neue Ansicht ist ein Versuch zu einem neuen Wege, ob er zum Ziele führen wird? wer kann es vorherschen; aber ich bin tief von der Ueberzeugung durchdrungen, daß dieser Weg, einen jeden der ihn betritt zu wichtigen und umfassenden Entdeckungen führen wird, er vereinigt alle chemischen Verbindungen zu einem harmonischen Ganzen, Aether und Ammoniak, Terpentinol und Phosphorwasserstoff gehören nach dieser Theorie in ein und dieselbe Reihe.

Durch die Nacht führt unser Weg zum Lichte.

In vorstehender Abhandlung lese man:

S. 137 Z. 5 v. o. statt $\bar{M} B_1$ — M, Ba.

S. 144 Z. 14 v. u — isomerisch — isomorph.

Ueber die Wasserstoffbestimmung bei der Analyse organischer Substanzen; von H. Hess.

(Gelesen an der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg den
23. Februar 1838.)

In dem zuletzt erschienenen Hefte des Handwörterbuchs der Chemie *) stellt Liebig als Thatsache fest, daß jede Analyse für den Wasserstoff einen Ueberschuß giebt, der bis 0,2 Proc. (0,002) der angewandten Substanz betragen kann. Er hält diesen Ueberschuß für unabhängig von der Art, wie die Chlorcalciumröhre mit der Verbrennungsröhre verbunden ist und schreibt diesen Fehler der alkalischen Reaction des Chlor-

*) S. 378 und 392.

calcium zu, das etwas Kohlensäure zurückhält*). Liebig zieht, sich hierauf stützend, den Schluss, daß jede Analyse, die genau die nach der Formel erforderliche Wasserstoffmenge liefert, an und für sich verdächtig ist.

Eine Angabe, welche strebt eine genaue Arbeit verdächtig zu machen und ihr eine weniger genaue vorzuziehen, ist von zu großer Wichtigkeit, als daß es nicht wünschenswerth erschien, sie entweder durch directe Versuche zu beweisen, oder sie auf dem nemlichen Wege zu widerlegen.

Ich glaube, daß nur wenige Personen, die sich mit organischen Analysen beschäftigen, die alkalische Reaction des Chlorcalciums beobachteten, ohne im ersten Augenblick zu befürchten, ihre Resultate mit einem Fehler behaftet zu sehen.

Ich nahm einen mit Kohlensäure gefüllten Gasometer, der mit einer Röhre zur Austrocknung des Gases versehen war. An diese Röhre wurde eine Chlorcalciumröhre und Kaliapparat angebracht, gerade wie bei einer Analyse, nur mit dem Unterschiede, daß hier die Verbrennungsröhre durch einen, trockene Kohlensäure liefernden, Gasometer ersetzt war. Die Chlorcalciumröhre hatte 2 Kugeln, deren eine (dem Gasometer nächste) leer war. Man brachte etwa 0,5 Gr. Wasser in diese Kugel und wog die Röhre mit dem Wasser. Während die Kohlensäure, so langsam wie bei einer gewöhnlichen Analyse durch den Apparat strömte, wurde das Wasser mittelst einer kleinen Spirituslampe in Dampf verwandelt und durch den Gasstrom ins Chlorcalcium übergeführt. Dieses befand sich demnach absolut in denselben Bedingungen wie während der Analyse. Nachdem 2000 C. C. Kohlensäure durch den Apparat gegangen waren, wurde der Versuch beendet. Die in der Chlorcalciumröhre enthaltene Kohlensäure wurde durch Aussaugen entfernt und erstere auf die Wage gebracht. —

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIII. p. 17.

hatte das Gewicht nicht geändert. — Mein Chlorcalcium hatte wie gewöhnlich eine alkalische Reaction.

Man erlaube mir bei dieser Gelegenheit anzuführen, daß ich mich zu diesem Versuch einer trefflichen Wage bediente, die von unserem geschickten Mechaniker Girsensohn verfertigt ist. Die Wage giebt bei einer Belastung von 50 Gr. vollkommen $\frac{1}{3}$ Milligr. an, und vereinigt hiermit die wesentliche Eigenschaft bei gleicher Belastung zu wiederholten Malen das gleiche Resultat zu geben. Der angeführte Versuch kann nicht mit einem Fehler behaftet seyn, der $\frac{1}{3}$ Milligr. überschreitet, und dies für eine Kohlensäuremenge, die der gleichkommt, welche 2 Analysen liefern.

Der Ueberschuß von Wasserstoff, den die meisten Analysen zeigen, hängt demnach nothwendig nicht von einer Absorption der Kohlensäure durch das Chlorcalcium ab.

Aber unabhängig hiervon giebt es noch 2 Fehlerquellen: Die eine hängt von den hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ab. Liebig glaubt, daß diese Fehlerquelle durch gewisse Verfahren vermieden werden kann. Ich glaube dies unstreitig. Die andere Fehlerquelle wäre die Anwendung des Korks, um die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre zu verbinden. — Viele Chemiker halten diese Methode für ungenau. Sie ist indessen so bequem, daß, als ich sie einmal versucht hatte, ich nur höchst ungern sie würde verlassen haben. Liebig giebt an, daß ein in heißem Sande gut ausgetrockneter Kork, während der Analyse keine Feuchtigkeit mehr abgiebt. Aber stellen wir uns wohl vor, man darf einen, obschon getrockneten, Kork, der einem Gasstrom und heißen Wasserdämpfen ausgesetzt ist, nicht über eine gewisse Temperatur erhitzen, damit er keine Feuchtigkeit abgiebt, man darf ihn auch nicht kälter erhalten, damit er keine aufnimmt. — Alles dies ist unsicher, — und obschon ich überzeugt bin, daß man durch dieses Mittel ein genaues Resultat

erhalten kann, so ist dieß immer nur eine individuelle Ueberzeugung, die selbst, wenn sie von Jedermann getheilt würde, nicht besser würde begründet seyn, so lange man nicht dazu gelangen wird, durch klare Gründe zu beweisen, daß die Genauigkeit dieser Operationsweise eine nothwendige Folge der Bedingungen ist, welche sie begleitet.

Ich habe einen Kork vor und nach einer Analyse gewogen:

Vor . . . 0,645

Nach . . . 0,638

In diesem Falle nun kommen 7 Milligramme 0,25 Proc. Wasserstoff gleich. Derselbe Kork zu einer zweiten Analyse angewendet, wog nach dem Versuche 0,64. *)

- *) Wie zu allen chemischen Arbeiten und namentlich zur Ausführung einer guten organischen Analyse gehört Uebung, man muß sie förmlich erlernt haben. Denselben Versuch, welchen mein ausgezeichnete Freund beschreibt, habe ich sehr oft gemacht, und nach sorgfältiger Trocknung des Korks weder ein Zu- noch Abnehmen an seinem Gewichte bemerkt. Die Meinung, welche ich in dem erwähnten Artikel des Handwörterbuchs ausgesprochen habe, gründete sich auf eine Erfahrung, die aus allen, von den verschiedensten Experimentatoren bis jetzt gemachten Analysen, deren Zahl wohl auf einige Tausend angenommen werden kann, hervorgeht. Der Kork mag bei manchen den erwähnten Fehler vergrößern, er findet sich aber auch bei den Analysen, bei welchen die Verbindungsmethode von Berzelius angewendet wurde, er ist also unabhängig von dem Kork. .

Die Tendenz des Artikels „organische Analyse“ ist, wie ich leider zu bemerken Gelegenheit hatte, von vielen Seiten mißverstanden worden; Berzelius sah sich durch mehrere meiner Aeusserungen über seine Verfahrungsweise veranlaßt, das Irrige was ich derselben unterlegt habe, zu berichtigen. So sehr ich auch bedaure, einem Manne, den ich hoch verehere, Gelegenheit gegeben zu haben, mir ein Unrecht vorzuwerfen, was ich ihm absichtslos zugefügt, so ändert dieß dennoch keineswegs meine Ansicht, die ich über die Verfahrungsweise bei organischen Analysen ausgesprochen habe. Man kann auf verschiedenen Wegen das Ziel erreichen, wir haben unter den beschriebenen die Wahl, es handelt sich darum, welchen wir einschlagen sollen. Die ursprüngliche Methode von Berzelius ist vortreflich, niemand kann es leugnen, wer

Man sieht hieraus, daß bei einem gewissen Grade von Austrocknung ein Kork eine ziemlich genaue Anzeige liefern,

sich erinnert, daß wir ihm die genauesten Analysen mehrerer organischen Säuren verdanken, daß Hr. Chevreul nach der nemlichen Methode die Zusammensetzung einer großen Reihe organischer Materien auf eine Weise festgesetzt hat, daß seine Zahlen stets noch als Muster der Genauigkeit gelten. Weder Hr. Berzelius noch Hr. Chevreul bedienen sich in dem gegenwärtigen Augenblick noch dieses Verfahrens und die Ursache ist einleuchtend. Zur Analyse von sieben organischen Säuren verwandte der erstere 18 Monate Arbeit, und Herr Chevreul beschäftigte sich 13 Jahre mit der Analyse der von ihm entdeckten fetten Körper. Mit Hülfe unserer jetzigen Methoden würde Hr. Berzelius im höchsten Falle 4 Wochen und Hr. Chevreul vielleicht zwei Jahre anstatt dreizehn nöthig gehabt haben, ihr Vorzug ist aber nicht größere Genauigkeit, denn man konnte, wie gesagt, mit der älteren die höchste erreichen, sondern es ist die größere Einfachheit und Sicherheit was uns die neuern verbürgen, bei derselben Genauigkeit. Es handelt sich aber jetzt grade darum und um Nichts weiter. Fortschritte in der organischen Chemie sind nicht denkbar, ohne Untersuchungen, diese umfassen aber in diesem Felde nicht die Analyse eines einzelnen Körpers, sondern einer Reihe von Materien; 60 — 70 — 100 und mehr Analysen sind nichts seltenes in dieser Art von Arbeiten. Ich habe bei einem Versuch einen Körper von besonderen Eigenschaften erhalten, und mache die Analyse davon, ich stelle den Körper unter etwas veränderten Verhältnissen dar und erhalte Differenzen in der zweiten Analyse, bei einer dritten Analyse erhalte ich wieder Abweichungen, endlich gelange ich zur Kenntniß einer Materie, deren Eigenschaften nicht mehr wechseln und aus deren Zusammensetzung ich die Differenzen der erstereu Analysen erkläre, die letztere allein kommt zur Kenntniß des Publikums, die erstereu waren lediglich Reactionen. Dieß nun ist der Gebrauch, zu welchem sich die Methode der Analyse eignen muß, und die höchste Einfachheit und Sicherheit des Apparats allein macht eine solche Arbeit möglich und ausführbar. In dem hiesigen Laboratorium werden im Durchschnitt jährlich über 400 Analysen gemacht; es giebt keine Art von Körpern, welche nicht unter unsere Hände kämen, bei denen man nicht Erfahrungen aller Art zu machen Gelegenheit hätte, und alle diese Analysen machen wir mit dem nemlichen einfachen Apparat, mit den kleinen Veränderungen, welche sich von selbst verstehen, und unsere Analysen sind nicht schlechter, als die von Personen, bei welchen der Apparat auf mathematisch genaue Resultate be-

oder das Resultat der Analyse nur wenig verändern kann. Ich glaube, daß man größtentheils die Unannehmlichkeit der Anwendung des Korkes vermeidet, wenn man ihn als integrierenden Theil der Chlorcalciumröhre betrachtet und vor und nach der Analyse *die Röhre mit dem Kork* wiegt. Es ist in der That hierbei gleichgültig, ob er eine kleine Menge Feuchtigkeit abgibt, da sie sich in der Röhre wiederfindet. Es ist dann nichts anders zu beobachten, als die Anwendung eines trockenen Korkes, in der gewöhnlichen Bedeutung, und eine Temperatur während des Versuchs, die keine anfangende Verkohlung bedingen kann. Diese Grenze ist so weit, daß es schwer ist sie zu überschreiten.

Ich wünsche entscheidend dargethan zu haben, daß in unseren analytischen Methoden, vorausgesetzt, daß sie gut ausgeführt werden, kein constanter Fehler vorhanden ist.

rechnet ist, *die er doch nicht gibt*. Man macht in Deutschland, in Berlin etc. Analysen, allein man macht dort keine Untersuchungen; es ist in der That sonderbar, daß in dem einzigen Laude, wo man noch Untersuchungen macht, daß man in Frankreich und Russland es gar nicht der Mühe werth hält, neue und vervollkommnete Apparate zu erfinden, gewiß nur deshalb, weil man dort praktisch in's Werk setzt, was zu thun bei uns des vielen Redens und des Pedantismus halber, die Zeit verbietet. Um einen großen Pallast zu erbauen brauchen wir viele Arbeiter, Meister und Gesellen, wir bedürfen einfacher Instrumente, vor Fehlern muß eine strenge Aufsicht schützen, die sich gegenseitig von selbst gestalten wird. Ich würde es schon der Anerkennung werth halten, wenn man nur einmal Fehler bei uns machen würde, denn sie sind ein Beweis, daß gearbeitet wird. Die sogenannten mathematisch genauen Apparate, mit denen man nichts bessers zu Wege bringt, als wir mit unsern unvollkommenen, schützen uns vor dergleichen Fehlern, sie schrecken ab vom Arbeiten und ihr schädlicher Einfluß auf die Entwicklung der org. Chemie wird sich noch auf lange Zeit hinaus bemerklich machen. Aus lauter Furcht vor Fehlern werdet ihr keine Entdeckung machen; wahrlich, wenn es sich um persönliches Interesse handelte, wäre es wahrhaft thöricht länger zuzureden.

J. L.