubulus ein feiner Stahlhahn eingekittet ist; letzterer mündet nach aussen in eine senkrecht-aufwärts gerichtete 3 Mm. lange Röhre von 1 Mm. Caliber. Das Verbrennungsrohr war nicht bloss an dem mit der Luftpumpe verbundenen, sondern auch an dem anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen; nachdem diese unter Quecksilber abgebrochen, senkt man das Rohr in das einen Kropfcylin-

der füllende Quecksilber, bringt darauf in den Kropfcylinder die mit Quecksilber gefüllte Glasglocke, so dass die obere noch geschlossene Spitze des Verbrennungsrohrs innerhalb der Glockenmündung kommt und nun durch Abbrechen derselben das darin befindliche Gas sich in die Glocke entleert; aus der bis unter das Quecksilberniveau getauchten Glocke lässt sich nun das Gas sehr leicht in das darüber gestürzte Messrohr durch vorsichtiges Oeffnen des Stahlhahns ohne den mindesten Verlust übertragen.

6. Das Messen des Gases vor und nach geschehener Absorption der Kohlensäure. Hierüber ist nichts Besonderes zu sagen, da die bekannten Regeln dabei in Anwendung kommen; nur in Bezug auf die Niveauablesung will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich den Quecksilberbehälter, in welchem die Messröhre steht, bis zum Rande fülle und über das Quecksilberniveau hinweg mittelst einer Brücke'schen Lupe den diesem Niveau entsprechenden Millimetertheilstrich auf der Messröhre ablese und zur Ablesung der Meniscuskuppe des Quecksilbers in der Messröhre ein horizontal gestelltes Fernrohr gebrauche. Bei den meisten Versuchen habe ich das Gas trocken gemessen. Die Absorption der Kohlensäure geschah durch eine an einen Draht geschmolzene Kalihydrat-Kugel, welche vor dem Einführen in das Messrohr sich einige Zeit in kohlensäurefreier feuchter Luft befunden hatte; nach ihrer Entfernung aus dem Gase wurde das Gas durch eine Kugel frisch geschmolzenen Chlorcalciums erst wieder vollständig getrocknet.

7. Bestimmung des Stickstoffs. Die Schwierigkeit zur leichten und schnellen Lösung dieser Aufgabe liegt in der Entfernung des Sauerstoffs und darin, dass bei der Untersuchung stickstoffarmen Versuchsmaterials und bei Anwendung kleiner Mengen desselben das resultirende Volumen des Stickstoffgases zu klein wird, um nicht Bedenken wegen der auf Zehntel-Procente des Stickstoffgehaltes beanspruchten Schärfe des Resultats, gegenüber einigen bisher noch nicht genügend erörterten Fehlerquellen, zu gestatten. Ich bitte daher, das auf die Stickstoff-Bestimmung Bezügliche nur als eine vorläufige Anregung zu weiteren Versuchen anzusehen. Von stickstoffreichem Material erhielt ich sehr befriedigende Zahlen, indem ich die Verbrennung auf die oben beschriebene Weise ausführte, darauf in das Verbrennungsrohr, nachdem die eine Spitze unter Quecksilber geöffnet war, ein Stückchen Phosphor einführte, das Rohr an der Stelle, wo der Phosphor über dem Quecksilber lag, durch eine genäherte Gasflamme erhitze, bis der Phosphor sich entzündete und hinreichend viel Dampf in dem ganzen Luft-

raum des Rohrs sich verbreitete, um bei der obwaltenden höheren Temperatur allen Sauerstoff schnell zu verzehren; das nach dem Erkalten des Rohrs in die Glasglocke übergeführte Gas wurde hier mit Kalilauge geschüttelt, darauf das Gas in eine enge, die Untersuchung von Hundertsteln eines CC. gestattende Messröhre gebracht und über Wasser gemessen.

8. Bestimmung des Chlors. Es wurde bisher nur ein einziger Versuch, nämlich mit Aethylenchlorür, angestellt und daraus Hoffnung geschöpft, dass das Princip sich brauchbar erweisen werde. Die Verbrennung geschah nicht mit chlorsaurem Kali, sondern mit Quecksilberoxyd, wobei das vorhandene Chlor nach beendigter Verbrennung als Quecksilberchlorür auftrat; aus diesem lässt sich das Chlor durch Behandeln mit Kalilösung, unter Beigabe von Aluminiumpulver, oder von Zinkpulver nebst etwas Eisen, in Lösung bringen und aus dieser, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert ist, durch Silberlösung fällen. In gleicher Weise kann zur Bestimmung von Brom und Jod verfahren werden.

Ich erinnere noch daran, dass auch nach anderen Seiten hin von der Messung der in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasrohre bei höherer Temperatur gebildeten Gase oder von der weiteren Prüfung der anderweitigen unter solchen Umständen resultirenden Producte chemischer Umsetzung zu genauen quantitativen Bestimmungen wird Gebrauch gemacht werden können. Schon das chlorsaure Kali, wenn dasselbe zu Versuchen über Atomgewichts-Bestimmungen dienen soll, kann als Beispiel dienen, da auf solche Weise am sichersten und bequemsten die Menge des Sauerstoffs, ebenso auch durch Fällung oder Titrirung diejenige des Chlors sich ermitteln lässt, ferner würde hier nach eine Chlorkalkanalyse zu beschaffen sein, wobei es sich neben der unterchlorigen Säure zugleich um die etwa schon gebildete Chlorsäure handelt. Sehr genau zutreffende Zahlen erhielt ich bei der Untersuchung von Salpeterproben, indem der abgewogenen Menge des zu prüfenden Salpeters überschüssiger Schwefel beigegeben war; das nach dem Glühen in dem Rohr befindliche Gasgemisch wurde in der Uebertragungsglocke zuerst mit Kalilauge geschüttelt und dann das rückständige Stickstoffgas gemessen. Solcher Salpeterproben lässt sich bei einiger Uebung an einem Tage leicht eine grössere Zahl beschaffen.

Beleg-Beispiele einiger nach dem beschriebenen Verfahren ausgeführten Analysen.

a) Chlorsaures Kali. 68,2 Milligrm. chlorsaures Kali gaben 24,036 CC. Gas, Barometerstand = 764,2 Mm., Niveau

im Messrohre 132,7 Mm., Temperatur = $18^{\circ},4$; hieraus berechnet sich das Sauerstoffvolumen für 0° und 1000 Mm. zu 14,244 oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 43,4 CC. fassenden Rohre zu 14,188 statt der normalen 14,189.

- b) Cellulose. 52,5 Milligramm. chloresaurer Kali mit 12,1 Milligramm. Cellulose (schwedisches Filtrirpapier bei 110° getrocknet) gaben 24,036 CC. Gas; Bar. = 750,1 Mm., Niv. 187 Mm., Temp. $18^{\circ},6$; hieraus berechnen sich für 0° und 1000 Mm. 10,9012 CC. oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 30,5 CC. fassenden Rohre zu 10,8712, während für 52,5 Milligramm. chloresaurer Kali sich 10,922 CC. Sauerstoff berechnen, welchem Volum das erhaltene Gasquantum so nahe steht, dass die verbrannte Substanz als ein Kohlenhydrat gelten kann. Nach der Absorption der Kohlensäure blieben in dem Messrohre bei 759,7 Bar., $19^{\circ},2$ Temp. und 319,4 Niveauhöhe 7,99 CC. = 3,287 CC. von 0° und 1000 Mm.; diese von 10,9012 abgezogen gaben 7,6142 CC. Kohlensäure von 0° und 1000 Mm. = 19,813 Milligramm. *), woraus sich 5,4035 Milligramm. Kohlenstoff berechnen, d. i. 44,653 Proc.
- c) Mannit. 101 Milligramm. chloresaurer Kali mit 13,4 Milligramm. Mannit gaben bei 764,02 Bar., 62,3 Niv. und $15^{\circ},6$ Temp. 30,854 CC. Gas. Hieraus berechnen sich 20,273 CC. bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 54 CC. fassenden Rohre: 20,1993 CC. 101 Milligramm. chloresaurer Kali für sich allein hätten 21,013 CC. gegeben, es sind also 0,8137 CC. weniger erhalten, als wenn die verbrannte Substanz ein Kohlenhydrat wäre; rechnen wir diese Differenz als Sauerstoff, welcher durch ein Plus von Wasserstoff verzehrt ist, so entspricht sie dem doppelten Volumen, also 1,6274 CC. Wasserstoffgas von 0° und 1000 Mm., diese Wasserstoffmenge wiegt 0,1918 Milligramm. = 1,431 Proc. des verbrannten Mannits. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das restirende Gasvolumen 22,257 CC. bei 765,38 Mm. Bar., $15^{\circ},6$ Temp. und 152,3 Niv. = 12,908 CC. von 0° und 1000 Mm., die Kohlensäuremenge war daher = 7,365 CC., diese wiegen 19,165 Milligramm., entsprechend 5,227 Milligramm. Kohlenstoff, d. i. 39,007 Proc. des verbrannten Mannits. Die

*) Das Gewicht von 1000 CC. Kohlensäure ist zu 2,60213 Grm. angenommen.

Analyse hat also ergeben: 39,007 Kohlenstoff, 59,562 Wasser und 1,431 Wasserstoff, oder: 52,947 Sauerstoff und 8,049 Wasserstoff, statt 39,56 Kohlenstoff, 7,692 Wasserstoff und 52,747 Sauerstoff.

72 Milligramm. chlorsaures Kali mit 10,2 Milligramm. Mannit gaben bei 760,2 Mm. Bar. 129,5 Niv. und 15° Temp. 24,35 CC.; hieraus berechnen sich 14,558 CC. von 0° und 1000 Mm. oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 45 CC. fassenden Rohre: 14,5 CC.; aus 72 Milligramm. chlorsaurem Kali berechnen sich 14,979 CC. Sauerstoffgas; es sind also 0,479 CC. weniger Gas erhalten, als wenn die Substanz ein Kohlenhydrat wäre; diess entspricht 0,958 CC. Wasserstoffgas = 0,1076 Milligramm. = 1,055 Proc. des verbrannten Mannits. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das restirende Gasvolumen 17,048 CC. bei 759,8 Mm. Bar. 206,9 Niv. und 15° Temp. = 8,993 CC. von 0° und 1000 Mm., die Kohlensäuremenge war daher = 5,625 CC., diese wiegen 14,637 Milligramm., entsprechend 3,992 Milligramm. Kohlenstoff = 39,137 Proc. des verbrannten Mannits. Die Analyse hat also ergeben: 39,137 Kohlenstoff, 59,808 Wasser und 1,055 Wasserstoff oder 53,193 Sauerstoff und 7,7 Wasserstoff.

- d) Cholesterin. 60 Milligramm. chlorsaures Kali mit 5,5 Milligramm. Cholesterin (geschmolzen) gaben bei 764,9 Mm. Bar., 196,3 Niv. und 15°,2 Temp. 18,076 CC. = 9,732 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 59 CC. fassenden Verbrennungsrohr: 9,6653 CC.; die 60 Milligramm. chlorsaures Kali für sich allein entsprechen 12,483 CC. Sauerstoffgas von 0° und 1000 Mm.; die Differenz = 2,8177 CC. entspricht 5,6354 CC. Wasserstoffgas = 0,6644 Milligramm. = 12,08 Proc. des verbrannten Cholesterins. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das Gasvolumen 7,331 CC. bei 767,1 Mm. Bar., 308 Niv. und 17°,4 Temp. = 3,3656 CC. von 0° und 1000 Mm.; die Kohlensäuremenge betrug daher 6,3664 CC. = 16,566 Milligramm., entsprechend 4,518 Kohlenstoff = 82,145 Proc. der verbrannten Substanz. Die Analyse hat also ergeben: 82,145 Proc. Kohlenstoff, 12,08 Wasserstoff und 5,775 Wasser, oder: 12,722 Wasserstoff und 5,133 Sauerstoff, während nach der Formel $C_{22}H_{44}O$ sich die procentische Zusammensetzung 83,871 Kohlenstoff, 11,828 Wasserstoff und 4,301 berechnet. Ich lasse

dahin gestellt, ob die Abweichung der gefundenen Zahlen von den richtigen auf Versuchsfehlern oder auf unvollkommener Reinheit des Materials beruht. Sie zeigen jedenfalls vorläufig, dass selbst ein so kleines Quantum Substanz noch wenigstens so annähernd richtig analysirt werden kann.

- e) Caffeïn (destillirt und geschmolzen). Es ist bei den hierauf bezüglichen Versuchen nur der Stickstoff bestimmt und das oben beschriebene Verfahren eingehalten worden. Die überraschend genau zutreffenden Resultate gestatten die Annahme, dass bei der Verbrennung entweder kein Stickstoffoxyd gebildet oder dass es nachher durch die Wirkung des brennenden Phosphors wieder zersetzt war. Ich wiederhole jedoch: man wolle das auf die Bestimmung des Stickstoffes Bezügliche noch nicht als definitiv zu empfehlendes, sondern vorläufig nur weiter zu prüfendes Verfahren ansehen! Zu solchem Bedenken bin ich namentlich durch mehrmals wiederholte Analyse von zweifach weinsteinsaurem Ammoniak geführt, dessen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt etwas zu klein gefunden wurde, so dass ich zuerst glaubte, das Salz enthalte 1 Molekül Krystallwasser; die weitere Untersuchung desselben widerlegte aber diese Vermuthung, auch zeigte sich die Krystallform mit derjenigen des zweifach weinsteinsauren Kali's übereinstimmend.

64,6 Milligrm. chloresures Kali dienten zur Verbrennung von 10,8 Milligrm. Caffeïn; das Volumen des resultirenden Stickstoffgases betrug bei 764,2 Mm. Bar., 351,8 Niv. und 15°,6 Temp. 4,945 CC. = 1,9297 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums in dem 47 CC. fassenden Rohre = 1,8813 = 3,1103 Milligrm. = 28,71 Proc., statt 28,815.

64 Milligrm. chloresures Kali mit 10,9 Milligrm. Caffeïn gaben bei 765,5 Mm. Bar. 357 Niv. und 14°,8 Temp. 5,151 CC. trocknes Stickstoffgas = 1,9013 CC., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums in dem 56 CC. fassenden Rohre = 1,8464 CC. und 3,0528 Milligrm. = 28 Proc.

10,9 Milligrm. Caffeïn mit 350 Milligrm. Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 2,72 CC. Stickstoff, dasselbe über Wasser gemessen bei 15° und 758 Mm. Bar. = 1,9217 CC., trocken bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffes von dem Luftresiduum in dem Rohre = 1,8807 = 3,108 Milligrm. = 28,51 Proc.

9,7 Milligrm. Caffein mit 350 Milligrm. Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 2,475 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 17° und 757 Mm. Bar. = 1,73 CC. trocken bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffes von dem Luftresiduum in dem Rohre = 1,69 CC. in 2,794 Milligrm. = 28,8 Proc.

- f) Guano. 40 Milligrm. einer Probe Peru-Guano-Superphosphat, worin mittelst Natronkalks 9,508 Proc. Stickstoff gefunden waren, wurden unter Beigabe von etwas Aetzkalkpulver mit 70 Milligrm. chlorsaurem Kali verbrannt; es resultirten (über Quecksilber trocken gemessen) 5,862 CC. Stickstoffgas bei 759,3 Mm. Bar., 322 Niv. und 16°,8 Temp. = 2,415 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums im Rohre = 2,374 CC. = 3,923 Milligrm. = 9,75 Proc.
- g) Aethylenchlorür. 47,5 Milligrm. Aethylenchlorür mit 1,5 Grm. Quecksilberoxyd verbrannt gaben 0,134 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0334 Chlor statt der normalen 0,0339.
- h) Chlorkalk. 540 Milligrm. eines guten Chlorkalks gaben 28,142 CC. Sauerstoffgas, dasselbe feucht über Quecksilber gemessen bei 746,5 Mm. Bar., 16°,6 Temp. und 88 Mm. Niv., = 18,136 CC. trocken von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums im Rohre = 18,08 CC. = 34,024 Milligrm., äquivalent 150,8 Milligrm. Chlor, also der Gehalt an wirksamem Chlor: 27,9 Proc.

Ueber eine hydrostatische Prüfungsmethode des Bienenwachses auf Paraffin.

Von

Rudolf Wagner.

Die seit dem Aufblühen der Paraffinindustrie häufig vorkommende Verfälschung des Bienenwachses mit Paraffin hat in den letzten Jahren von Seiten verschiedener Chemiker zu Untersuchungen über die Ermittlung einer derartigen Verfälschung Veranlassung gegeben, so hat