

stimmung der den einzelnen hellen Linien entsprechenden Skalenablesungen nicht zu erwarten. Aus diesem Grunde haben wir es auch unterlassen, unsern Spectrenzeichnungen die Skale beizufügen, welche die Lage dieser Linien für unsern Apparat ergiebt. Ihren vollen Nutzen können aber Zeichnungen der Spectren dem Chemiker nur leisten, wenn sie mit einer Skale versehen sind, die der Skale des Apparates, den er gebraucht, entspricht. Solche Zeichnungen kann indessen ein Jeder mit Leichtigkeit für seinen Apparat in der Weise verfertigen, in der Taf. I. Fig. 2 beispielsweise das Strontiumspectrum für unsern Apparat dargestellt ist. Diese Zeichnungen würden ihre Bedeutung verlieren, wenn an der Stellung des Prisma's oder der Skale etwas geändert würde. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, dem Apparate eine Einstellung zu geben, die leicht wiedergefunden werden kann, wenn sie durch einen Zufall gestört sein sollte. Wir haben daher unser Prisma so gestellt, dass die Ablenkung der Strahlen der Natriumlinie ein Minimum ist, und dann die Skale so gerichtet, dass dem linken Rande der Natriumlinie die Ableseung 50 entspricht.

### Abänderung des Apparates, um die Kohlensäure bei Elementaranalysen aufzufangen.

Von

**G. J. Mulder.**

Vor zwei Jahren (Scheik. Verhandelingen en Onderzoekingen 1859, Deel II. Onderz. bl. 212) veröffentlichte ich eine Methode, die Kohlensäure bei Elementaranalysen aufzufangen, deren Anwendung mich ausserordentlich befriedigt. Seit dieser Zeit ist diese Methode im hiesigen Laboratorium allein gebräuchlich und habe ich also Gelegenheit gehabt, sie von manchen Seiten zu betrachten und zu beurtheilen und mit anderen bereits bekannten zu vergleichen.

Ich bin versichert, dass Jeder, welcher meine Methode einmal gut angewandt hat, sie nie wieder verlassen wird, es sei denn, dass eine noch bessere an ihre Stelle trete. Ich will desshalb in Kürze mittheilen, wie dieselbe anzuwenden ist.

Der wohl bekannte Liebig'sche Kali-Apparat, welcher der organischen Chemie solche trefflichen Dienste geleistet, hat auch seine Nachteile. Er enthält nämlich eine Flüssigkeit, und da er eine Flüssigkeit enthält, muss man den Gasstrom träge hindurch gehen lassen. Geht

die Durchführung während der ganzen Zeit der Analyse nur einen Augenblick zu schnell, so hat die Kohlensäure nicht Zeit gehabt, von der Kali-Lauge aufgenommen zu werden, und das Resultat ist ungünstig. Desshalb ist derjenige, welcher den Kali-Apparat gebraucht, gezwungen, auf den Gasstrom sehr aufmerksam zu sein, welche Aufmerksamkeit — wenn sie nicht nöthig ist — auf etwas Anderes gerichtet werden kann.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger Stoffe wird die erwähnte Schwierigkeit grösser. Um keine Kohlensäure zu verlieren, muss man den Gasstrom sehr träge gehen lassen, und hat er ein wenig zu schnell Statt gefunden, so ist gewiss das Resultat ungünstig.

Ausserdem verdampft bei stickstoffhaltigen Stoffen, welche zerlegt werden, Wasser von der Kali-Lauge, und muss desshalb zur Aufnahme des abdampfenden Wassers eine abgewogene Röhre mit festem Kali angewandt werden.

Bei flüchtigen organischen Stoffen stösst man denn auch, eben weil im Kali-Apparat eine Flüssigkeit vorhanden ist, auf manche Schwierigkeiten.

Diejenigen, welche am Ende der Verbrennung Sauerstoff anwenden, um entweder die Verbrennungs-Röhre ihres Inhaltes zu entledigen ( $\text{CO}^2$  und  $\text{HO}$ ), oder um zugleich noch unverbrannte Theile zu verbrennen, haben oft grosse Schwierigkeit mit der im Kali-Apparat befindlichen Flüssigkeit. Die zugeführte Quantität Sauerstoff kann im Augenblick, wenn der Sauerstoff anfängt die Verbrennungs-Röhre zu verlassen, zu gross sein, und die Kali-Lauge kann zuweilen so sehr in Bewegung kommen, dass einige Theile verloren gehen, wodurch die ganze Operation misslingt.

Ist entweder der Gasstrom während der Analyse nicht stark genug, oder ist die Analyse geendet, und tritt der Sauerstoff, wenn man diesen durch die Verbrennungs-Röhre gehen lässt, nicht schnell genug ein, so steigt die Flüssigkeit im Kali-Apparat zurück, man muss ihn versetzen, und es gelingt höchst selten, demselben wieder eine gute Stellung zu geben.

Kurz: eine Auflösung von Kali hat Nachteile; der Kali-Apparat von Liebig ist ausgezeichnet, wenn man eine Flüssigkeit gebraucht, um die Kohlensäure zu absorbiren; wer aber sagt uns, dass eine Flüssigkeit hier nothwendig ist?

Die Flüssigkeit leistet hier einen Dienst, welcher wichtig ist. Man kann nämlich durch die Bewegung dieser Flüssigkeit den Gang der Operation kennen lernen; einen Dienst, welchen man nicht entbehren kann. Aber eben so wahr dies ist, eben so unrichtig ist es, dazu eine Kali-Lauge anzuwenden, welche zugleich alle Kohlensäure aufnehmen soll.

Darin liegt der Fehler beim Gebrauche des Kali-Apparates von Liebig: er soll zur Nachweisung des Ganges der Analyse dienen, und er ist zugleich das einzige Mittel, die Kohlensäure aufzufangen.

Man trenne diese zwei Dienste, man nehme eine indifferente Flüssigkeit, wenigstens eine Flüssigkeit, welche keine Kohlensäure aufnimmt, und lasse diese durch den Gasstrom in Bewegung kommen, so dass man den Gang der Analyse sehen kann, und lasse die Kohlensäure nicht durch eine Flüssigkeit, sondern durch einen festen Körper absorbiren; so sind alle genannten Schwierigkeiten gehoben, und man hat die ganze Operation sehr vereinfacht.

Nach diesen Gründen ist nun folgende Methode eingerichtet, um eine Elementaranalyse ohne Kali-Apparat zu machen.

Mit der Verbrennungsröhre ist a eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre verbunden; an diese ist b eine kleine U-förmige Röhre mit kleinen Stückchen Glas und 6—10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure befestigt, und an diese c eine U-förmige Röhre, von der  $\frac{7}{8}$  Theile mit Natronkalk gefüllt sind, der andere achte Theil aber mit Chlorcalcium. Endlich kommt ein Röhrchen mit Stückchen Kali gefüllt d; dasselbe ist nicht gewogen und dient nur dazu den Einfluss der Luft abzuschliessen.

Die Röhre mit Chlorcalcium a und das U-förmige Röhrchen mit Schwefelsäure b werden zusammen gewogen; man hat also nicht mehr Wägungen als bei der gewöhnlichen Methode vorzunehmen, und mit guten Kautschuk-Röhrchen befestigt man alles zusammen, ohne dass Bindfaden nöthig wäre; wer sich jedoch dessen bedienen will, kann es thun. Inzwischen giebt es hier im ganzen Apparat keinen Druck des Gases, und ein Binden ist darum weniger nöthig.

Die Gründe, worauf diese Methode beruht, sind: alles Wasser wird vom Chlorcalcium aufgenommen; das kleine Röhrchen mit concentrirter Schwefelsäure dient dazu, den Gang der Operation kennen zu lernen; die Kohlensäure wird vom Natronkalk aufgenommen; damit aber von diesem kein Wasser verdampfe, wird der letzte  $\frac{1}{8}$  Theil dieser Röhre mit Chlorcalcium gefüllt.

Das Röhrchen mit Schwefelsäure nehme man klein, und es ist hinreichende Schwefelsäure darin enthalten, wenn der untere Theil der U-förmigen Röhre so weit gefüllt ist, dass man den Gasstrom sehen kann. Bei gutem Verfahren nimmt das Gewicht dieses Röhrchens nicht mehr als 1. mgr. zu, meistens ist die Zunahme unwägbar. — Die Schwefelsäure enthält in diesem Röhrchen kleine Stückchen Glas, und hat man einmal dieses Röhrchen fertig, so kann man es unzählige Male gebrauchen, wenn man es nach jedesmaligem Gebrauche mit Kautschukklappen schliesst.

Weil die concentrirte Schwefelsäure beim Durchführen von Gas schäumt, ist es gut, auf die Stückchen Glas Asbestpfropfen zu thun.

Anstatt der Schwefelsäure würde man in dieses Röhrchen auch wohl eine andere Flüssigkeit thun können, doch ist concentrirte Schwefelsäure vorzuziehen, denn man erreicht damit einen besonderen Zweck, der beim Gebrauche des Kali-Apparates verloren geht; wenn nämlich der Gasstrom einen Augenblick zu schnell gegangen ist, wird die Schwefelsäure gefärbt. Kohlenwasserstoffe, welche entweichen, machen sie braun, und dies ist hier ein neuer Dienst der Schwefelsäure, auf den ich später noch zurückkommen werde. Hier theile ich bloss mit, dass die Schwefelsäure nach Beendigung der Operation vollkommen farblos sein muss, andernfalls kann man sicher sein, dass das Verfahren nicht normal gewesen ist.

Ich komme nun zu der U-förmigen Röhre c, welche die Kohlensäure aufnehmen soll: alles Wasser ist in die Chlorcalciumröhre aufgenommen; den Gang der Operation regelt man durch die Bewegung, welche die Schwefelsäure im U-förmigen Röhrchen b hat. Wenn nun Natronkalk die Kohlensäure vollkommen aufnehmen kann, ist dieser anzuwenden und kann man den Kali-Apparat entbehren.

Es ist in der That befremdend, dass wir schon so viele Jahre Natronkalk zu diesem Endzwecke angewandt, und doch bei Elementaranalysen davon keinen Gebrauch gemacht haben, und dies zeigt deutlich, wie conservativ wir in der Wissenschaft sind.

Man nehme eine U-förmige Röhre, zu  $\frac{7}{8}$  Theilen mit 20 Gramm Natronkalk gefüllt, thue 3 Gramm Chlorcalcium in den letzten  $\frac{1}{8}$  Theil der Röhre, und leite dadurch einen Strom trockener Kohlensäure, 10 mal schneller als je bei einer Elementaranalyse geschieht, und man wird keine Spur Kohlensäure aus der Röhre entweichen sehen.

Diese wohl bekannte Sache giebt uns Sicherheit genug, dass die Kohlensäure bei Elementaranalysen durch eine Röhre, auf diese Weise eingerichtet, aufgefangen werden kann. Der Natronkalk und das Chlorcalcium müssen grob körnigt sein, und man vernachlässige nie, Chlorcalcium in derselben Röhre anzuwenden; denn der Natronkalk wird durch die Condensation der Kohlensäure warm, und das Wasser, welches vom Natronkalk verdampfen würde, muss desshalb in derselben Röhre zurückgehalten werden.

Diese U-förmige Röhre wird übrigens, wie alle anderen, mit Korken, und zwar mit Lack überdeckten, geschlossen und mit gläsernen Verbindungsröhrchen auf gewöhnliche Weise versehen.

Wie viel Natronkalk wird man für jede Analyse zu verwenden haben? Diese Frage ist von derselben Bedeutung als: wie viel Kali-Lauge hat man in den Kali-Apparat zu thun?

Im hiesigen Laboratorium gebraucht man dünne U-förmige Röhren, welche mit dem Inhalte an Natronkalk und Chlorcalcium ungefähr 40 Gramm wiegen. Eine solche Röhre wird das erste Mal allein gebraucht; das zweite Mal gebraucht man wieder dieselbe Röhre, legt aber aus Vorsicht eine zweite Röhre an, eingerichtet wie die erste, welche dann besonders gewogen wird. Selten hat die zweite Röhre an Gewicht gewonnen, und man kann dann die erste Röhre ein drittes Mal gebrauchen; hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite und gebraucht die zweite nun allein, und so weiter.

In Kürze: man gebrauche die U-förmigen Röhrchen mit Natronkalk und Chlorcalcium so lange, bis sie keine Kohlensäure mehr aufnehmen, aber man sei dann vorsichtig und lege eine zweite Röhre an. Jedesmal nach dem Gebrauche schliesse man die Röhren mit Kautschukkappen, und eine folgende Wägung ist desshalb schnell gethan, weil man das Gewicht der Röhre der letzt-vorhergehenden Operation kennt.

Hierdurch wird bei einer vollkommenen Genauigkeit eine Schnelligkeit in der Arbeit erzielt, welche viel werth ist. Inzwischen kann man, wenn man will, jedesmal eine neue Quantität Natronkalk und Chlorcalcium anwenden und nur eine Röhre gebrauchen; dies ist eines Jeden Belieben überlassen. Und will man, um die Wage nicht zu viel zu belasten, das Minimum von Natronkalk anwenden, so nehme man bei gutem Natronkalk nicht weniger als 20 Gramm und dann aus Vorsicht 3 Gramm Chlorcalcium <sup>1)</sup>).

Wenn man nach der Verbrennung einen Strom Sauerstoff entwickelt, ist es hier, wie beim Gebrauche des Kali-Apparates, nöthig, vor der Operation durch alle Röhren a, b, c einen Strom trocknen Sauerstoffes zu leiten; der Sauerstoff wiegt mehr als die Luft, und ehe man die Röhren zu wägen anfängt, muss man desshalb in jedem Theil des Apparates eben

---

<sup>1)</sup> Rechnet man, dass man bei einer Elementaranalyse 0,5 Gramm Kohlensäure bekommt,  $\text{aeq.} = 22$ , so würde ungefähr 1 Gramm  $\text{NaO}$ ,  $\text{HO}$  im Stande sein dieselbe aufzunehmen;  $\text{aeq. NaO, HO} = 31 + 9 = 40$ . Und von Kalkhydrat  $\text{CaO, HO}$ ,  $\text{aeq.} = 28 + 9 = 37$ , würde beinahe 1 Gramm diese Kohlensäure absorbiren.

Desshalb würde ungefähr 1 Gramm Natronkalk, aus gleichen Theilen  $\text{NaO}$ ,  $\text{HO}$  und  $\text{CaO}$ ,  $\text{HO}$  bestehend, alle Kohlensäure einer Elementaranalyse absorbiren, wenn er in der U-förmigen Röhre vorhanden wäre. Nie aber ist der Natronkalk rein, oder so zusammengesetzt wie im Beispiele angenommen ist, und zur Kohlensäure-Absorbirung ist Zeit nöthig. Man nehme desshalb wenigstens 20 mal mehr, als nach der gegebenen Berechnung nöthig ist, und man kann dann sicher sein, bei gutem Natronkalk keine Kohlensäure zu verlieren.

so viel Sauerstoffgas haben, als nach Beendigung der Operation. Mit Kautschukröhrchen, welche klemmen, und beim Gebrauche von kegelförmig endenden gläsernen Verbindungsröhrchen ist dies nicht beschwerlich: ein Gasbehälter mit Sauerstoff findet sich in jedem Laboratorium.

Im hiesigen Laboratorium wird bei jeder Analyse hinten in die Verbrennungsröhre eine Mischung von geschmolzenem chlorsaurem Kali und Kupferoxyd gethan. In Folge der Beseitigung des Kali-Apparates und durch den Gebrauch des Natronkalks bietet sich nun nie irgend welche Schwierigkeit. Wenn auch der Sauerstoff nach der Verbrennung plötzlich fortgetrieben wird, findet nicht die geringste Störung in der Operation statt, und nie Verlust an Kohlensäure. Die Operation ist geendet, wenn sich ein an das Ende des Apparates gebrachtes glimmendes Hölzchen entflammt.

Da man nun keine Schwierigkeit von zu schnellem Gasstrom hat, kann man die Zeit der Verbrennung der organischen Stoffe sehr verkürzen, und eine halbe Stunde reicht für jede Verbrennung hin. Wenn man aber die Zeit zu verkürzen wünscht, muss man die Quantität Kupferoxyd, welche in der Verbrennungsröhre vor der Mischung von Kupferoxyd und organischem Stoffe liegt, vergrössern.

Je grösser die Quantität ist, desto schneller kann man verbrennen. Es ist gerade dies, was ich hier oben meinte, als ich von dem Gefährbwerden der Schwefelsäure sprach. Weniger als eine Schicht von 2 Decimeter Kupferoxyd vor der Mischung gebrauchte man nie, und woran ich nachdrücklich erinnern muss: man klopfe nie einen Kanal in die gefüllte Verbindungsrohre; der Kanal verursacht die Entwicklung von Kohlenwasserstoffen, welche die Schwefelsäure braun färben. Man schliesse das Ganze in der Verbrennungsröhre mit einem Pfropfen von Asbest oder Kupferdrehspänen, damit das Kupferoxyd nicht durch die Gase während der Verbrennung fortgetrieben werde.

Auf diese Weise, und beim Gebrauche eines Gasofens ist die ganze Operation so einfach, dass man — wenn man einmal das Ganze gestellt hat — den weiteren Verlauf einem gewöhnlichen Arbeiter überlassen könnte. Gesetzt, man habe 15 Gaskrahn am Ofen, und man sagte nun dem Arbeiter — nachdem man den ersten Krahn geöffnet und das Gas entzündet hat — dass er alle 3 Minuten einen folgenden Krahn öffne, so kann man  $\frac{3}{4}$  Stunden andere Arbeit verrichten und findet nach  $\frac{3}{4}$  Stunden seine Elementaranalyse beendet.

Der hiesige seit Jahren gebrauchte Gasofen ist eine kupferne Gasröhre mit einer Reihe von Krahnen darauf. Ueber den Krahnen befindet sich ein Drahtnetz, wodurch das Leuchtgas mit atmosphärischer Luft

vermischt strömt. Ein wenig darüber hat man eine Rinne von Eisenblech, worauf die Verbrennungsröhre liegt, und die ganze Röhre ist in gewisser Entfernung von oben mit einem halben hohlen Cylinder von dünnem Eisenblech umgeben, welcher als Reverberium dient und in dessen oberem Theil ein Schlitz ist, um die Producte der Gasflamme durchzulassen. Ich habe diesen Ofen im Jahre 1859 an der oben erwähnten Stelle S. 289 beschrieben; er ist zu Elementaranalysen vollkommen geeignet.

Mehr als 15 Krahne sind nicht nöthig. Um nun aber nicht alle Wärme des Gases auf einmal zu haben, welche sich jedesmal entwickelt, wenn man einen folgenden Krahn öffnet, legt man eine Platte Kupferblech auf das Drahtnetz, und schiebt diese Platte während der ganzen Verbrennung jede halbe Minute nach hinten fort. Gesetzt, dass 15 Krahne in  $\frac{3}{4}$  Stunden geöffnet werden sollen, also alle 3 Minuten ein Krahn, und dass man jede halbe Minute die kupferne Platte, welche über das Drahtnetz hingeschoben wird, ein wenig versetzt, so ist es für die Verbrennungsröhre gerade so, als ob man die Hitze allmählich aus  $15 \times 6 = 90$  Krahnen zuführt.

Ist der Gasstrom etwas zu schnell, so schiebe man diese Platte nicht vor, schiebe vielmehr dieselbe ein wenig zurück.

Die Farbe, welche die Verbrennungsröhre in diesem Gasofen hat, ist hell kirschroth; eine Temperatur, vollkommen geschickt um alle organischen Stoffe gut zu verbrennen, falls man nur zuletzt Sauerstoff durchführt, welcher beim Gebrauche einer U-förmigen Röhre mit Natronkalk am besten aus geschmolzenem chlorsaurem Kali, mit Kupferoxyd gemischt, erhalten wird.

Es mangelt desshalb der Operation keinesweges an Einfachheit.

Ich will nun noch aus den Resultaten, welche im hiesigen Laboratorium in den letzteren Jahren nach der genannten Methode erhalten sind, das ist also ohne Kali-Apparat, aber mit einer Natronkalk-Röhre, die folgenden ohne weitere Wahl abschreiben; sie sind schon im Jahre 1859 an genannter Stelle, S. 267 gedruckt, und von Dr. Vlaanderen erzielt. Ich gebe hier nur die Resultate der Analyse für Kohlenstoff und Wasserstoff von verschiedenen Stoffen, und nenne zwei oder mehrere Resultate derselben Stoffe a, b, c.

		C	H			C	H
I.	a	30,0	2,8	III.	a	19,6	1,8
	b	30,0	2,8		b	19,6	1,8
II.	a	26,9	2,8	IV.	a	22,8	2,4
	b	26,9	2,8		b	23,0	2,3
					c	23,0	2,2

		C	H
V.	a	25,0	2,3
	b	24,8	2,2

		C	H
VI.	a	36,1	3,1
	b	36,4	3,0

Man sieht, dass die grösste Uebereinstimmung zwischen zwei und drei Bestimmungen von C und H derselben Stoffe besteht.

Nimmt man dazu die Resultate von Elementaranalysen von Dr. Oudemans, welche auch schon bekannt gemacht sind, alle ohne Kali-Apparat und beim Gebrauche von Natronkalk erhalten, so wird man sich überzeugen können, dass die Methode nichts zu wünschen übrig lässt.

Ich erinnere mich, wie man es in meinem Laboratorium lächerlich fand, als ich den Kali-Apparat durch den Natronkalk vertreten lassen wollte. Nach dem ersten Experiment war Jeder zufrieden, und Keiner denkt mehr daran, einen Kali-Apparat anzuwenden.

Ich bin versichert, dass es Jedermann also gehen wird, welcher es zu versuchen wagt, meiner Methode zu folgen, und welcher den Muth hat, einmal das Experiment mit aller Sorgfalt zu verrichten, ein Experiment, welches schon bei Jahre langer Erfahrung gezeigt hat, dass es nichts zu wünschen übrig lässt.

Utrecht, 26. Juli 1861.

## Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Von

C. F. Schönbein.

Die Ermittlung der Thatsache, dass in vielen Fällen der langsamen Oxidation unorganischer und organischer Materien, finde sie in reinem oder atmosphärischen Sauerstoff statt, Wasserstoffsuperoxid sich bildet, verdanke ich der Auffindung höchst empfindlicher Reagentien auf diese merkwürdige Verbindung und obwohl ich dieselben schon vor einiger Zeit näher beschrieben habe, so dürfte doch eine summarische Angabe des Gegenstandes in dieser Zeitschrift am Orte sein.

Besagte Reagentien beruhen auf dem Vermögen des Wasserstoffsuperoxides, unter gegebenen Umständen sowohl oxidirende als reducirende Wirkungen hervorzubringen, in Folge deren augenfälligste Färbungen entweder eintreten oder verschwinden, und ich will gleich anfänglich bemerken, dass nur dann mit Sicherheit auf die Anwesenheit von  $\text{HO}_2$  zu schliessen ist, wenn beide Arten von Wirkungen erhalten werden.