III. Ueber die Analyse organischer Substanzen; von Justus Liebig.

Proust hat, *Philosoph. Transact.* 1827, T. II. p. 355 bis 388., einen neuen Apparat für die Analyse organischer Körper beschrieben, welcher Vorzüge vor jedem andern besitzen soll, indem seine Construction sich auf Grundsätze stütze, deren Richtigkeit anerkannt ist, und bei der Ausführung genaue und zuverlässige Resultate verbürge. Niemand wird läugnen können, daß die Analysen von Proust den Analysen von Berzelius und Gay-Lussac unbedingt an die Seite gestellt werden können; an dieser Genauigkeit hat aber sein neuer complicirter Apparat nur geringen Antheil. Seine damit angestellten Zerlegungen haben weder die von Gay-Lussac und Berzelius noch seine früheren berichtigt. Das Atomenverhältniß der Elemente der Essigsäure, der krystallisirten Citronensäure, Schleimsäure, Weinsäure, des Rohr-, Trauben- und Milchzuckers etc., so wie er es angiebt, ist von dem, welches Gay-Lussac, Berzelius, Döbereiner etc. mit einem, nach seiner Meinung, weniger vollkommenen Apparate, gefunden haben, durchaus nicht verschieden, und dieß ist nicht geeignet, die Vorzüge zu beweisen, welche sein neuer Apparat vor dem unendlich einfacheren älteren besitzen soll.

Zu diesem kommt noch, daß der Apparat von Proust durchaus nicht zu Analysen stickstoffhaltiger Substanzen angewendet werden kann, und gerade bei diesen läßt die gewöhnliche Methode manches zu wünschen übrig.

Eine zweckmäßigere Methode zur Bestimmung des relativen Stickstoffgehaltes der organischen Körper halte ich von viel größerer Wichtigkeit, als einen neuen Apparat.

Bei der qualitativen Analyse dieser Substanzen, besonders der sehr stickstoffreichen, z. B. der Cyanverbin-

dungen, und derjenigen Körper, die sehr wenig davon enthalten, z. B. der organischen Basen, bildet sich nämlich auch bei dem reinsten Kupferoxyde beinahe unvermeidlich eine gewisse Quantität Salpetergas, welches, indem es den doppelten Raum des Stickgases einnimmt, meistens einen beträchtlichen Fehler verursacht; seine Bildung läßt sich durch keins der vorgeschlagenen Mittel vermeiden, wendet man eine Lage von Kupferspähen an, so überzieht sich die Oberfläche derselben, bei dem Glühen in der Verbrennungsröhre, mit einer äußerst dünnen Schicht von Oxyd, wodurch seine Wirkung auf das Salpetergas, dessen Menge an und für sich nie sehr beträchtlich ist, ganz aufgehoben wird. Berzelius glaubt, daß das metallische Kupfer überflüssig sey, und daß sich die Bildung des Salpetergases durch gehörig reines Kupferoxyd vermeiden lasse; dieß trifft aber nur selten ein, und nie in dem Fall, wo man, um der vollkommenen Verbrennung gewiß zu seyn, eine so hohe Temperatur giebt, daß die Röhre von grünem Bouteillenglase dabei weich wird. Die Gegenwart des Salpetergases in dem Gasgemenge entdeckt man leicht auf folgende Weise.

Man bestimmt auf die gewöhnliche Art mit Aetzkali das relative Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure, und wählt dazu das Gas, welches man in zwei Röhren zu Ende des Versuchs aufgefangen hat. In der vorletzten Röhre läßt man, ehe man das Gas damit auffängt, 1 bis 2 Cubikcentimeter Luft, deren Volumen man von dem Stickstoffgas, welches nach der Behandlung mit Kalialösung zurückbleibt, abzieht. Findet sich nun, daß das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure in der vorletzten Röhre kleiner ist, als in der letzten, so enthielt das Gasgemenge Stickstoffoxydgas; es ist hingegen gewiß, daß das Gasgemenge keins davon enthält, wenn das Verhältniß des Stickstoffs in der vorletzten Röhre um etwas weniger größer ist als in der letzten. Man erhält nun mit ziemlicher Genauigkeit das wahre Volumen des Stick-

stoffs, wenn man bei gleichem Volumen des Gasgemenges $\frac{1}{3}$ von dem Unterschiede der beiden Stickstoffmengen von dem Volumen des Stickgases in der letzten Röhre abzieht. Man wird diese Correction bei allen Analysen stickstoffhaltiger Körper unentbehrlich finden, in welchen das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure kleiner ist als 1:4; besonders eignet sie sich für Versuche, bei welchen man das Gemenge in einem luftleeren Raume verbrennt.

Für die quantitative Analyse hat übrigens die Bildung des Salpetergases soviel wie keinen Einfluß, wenn man sich dazu des von Gay-Lussac und mir beschriebenen Apparates bedient; in der graduirten Glocke desselben, worin das Gasgemenge aufgefangen und gemessen wird, befinden sich nämlich immer 19 bis 20 Cubikcentimeter Luft, deren Sauerstoff sich mit dem Salpetergas zu salpetriger Säure verbindet, in welcher das Volumen des Stickgases unverändert ist.

Zum Beweise will ich einige Analysen von Hippursäure anführen, bei welchen sich Salpetergas gebildet hatte. 0,004 Lth. Hippursäure lieferte bei 0° u. 28" B. = 76,38 Gas, welches ganz ungefärbt war

dieselbe Quantität	76,4	gelblich gefärbtes
- -	76,28	gelblich roth
- -	76,34	schwach gelblich
- -	76,5	kaum sichtbar gelblich.

Man sieht, daß die Unterschiede dieser Gasquantitäten für die Zusammensetzung der Substanz ganz verschwindend sind; ich habe diese Erfahrung bei Analysen anderer stickstoffhaltiger Körper stets bestätigt gefunden.

Die Bestimmung des Wasserstoffs läßt sich, wenn man sie von der eigentlichen Analyse trennt und wenigstens 0,5 bis 1 Grm. von der Substanz dazu verwendet, mit der größten Schärfe bewerkstelligen, in dieser Hinsicht besitzt der neue Apparat von Prout keine Vorzüge vor dem älteren; es läßt sich im Gegentheil bewei-

sen, daß derselbe bei vielen Analysen Fehler von 1 At. Wasserstoff oder Sauerstoff verursacht, ich meine hier hauptsächlich bei Analysen organischer Säuren und anderer Körper, die man in Verbindung mit Metalloxyden der Analyse unterwirft, um ihre Elemente im wasserfreien Zustande auszumitteln. Man wählt dazu gewöhnlich, nach Berzelius, eine Bleiverbindung, vor welcher aber eine Verbindung mit Silberoxyd Vorzüge besitzt, im Fall man Einmischung von einem basischen Salze zu fürchten hat, indem bekanntlich das Silberoxyd mit organischen Säuren keine basischen Verbindungen eingeht.

Wird nun ein Bleisalz in dem Apparate von Prout verbrennt, so nimmt das zurückbleibende Bleioxyd aus dem umgebenden Sauerstoffgase eine gewisse Quantität davon auf, und die dadurch hervorgebrachte Volumensverminderung desselben entspricht, wenn das Bleioxyd sich vollkommen in rothes Oxyd verwandelt hat, genau einem Volum Wasserstoffgas, welches irthümlich als in der Substanz enthalten in Rechnung kommt.

Bedient man sich anstatt des Bleisalzes eines Silbersalzes zur Analyse, so bleibt das Silber nach der Verbrennung metallisch zurück, und der Sauerstoff, welcher damit verbunden war, vermehrt das Volumen des Sauerstoffgases in dem Apparate um eine Quantität, welche genau einem Atom entspricht, und diese Zunahme ist man leicht verführt auf Rechnung der organischen Substanz zu setzen.

Der Apparat selbst bietet nun kein Mittel zu einer Correction dieser beiden Fehlerquellen dar, und die Anwendung von einer Blei- oder Silberverbindung läßt sich um so weniger leicht aufgeben, da sie den großen Vortheil gewährt, daß bei dem bedeutenden Atomgewichte des Bleies oder Silberoxydes ein kleiner Fehler bei dem Abwägen des Salzes für die Zusammensetzung der Substanz, die damit verbunden ist, der Genauigkeit der Analyse keinen Eintrag thut.

Prout hat nun zur Analyse der Aepfelsäure sich des äpfelsauren Bleioxyds bedient, und obgleich ihm, wie es scheint, das äpfelsaure Bleioxyd, was, nach Braconnot, nicht krystallisirbar ist, und der äpfelsaure Kalk, welcher Krystallwasser enthält, dasselbe Resultat wie das Bleisalz gegeben haben, so schien es mir nichts desto weniger gewis, dafs die Quantität des Wasserstoffs in dieser Säure so grofs nicht seyn könne, als Prout gefunden hat.

Ich habe mich deshalb einer neuen Analyse der Aepfelsäure unterzogen, welche in Trommsdorf's Journal der Pharmacie, Januar 1830, erschienen ist. Zu dieser Analyse hat mich der hochverehrte Herausgeber des angeführten Journals, welcher sich in diesem Augenblicke mit der Darstellung der reinen Aepfelsäure aus sehr verschiedenen Substanzen beschäftigt, in welchen sie vorkommt, durch Mittheilung verschiedener ausgezeichnet schöner und reiner äpfelsauren Salze in den Stand gesetzt; ich habe mich ferner dazu einer Portion Aepfelsäure bedient, die eigends dazu von mir aus Vogelbeeren bereitet worden war.

Von der Aepfelsäure hat auch neuerdings Hr. Professor Frommherz in Freiburg in dem Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. XVII. S 1., eine Analyse bekannt gemacht, welche von der von Prout aufserordentlich differirt. Wenn ich mir erlaube, diese Untersuchung näher zu beleuchten, so ist meine Absicht keine andere, als zu beweisen, dafs an der Vermuthung, zu welcher sie einigen Chemikern Veranlassung gegeben hat, dafs nämlich unter dem Namen Aepfelsäure zwei von einander verschiedene Säuren existirten, die Analyse von Hrn. Frommherz wohl unschuldig seyn möchte, völlig überzeugt, dafs seine Vorschläge zur Erleichterung, Bequemlichkeit und gröfserer Genauigkeit, welche ebenfalls in dieser Abhandlung enthalten sind, schwerlich Nachahmer finden dürften.

Hr. Frommherz hat eine Wiederholung seiner Analyse, auf welche ich ihn aufmerksam zu machen Gelegenheit fand, abgelehnt, und ich sehe mich um so mehr dazu aufgefordert, da sich schon ohne Versuche beweisen läßt, daß in die Zusammensetzung der Aepfelsäure, so wie er sie angiebt, einige kleine Fehler eingeschlichen sind. An dieser Unrichtigkeit trägt zum Theil die Schuld eine Stelle in der Abhandlung über knallsaures Silberoxyd, in welcher der Apparat beschrieben ist, den sich Hr. Frommherz bediente. Diese Stelle heißt wörtlich folgendermaßen:

Diese Annalen, Bd. 77. S. 95. — »Es ist klar, daß das Luftvolumen, welches nach der Operation in der graduirten Glocke enthalten ist, weniger das, was zuvor darin war, genau das Volumen der Gasarten darstellt, die aus der Zerlegung hervorgingen, vorausgesetzt, daß man die Correctionen für die Temperatur und den barometrischen Druck angebracht hat, welche indess selten nöthig sind, da die ganze Operation höchstens eine halbe Stunde dauert.«

Diese Correctionen beziehen sich, wie Jedermann sieht, nur auf diejenige Luft, welche vor dem Versuch in der graduirten Glocke enthalten war, weil deren Volumen durch eine andere Temperatur und Luftdruck von ihrem Volumen nach der Operation hätte verschieden seyn können, denn daß die erhaltene Gasmenge auf 0° C. und 28" B. vor der Berechnung reducirt werden mußte, bedurfte keiner Erwähnung. Hr. Frommherz hat nun irrthümlich geglaubt, daß bei der Anwendung des erwähnten Apparates eine Correction der erhaltenen Gasmenge als überflüssig bezeichnet worden wäre, weil die Operation nur eine halbe Stunde dauert, denn er sagt, Jahrbuch etc., S. 6., der citirten Abhandlung: »das Volumen der Luft in der graduirten Glocke gab, nachdem die Quecksilberfläche gleichgestellt und die atmosphärische Luft abgezogen worden, genau das Volumen der Kohlensäure,

wie von selbst deutlich ist. Correctionen der Temperatur und des Barometerstandes fand ich eben so wenig, als Gay-Lussac und Liebig, nöthig, da sich jene während des Versuchs, der nur eine kleine halbe Stunde dauerte, nicht geändert hatten.«

Ferner sagt er, S. 9.: »das Volum der erhaltenen Kohlensäure war 0,026 Litres,« und berechnete daraus ohne Correction den Kohlenstoff; es kann danach nicht auffallend seyn, daß seine Analyse mit der von Prout nicht übereinstimmt. Ich behaupte aber deshalb nicht, daß sie durch die angebrachte Correction richtiger geworden wäre, weil der Gehalt an Kohlenstoff sich noch mehr vermindert haben würde.

Um die angewandten Materialien im Zustande möglichster Trockenheit zu erhalten, bediente sich Hr. Frommherz eines Verfahrens, welches ihn (S. 7.) weit einfacher und wenigstens eben so genau scheint, als die Trocknung mittelst der Luftpumpe; er hat die Art (S. 9.), wie das Kupferoxyd getrocknet wurde, ausführlich angegeben, um das gehörige Vertrauen zu seiner Untersuchung zu erwecken, und weil er glaube, daß dieses einfache Verfahren bei jeder Analyse eines trocknen organischen Körpers angewendet werden könne.

Dieses Verfahren besteht in Folgendem. Die Verbrennungsröhre wurde vor allem, über der Spirituslampe scharf getrocknet, verschlossen und gewogen, hierauf wurden ungefähr 4 Gramm. Kupferoxyd hineingebracht und abermals durch Erhitzen mit der Weingeistlampe von allem hygrometrischen Wasser befreit; das vorher getrocknete äpfelsaure Blei wurde nun hinzugebracht, und mittelst eines Klaviersaitendrahts gemengt. Nachdem Hr. Frommherz die organische Substanz und das Kupferoxyd auf diese Weise, ohne Luftwechsel, in der 5—6 Zoll langen Röhre getrocknet und auf die angeführte sinnreiche Weise aufs Sorgfältigste gemengt hatte, wurde das Gemenge mittelst einer Spirituslampe gehörig erhitzt, bis

sich kein Gas mehr entwickelte. Hr. Frommherz würde, wenn er auf das Gemenge noch ungefähr 8 Grm. reines Kupferoxyd gebracht, und unter dieses 2 bis 3 Spirituslampen gestellt, um es beständig glühend zu erhalten, wenn er zuletzt noch 2 bis 3 Spirituslampen unter die Röhre vertheilt hätte, vielleicht noch einige Procent Kohlenstoff mehr erhalten haben, auf jeden Fall wäre er gewiß gewesen, die Bildung von Kohlenoxyd zu vermeiden.

Hr. Frommherz erhielt nun bei der eigentlichen Analyse, bei welcher das Wasser durch Chlorcalcium aufgefangen wurde, aus 0,117 Gramm äpfelsaurem Blei, welche nach ihm 0,026 Gramm Aepfelsäure enthalten, 0,026 Litres Kohlensäure, die nach Herrn Frommherz 0,049 Gramm wiegen, das Gewicht des Wassers betrug 0,015 Gramm, und sie wäre, nach ihm, zusammengesetzt aus:

0,013 Kohlenstoff

0,031 Sauerstoff

0,002 Wasserstoff

0,046.

Wenn aber, nach Berzelius und Dulong, 1 Centilitre Kohlensäuregas 0,019805 Grm. und nicht 0,019 Grm. wiegt, wie Hr. Frommherz irthümlich glaubt, wenn ferner das Wasser in 9 Theilen 1 Theil Wasserstoff enthält, so wiegen die 26 Cubikcentimeter Kohlensäure nicht 0,049 Grm., sondern 0,0515 Grm., und anstatt 0,002 Gramm Wasserstoff erhält man nur 0,0016 Wasserstoff; diels giebt aber für 100 Theile 3 Proc. Kohlenstoff mehr, und 3 Proc. Sauerstoff und beinahe 1 Proc. Wasserstoff weniger als Hr. Frommherz berechnet. Man kann nicht zweifelhaft darüber seyn, daß die kleinen Abkürzungen in der Berechnung des Hrn. Frommherz in die Zusammensetzung der Aepfelsäure $\frac{1}{2}$ Atomgewicht Kohlenstoff zu wenig gebracht haben.

Wenn ferner das Atomgewicht der Aepfelsäure nicht

72,72,

72,72, so wie es Hr. Frommherz mit Braconnot gefunden hat, sondern 57 ist, so enthält sie, nach seinen Resultaten berechnet, anstatt 29 Proc. 35 Proc. Kohlenstoff, was dem Resultate von Prout sich sichtbar nähert.

Nach dem Vorhergehenden dürfte es Niemanden auffallend erscheinen, wenn Hr. Frommherz findet, daß die Aepfelsäure aus

$3\frac{1}{2}$	Atom Kohlenstoff
6	- Sauerstoff
$3\frac{1}{2}$	- Wasserstoff

besteht.

Die Annahme von halben Atomen scheint demnach Hrn. Frommherz ohne Anstand zulässig, obgleich er (Anmerkung Seite 3.) aus stöchiometrischen Gründen es für unstatthaft hält $\frac{1}{2}$ Atom anzunehmen, und wenn dieß geschehen müßte, geneigt ist, die Analyse für nicht genau zu halten, worin ihm jeder Chemiker beistimmen wird.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichts der Aepfelsäure habe ich das äpfelsaure Zink angewendet. Das erstere Salz war seiner Krystallform nach das nämliche welches Braconnot als neutrales beschreibt. Bei der Temperatur des siedenden Wassers verliert es, so wie auch Braconnot gefunden hat, 10 Proc. Krystallwasser, indem es es dabei weiß und undurchsichtig wird, ohne seine Form zu ändern; erhitzt man es darauf bei 120° , so verliert es weitere 10 Proc. und die Krystalle zerfallen zu einem weißen zusammenhängenden Pulver.

0,724 äpfelsaur. Zink verloren bei 120° 0,138 Krystallwasser
0,900 - - - - - 0,185

1,41 krystallisirtes Zinksalz hinterließen nach dem Glühen 0,460 Zinkoxyd = 32,163 Proc.

Bei einem andern Versuch gaben 100 Theile desselben Salzes 32,711 Oxyd.

Nach der letzteren Analyse besteht das äpfelsaure Zinkoxyd aus:

46,734	Säure
22,711	Oxyd
20,555	Wasser
<hr/>	
100,000	

und das Mischungsgewicht der Aepfelsäure danach berechnet ist = 57,3.

Die Verbindung der Aepfelsäure mit Silberoxyd scheint nur unvollständig bekannt zu seyn. Braconnot suchte dieses Salz durch Erhitzen von Silberoxyd mit der Säure darzustellen; er bemerkte aber, daß eine Zersetzung dabei vorging, es entwickelte sich Kohlen- und Essigsäure, es schlug sich metallisches Silber nieder, und die Flüssigkeit enthielt ein gummigtes, nicht krystallisirbares Salz, aus welchem durch Zusatz von Aepfelsäure ein körniges Salz niederfiel, welches er für saures äpfelsaures Silberoxyd hielt.

Zur Darstellung des letzteren vermischte ich eine Auflösung von krystallisirtem sauren äpfelsauren Ammoniak mit neutralem salpetersauren Silberoxyd, wodurch sogleich ein blendend weißer, körniger Niederschlag gebildet wurde. Die abfiltrirte und stark sauer reagirende Flüssigkeit gab, mit verdünntem Ammoniak vorsichtig neutralisirt, eine neue Quantität Niederschlag von ganz ähnlicher Beschaffenheit. Das Gewicht beider Niederschläge verhielt sich wie 387:385; dies beweist, wie es mir scheint, daß ein saures äpfelsaures Silber nicht existirt. Die folgenden Versuche beweisen noch überdies, daß beide Niederschläge eine gleiche Quantität Silberoxyd enthalten, und daß dieses unauflösliche Salz neutrales äpfelsaures Silberoxyd ist. Dieses Salz, bei 100° getrocknet, ist vollkommen wasserfrei. Wenn man es an der Luft erhitzt, so zersetzt es sich, indem sich ein Gas entwickelt (Kohlenoxyd), welches sich entzündet und wie Alkohol ohne brenzlichen Geruch verbrennt; das Salz wird dabei nur vorübergehend schwarz, und hinterläßt glänzendweißes metallisches Silber.

0,387 trocknes äpfelsaures Silber hinterlassen 0,242 Metall
 0,385 - - - - - 0,240 -

Das äpfelsaure Silberoxyd ist demnach zusammengesetzt aus:

33,026 Aepfelsäure

66,975 Silberoxyd

100,000.

Das Mischungsgewicht der Aepfelsäure danach berechnet, ist 57,2.

Zur Bestimmung der Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in der Aepfelsäure habe ich das Verfahren angewendet, welches ich bei der Analyse der Hippursäure vorgeschlagen, und gemeinschaftlich mit Wöhler bei der Analyse der Honigsteinsäure mit Vortheil benutzt habe. Krystallisirtes saures äpfelsaures Ammoniak lieferte mit Kupferoxyd verbrennt ein Gasgemenge, in welchem sich das Stickgas zur Kohlensäure genau = 1:8 verhält; daraus geht hervor, daß die Aepfelsäure 4 Atome Kohlenstoff enthält. 0,467 trocknes äpfelsaures Silberoxyd, = 0,154 Säure lieferte, ferner mit Kupferoxyd verbrennt 0,040 Theile Wasser.

Berechnet man den Wasserstoff darnach auf 57 Aepfelsäure, daß heißt auf ihr Mischungsgewicht, so enthält sie: durch Analyse des Ammoniaksalzes gefunden

	4 At. Kohlenst. = 24
durch directe Bestimmung d. Wasserst. 1 - Wasserst. = 1	
das an 57 Fehlende	4 - Sauerst. = 32
	<u>57</u>

Zur Bestätigung dieses Resultats wurde der Kohlenstoff der Aepfelsäure direct bestimmt.

- I. 0,087 Th. äpfelsaures Zinkoxyd = 79,84 Milligrm. Säure, lieferte bei 0° und 28" B. 60,5 CC. Gas.
- II. 0,136 Silbersalz = 75 Milligrm. Säure, gaben bei 0° und 28" B. 57,5 CC. Gas.

Dies giebt für ihre Zusammensetzung in 100 Th.

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	40,919 . . .	41,238	42,105
Wasserstoff	2,883 . . .	2,883	1,754
Sauerstoff	56,198 . . .	55,879	56,141