

röhre betrachtet und vor und nach der Analyse die Röhre mit dem Kork verbunden wiegt. In der That ist es dann ganz gleichgültig, ob der Kork Wasser abgiebt oder nicht, indem sich dasselbe in der Röhre wieder findet. Es ist jetzt weiter nichts zu beachten als die Anwendung eines trocknen Korkes, im gewöhnlichen Sinne, und während des Versuches eine Temperatur, welche nicht im Stande ist, den Kork zu verkohlen. Diese Grenze ist so weit, dass es schwer ist, sie zu überschreiten.

Ich hoffe bestimmt, hiermit bewiesen zu haben, dass es keine constante Fehlerquelle bei den Analysen giebt, insofern sie sorgfältig ausgeführt werden.

LXXXIV.

Bemerkungen über die organische Analyse.

Von

Dr. R. F. MARCHAND.

In diesem Augenblicke ist es von der höchsten Wichtigkeit, eine Methode zu besitzen, welche uns das Verhältniss, in dem die Elemente in den organischen Körpern verbunden sind, mit der grössten Sicherheit angiebt. Die Schwierigkeiten, welche sich dabei uns entgegenstellen, sind allgemein bekannt, und es haben die ingenieussten Chemiker sich lebhaft damit beschäftigt, sie uns überwinden zu lehren. Die Bestimmung des Kohlenstoffes ist mit der grössten Genauigkeit ausführbar. Die Versuche von Hess so wie die im vorigen Hefte dieses Journalles mitgetheilten Versuche des Herausgebers beweisen, dass das Chlorcalcium keine Fehlerquelle darin veranlasst. Die beiden andern Fehlerquellen liegen in der hygroscopischen Beschaffenheit des Kupferoxydes und in dem Kork. Herr Hess glaubt, die erste dieser beiden sei unvermeidlich; ich glaubte es auch, und mit der möglichsten Sorgfalt ist es kaum zu vermeiden, dass das Kupferoxyd Wasser anzieht, nämlich wenn man nach der Liebig'schen Methode verfährt. Es ist jedoch unnütz, darüber zu sprechen, da wir in dem chromsauren Bleioxyde ein vorzügliches Surrogat für das Kup-

feroxyd besitzen, welches ausser der höchst geringen Hygroskopie mehrere andere Vorzüge vor dem Kupferoxyd hat. Es bleibt also nur noch die Schwierigkeit mit dem Kork, den Liebig nicht mit Unrecht den „berücktigten“ nennt. Mitscherlich, welcher auf diesen Uebelstand zuerst aufmerksam wurde, begnügt sich nicht damit, diese Fehlerquelle so klein als möglich zu machen, er suchte sie gänzlich zu umgehen und construirte seinen Verbrennungsapparat wie er in dem Lehrbuche dieses Gelehrten abgebildet ist, welcher in der That das Vollkommenste leistet, was man irgend erwarten kann. Wenn man gegen die Mischungsmethode Mitscherlich's in einigen Fällen etwas eingewandt hat, so ist diess wohl nicht mit Unrecht geschehen, doch hing dieselbe nothwendig mit der sorgfältigen Trocknung des Kupferoxydes zusammen. Jetzt kann man sie verlassen, da man des Kupferoxydes nicht mehr bedarf.

Ich habe, nicht etwa um festzustellen, welche von beiden Methoden den Vorzug verdiene, die Mitscherlich'sche oder die Liebig'sche, vergleichende Versuche zwischen beiden angestellt, und diess geschah nur, um zu wissen, welcher ich mich selbst künftig zu bedienen hätte. Da es die Gelegenheit erlaubt, will ich meine Erfahrungen hier mittheilen. Zwar muss ich bemerken, dass ich allerdings auf den Kork besondere Rücksicht genommen hatte. Ich wog ihn zwar nicht stets mit der Chlorcalciumröhre, wie Hess, denn ich glaube, dass diess Veranlassung zu einem Beobachtungsfehler werden kann. Erleidet nämlich der Kork einen Gewichtsverlust, indem er bei der Analyse einer höheren Temperatur ausgesetzt wird als der, bei welcher er getrocknet wurde, so entweicht vielleicht ein Theil des Wassers aus demselben durch die Chlorcalciumröhre, ein anderer und ohne Zweifel grösserer Theil indessen wird aus dem freien Theile des Korkes, welcher aus der Verbrennungsröhre herausragt, entweichen, wodurch dann offenbar ein grösserer Fehler entstehen würde, wenn man diesen Verlust mit auf das Chlorcalciumrohr übertrüge, als wenn man ihn gar nicht berücksichtigt. In der That wiege ich den Kork nach der Analyse für sich allein; zeigt er einen Gewichtsverlust, so wird derselbe vernachlässigt, zeigt derselbe eine Gewichtszunahme, so wird diese dem Gewichte des Chlorecalciumrohrs zugerechnet. —

Man hat endlich noch geglaubt, dass das Gewicht des Kaliapparats verringert würde, indem die trockene hindurchstreichende Luft etwas Wassergas entführte. Ich habe deshalb Anfangs eine gewogene Chlorcalciumröhre vorgelegt, aber fast nie eine Gewichtsveränderung daran wahrgenommen. Professor Magnus hat bei einer andern Gelegenheit diese Sache näher untersucht und nachgewiesen, dass diese Vorsichtsmaassregel wenigstens bei den Analysen unnütz sei. —

Ich wählte zu meinen Versuchen theils Körper, deren Zusammensetzung schon bekannt war, theils solche, von denen ich dieselbe mit desto grösserer Genauigkeit zu finden hoffte, indem ich beide Resultate mit einander verglich.

1) Aetherschweifelsaures Kupferoxyd:

Lieb. Meth. 1,253 Grm. gaben $0,5255 \text{ H}$, $0,575 \text{ C} =$
 $4,66 \text{ p.C. H}$, $12,69 \text{ p.C. C.}$
 Mitsch. Meth. 2,001 Grm. gaben $0,843 \text{ H}$, $0,921 \text{ C} =$
 $4,68 \text{ p.C. H}$, $12,73 \text{ p.C. C.}$

Theorie $12,655 \text{ C}$, $4,650 \text{ H}$.

2) Aetherschweifelsaures Kali.

Lieb. Meth. 2,6685 Grm. gaben $1,402 \text{ C}$, $0,746 \text{ H} =$
 $14,429 \text{ p.C. C}$, $3,106 \text{ p.C. H.}$
 Mitsch. Meth. 2,50 Grm. gaben $1,338 \text{ C}$, $0,6752 \text{ H} =$
 $14,792 \text{ p.C. C}$, $3,001 \text{ p.C. H.}$

Theorie $14,838 \text{ C}$, $2,927 \text{ H}$.

3) Naphthalin:

Lieb. Meth. 1,565 Grm. gaben $5,334 \text{ C}$, $0,8945 \text{ H} =$
 $93,65 \text{ p.C. C}$, $6,35 \text{ p.C. H.}$
 Mitsch. Meth. 1,20 Grm. gaben $4,075 \text{ C}$, $0,6675 \text{ H} =$
 $93,82 \text{ p.C. C}$, $6,18 \text{ H}$.

Theorie $93,88 \text{ C}$, $6,12 \text{ H}$.

Man sieht hieraus, dass sich allerdings die Versuche nach Mitscherlich's Methode, mit einer Ausnahme, der Wahrheit mehr näherten als die nach der Liebig'schen, obgleich auch diese bei gehöriger Sorgfalt derselben stets sehr nahe gebracht werden können. Beide Methoden erfordern viele Aufmerksamkeit, und wenn eine organische Analyse auch zu den expeditivsten Operationen gerechnet werden darf, so straft sich die geringste Uebereilung doch nicht selten sehr hart. Ich wende fast stets das Liebig'sche Verfahren an, ausser in den Fäl-

512 Marchand, üb. die organische Analyse.

len, wo der Körper ein grosses Atomgewicht und eine geringe Menge Wasserstoff besitzt; da ist ohne Zweifel Mitscherlich's Verfahren vorzuziehen. Ich würde es auch unbedingt in allen Fällen befolgen, wenn es nicht in der That viel umständlicher wäre als das Liebig'sche. Der Liebig'sche Apparat ist viel einfacher, leichter und fast ohne Gehülften zu handhaben. Ich mache stets meine Analysen ganz allein, ohne selbst Jemand zu Handreichungen, z. B. dem Kohlenholen, dabei zu haben; diess ist bei einer Mitscherlich'schen Analyse nicht möglich. — Bei meiner letzten Anwesenheit in Berlin hatte ich das Vergnügen, Hrn. Professor Mitscherlich einige Analysen in seinem Laboratorium ausführen zu sehen; es war in der That das Eleganteste, was man in der Art sehen konnte. Die Arbeit ging schnell und ohne Anstoss von Statten, wie man es von einem so geschickten Chemiker nur irgend erwarten konnte. Indessen glaube ich nicht, dass Jemand anders, dem nicht mehrere Gehülften zu Gebote stehen, auf ähnliche Weise verfahren könnte. Ich will noch bemerken, dass Hr. Professor Mitscherlich jetzt statt des Kohlenfeuers die von Hrn. Hess angegebene Spirituslampe anwendet, welcher dieselbe im XLI. Bde. von Poggendorff's Annalen beschrieben hat. Die Operation gewinnt dadurch an Annehmlichkeit, und Personen, denen namentlich der Kohlendampf nachtheilig ist, werden mit Vergnügen diesen neuen Apparat anwenden. Ich war gegenwärtig, als Hr. Hess im vorigen Jahre diesen Apparat in der Werkstätte des Hrn. Professors Mitscherlich anfertigen liess und in dem Laboratorium dieses Gelehrten eine Analyse ausführte. Der Process ging ganz vorzüglich gut von Statten. Die Hitze war vollkommen hinreichend gross, sogar so stark, dass die Glasröhren sich bogen, daher Hr. Professor Mitscherlich sich mit Vortheil des Flintenlaufs bediente. —

Ich erlaube mir, noch zu bemerken, dass Hr. Prof. Mitscherlich auch die Form des Kaliapparats verändert hat, und, wie ich glaube, nicht ohne ihn wesentlich zu verbessern. Es ist derselbe in der neuen Form leichter, selbst von ungeübteren Glasbläsern anzufertigen, und bietet den Vortheil dar, dass es fast unmöglich ist, dass eine Kohlensäureblase unabsorbirt entweiche. — Ich bediene mich des Liebig'schen Ap-

parats, mit der Aenderung, dass die drei mittlern Kugeln durch Capillarröhren mit einander verbunden sind.

R. F. Md.

Nachschrift vom Herausgeber.

Einen constanten kleinen Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffes wird man wohl schwerlich vermeiden können, so lange es nicht möglich ist, die Luft, welche nach vollendeter Verbrennung durch die Röhre gezogen wird, auf eine bequeme Weise vollständig auszutrocknen, ehe sie in den Apparat tritt. Diess ist auch die Ansicht, welche Hr. Prof. Liebig auf die überzeugendste Weise in der dritten Lieferung des Handwörterbuchs dargelegt hat. Die Sorge um den Korkstöpsel ist bei irgend guter Leitung der Operation gewiss übertrieben. Mag er auch, je nachdem die Temperatur, der er bei der Verbrennung ausgesetzt wird, höher oder niedriger ist als die war, bei welcher er getrocknet wurde, wirklich Wasser abgeben oder aufnehmen können, so ist wohl zu bedenken, dass doch nur der kleine Theil seiner Oberfläche, welcher die Oeffnung der Röhre verschliesst, möglicherweise einen Fehler herbeiführen könnte. Dieser ist so zusammengepresst, dass dadurch sein Absorptionsvermögen ausserordentlich verringert werden muss, im Falle er auch wirklich bei der Verbrennung eine niedrigere Temperatur haben sollte als er beim Trocknen hatte. Giebt aber der Kork Wasser ab, so wird doch von diesem immer nur der kleinste Theil in die Chlorcalciumröhre treten, wie Hr. Dr. Marchand sehr richtig bemerkt hat. Da uns indessen daran gelegen sein muss, die so vortreffliche Methode Liebig's gegen jeden Vorwurf sicher zu stellen, der ihrer Zuverlässigkeit gemacht werden könnte, so habe ich bei einigen so eben mit Hrn. Dr. Marchand gemeinschaftlich ausgeführten Analysen versucht, die nach innen gekehrte Seite des Korkes durch Bekleidung mit Metallplättchen undurchdringlich für Wasserdämpfe zu machen, und diess ist uns so vollkommen gelungen, dass wir künftig stets von diesem Mittel Gebrauch machen werden. Man schneidet zu diesem Behufe aus gewöhnlichem etwas starkem Blattblei (Stanniol eignete

sich weit weniger gut) eine runde Scheibe von etwas grösserem Durchmesser als die kleinere Fläche des durchbohrten Korkes, drückt dieselbe fest an diese Fläche des Korkes an, so dass der Rand umgebogen wird, durchbohrt vorsichtig das Bleiplättchen über der Durchbohrung des Korkes und drückt mit einem conischen Glasstäbchen die Ränder langsam und möglichst ohne Zerreissung des Randes in die Oeffnung hinein, so dass die Durchbohrung im oberen Theile mit dünnem Blei ausgekleidet erscheint. Diess gelingt bei der grossen Weichheit des Bleies sehr gut. Man bringt dann das Chlorcalciumröhrchen, dessen durch den Kork gehender Theil am Ende etwas zusammengezogen und abgerundet werden muss, mit der Vorsicht in den Kork ein, dass man sich hütet, die metallische Bekleidung der hinteren Oeffnung des Korkes zu verletzen. Auch diess gelingt recht wohl, und indem man das Rohr so weit durch den Kork schiebt, dass die etwas enge Oeffnung desselben frei in das Verbrennungsrohr hineinragt, bewirkt man, dass die metallische Bekleidung der Durchbohrung vom Glase selbst sehr fest an den Kork angedrückt wird. Der vorgerichtete Kork mit der Chlorcalciumröhre wird nun in das Verbrennungsrohr so weit eingebracht, dass das Blei nirgends hervorragt, sondern noch ein freier Theil des Korkes ausser dem bekleideten im Rohre sich befindet. Auf diese Weise ist es unmöglich, dass Feuchtigkeit aus dem Korne in das Rohr oder aus diesem in den Kork gelangen könne.

LXXXV.

Ueber die Zusammensetzung des Gases der heiligen Feuer von Baku.

V o n

H. H E S S.

(Bullet. scient. de l'Acad. de Petersb. T. I. p. 166.)

Man kennt mehrere ergiebige Quellen des brennbaren Gases, wie die im Norden der Apeninnen, die, welche das Gasometer zu Fredonia *), einem Dorfe in der Nähe des Eriesees

*) Journal of the Roy. Instit. 1. 203. (Poggd. Ann. XIX. 560.)