Stickstoff und dessen Werthbestimmung;

von

Dr. C. Herzog.

Obgleich man längere Zeit zuvor die Beobachtung gemacht hatte, dass durch den Verbrennungs- und Athmungsprocess die Luft eine bedeutende Veränderung erleide, und schliesslich zum Lebensunterhalt untauglich werde, so war doch Dr. Rutherford in Edinburg der Erste, welcher im Jahre 1772 die Eigenthümlichkeit des jetzigen Stickstoffgases in der Atmosphäre erkannte, ohne jedoch demselben einen bestimmten Namen zu geben. Im Jahre 1775 stellte Scheele Stickstoffgas mit Hülfe von Schwefelkali dar und gab einige Eigenschaften desselben an. Er nannte es verdorbene sogen. phlogistische Luft, indem er glaubte, es sei durch eine Ueberladung der Luft mit dem eingebildeten Grundstoff, dem Phlogiston, entstanden. Fast zu gleicher Zeit und namentlich 1775 erweiterte Lavoisier die Erfahrungen Scheele's und gab eine genügende Aufklärung über die Natur dieses Körpers, der von ihm anfänglich *Mofette atmosphérique*, (nach der italienischen Benennung für verderbliche Gase, welche sich aus der Erde entwickeln), und später *Gas azote* oder Stickstoffgas genannt wurde. Cavendish fand denselben in der Salpetersäure. Fourcroy stellte eine Reihe von Versuchen an über die Verbindungen dieses Grundstoffes, so wie über seine Entwicklung während der Zersetzung stickstoffhaltiger Körper. Dieser Chemiker fand auch Stickstoff fast rein in den Schwimmblasen der Karpfen.

Lavoisier stellte zuerst das Stickgas als am geeignetsten aus einem Pyrophor (bestehend aus Schwefel und Kohle) dar. Er sagte darüber: „Wenn man Phosphor oder ein Metall ohne ausserordentliche Kosten und Mühe in der Luft verbrennen könnte, so würde man sich sehr reines Stickgas verschaffen können: denn diese einfachen verbrennlichen Körper binden alle den Sauerstoff,

aber sie sind zu kostspielig, um solche lange dauernde und kostspielige Versuche mit Vortheil anstellen zu können.“

Der geistreiche Berthollet beschäftigte sich lange mit der Untersuchung dieses Körpers und führte an, dass das Azot, Nitrogenium mit vielen andern Körpern Verbindungen einzugehen vermöge. Er war es auch, der zuerst die Methode zur Darstellung des Stickstoffs durch Behandlung des Muskelfleisches mit Salpetersäure 1790 empfahl.

Fourcroy spricht sich in seinem *Systeme de Chimie* also aus: „Das Wasserstoffgas verbindet sich mit dem Stickgas nicht chemisch (d. h. in Gasform). Aber so oft der Wasserstoff ein gehöriges Verhältniss von Stickstoff findet und beide sich aus einem gewöhnlich starren und sehr zusammengesetzten Körper, dessen Bestandtheile sie waren, zu entwickeln streben, vereinigen sich beide innig und bilden das Ammoniak. Die Bildung desselben hängt mit so vielen chemischen Erscheinungen zusammen, dass man diese Wahrheit zu den nützlichsten Entdeckungen der Wissenschaft zählen muss. Scheele hat sie zuerst gesehen, aber die genauere Kenntniss und den wahren Besitz verdanken wir dem Bürger Berthollet.“

Fourcroy machte selbst die Erfahrung, dass nicht alle animalische Stoffe dieselbe Menge an Salpeter zeugendem Gase (Stickstoff) gäben; vorzüglich aber solche, welche durch Wärme, Säuren oder Alkohol gerönnen. Er schloss daraus, dass die Menge des Stickstoffs zu der Menge des Ammoniums, welches im Feuer bei solchen Körpern erzeugt würde, im genauesten Verhältniss stehe. — Dies war im Jahre 1789.

Der bedeutendste Schritt für die genaue Kenntniss der Grundstoffe der organischen Körper geschah von Gay-Lussac und Thenard, indem sie solche mittelst hyperoxydirt-salzsauern Kali (chlorsauren Kali) in einem zweckmässig construirten Apparate zu verbrennen lehrten. Berzelius verbesserte diese Methode durch Mischen der organischen Substanz mit geschmolzenem salzsauern Natron, indem derselbe in den hinteren Theil der Röhre ein Gemisch von überoxydirt-salzsauern Kali und salzsauern

Natron brachte und ein Gleiches vorn auf die Substanz schüttete, wodurch ein Freiwerden resp. ein Verbrennen im Sauerstoff sowohl im Anfange, als am Ende der Operation veranlasst werde. Das sich entwickelnde Gas wurde dann unter einer Glocke aufgefangen, die gebildete Kohlensäure durch Kali absorhirt, hieraus der Kohlenstoff und aus dem vom salzsauren Kalk aufgenommenen Wasser der Wasserstoff berechnet; was bei der Absorption durch Aetzkali zurückblieb, war Stickstoff.

C. W. Döbereiner war der Erste, welcher zu derselben Zeit, um 1821—22, dem oxydirt-salzsauren Kali das Kupferoxyd substituirt, und vorschlug, vor der Mischung in der Röhre 1—2 Zoll lang Kupferfeile (metallisches Kupfer) anzubringen. Derselbe bestimmte den Wasserstoff, aber nicht unmittelbar, sondern mittelbar durch Berechnung, und wandte nicht, wie Berzelius, die Chlorcalciumröhre an.

Saussure suchte 1820 namentlich die ätherischen Oele unmittelbar im Sauerstoffgase mittelst Hindurchleitens in glühenden Röhren zu bestimmen, nachdem er zuvor die Substanz mit ausgeglühtem Kieselsande gemischt hatte.

Seitdem wurden von verschiedenen Chemikern Modificationen der Methode empfohlen, als von Berzelius, Gay-Lussac, Berard, Chevreul, Henry d. J., Plisson, Tünnermann u. s. w., aber erst im Jahre 1830—31 wurden wir durch J. Liebig mit einem eben so sinnreichen, als praktisch einfachen Apparate bekannt gemacht, welcher in der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nichts zu wünschen übrig liess. Der Stickstoff wurde aber auf volumetrischem Wege bestimmt, indem zur Vermeidung von Oxydationsstufen desselben das Kupferoxyd mit metallischem Kupfer gemengt wurde.

Im Jahre 1833 empfahl Henry nach Einfüllung des Kupferoxyd-Gemenges den Apparat mit Kohlensäuregas zu füllen, vor das Gemenge Kupferspäne und vor diese Schwefelbaryum zu bringen. Durch letzteren Körper

würde etwa gebildetes Stickoxydgas völlig reducirt und in Stickstoffgas verwandelt. Etwas später wurde noch von Dumas eine ähnliche Methode empfohlen, indem derselbe hinten in das Verbrennungsrohr kohlen-saures Bleioxyd zu bringen empfahl, wobei er durch Erhitzen desselben vor und nach der Verbrennung durch die sich entwickelnde Kohlensäure sowohl die Luft, als auch später das Stickstoffgas völlig zu entfernen beabsichtigte.

Im Jahre 1840 theilten Dumas und Stass mit, dass das von Liebig und Wöhler zuerst beim Bittermandelöl beobachtete Verhalten, beim Erhitzen mit festem Kalihydrat unter Wasserstoff-Entwicklung in Benzoësäure verwandelt zu werden, ein allgemein anwendbares Reactionsmittel zur Verwandlung organischer Materien und Erzeugung neuer Säuren darböte; indem sie aber statt des Kalihydrats ein zusammengeschmolzenes Gemisch von gleichen Theilen Kalihydrat und kaustischer Kalkerde anwandten. Sie haben dasselbe indess nur bei Analyse nicht stickstoffhaltiger Stoffe benutzt *).

Berzelius bemerkt hierbei, dass man dasselbe Reactionsmittel oder die feuerbeständigen alkalischen Hydrate im Allgemeinen zur Erzeugung von Ammoniak aus dem ganzen Stickstoffgehalt eines organischen Körpers werde anwenden können, indem man das auf diese Weise entstandene Ammoniak in Salzsäure auffangen und den Stickstoff durch den mittelst Platinchlorid entstandenen Platinsalmiak berechnen könne. Auch sei es klar, dass eine solche Methode den Stickstoffgehalt organischer Stoffe zu controliren sehr wichtig werden müsse. (*Journ. von Erdm. u. March. 23. Bd. pag. 231.*)

Wöhler bemerkt, dass schon vor Erfindung der von Dumas und Stass erwähnten Methode, den Stickstoff organischer Körper in Form von Ammoniak abzuscheiden und quantitativ zu bestimmen, sehr nahe gelegen habe und schon vor längerer Zeit ganz unabhängig von der

*) Berzelius' Jahresbericht, 21. Jahrgang, pag. 159.

Berzelius'schen Bemerkung er seinem Freunde Liebig in Giessen ein solches Verfahren vorgeschlagen habe *).

Diese Methode ist im Jahre 1841 von Varrentrapp und Will näher geprüft und durch eine Reihe der interessantesten Versuche zu einer der sichersten und am leichtesten ausführbaren Methode der Stickstoffbestimmung geworden, wie man sie nur irgendwie wünschen kann.

Wir sind daher diesen Männern um so mehr zu dem grössten Danke verpflichtet, als erst hierdurch die Bestimmung des Stickstoffs bei organischen Analysen zu einer Einfachheit und Sicherheit gelangt ist, die wir bis dahin nicht zu ahnen vermochten, denn die Bestimmung des Stickstoffs als Gas gehörte zu den Aufgaben, an welche sich kaum die geübtesten Chemiker wagten.

Varrentrapp und Will wenden bekanntlich ein Gemenge von 2 Theilen Natronhydrat und 1 Theil gebrannten Kalk an, welches rasch getrocknet und darauf geglüht wird. Dasselbe hat vor dem mit Kali bereiteten den Vortheil, dass es, obgleich mehr Wasser enthaltend, nicht so leicht feucht an der Luft wird, sich leicht pulverisiren lässt und mit dem zu untersuchenden Körper gemischt beim Glühen nicht schmilzt. Das sich bildende Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen und solches durch Platinchlorid gefällt.

Trotz dem, dass also schon vor circa 70 Jahren der Fingerzeig zur Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak gegeben wurde, haben wir doch erst seit 18 Jahren uns der wegen ihrer Einfachheit gerühmten und deshalb mit grösster Eile in der chemischen Welt verbreiteten Methode von Varrentrapp und Will zu erfreuen.

Es findet solches aber auch seine Erklärung wohl darin, dass selbst die grössten Chemiker längere Zeit das Stickgas als einen zusammengesetzten Körper betrachteten, und selbst Berzelius noch im Jahre 1816 das

*) Berzelius' Jahresbericht, 21. Jahrgang, pag. 159 u. 160.

Stickgas für eine Zusammensetzung hielt aus 44,32 Nitrium und 55,68 Sauerstoff.

Im Jahre 1848 machte der sowohl in wissenschaftlicher als praktischer Beziehung hinlänglich bekannte Chemiker und Fabrikant Nöllner*) ein Verfahren zur Ausmittelung des Werthes stickstoffhaltiger Substanzen bekannt, welches auch für den Techniker ein grosses Interesse erregte, da die Manipulation eine einfachere zu sein schien; derselbe leitete nämlich das durch Behandlung der stickstoffhaltigen Substanzen mit Natronkalk entwickelte Ammoniak in Weinsteinssäure, welche in absolutem Alkohol gelöst war; das entstandene, in absolutem Alkohol unlösliche saure weinsteinsaure Ammoniak wurde sodann auf ein vorher gewogenes Filter gebracht, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und hieraus das Ammoniak resp. der Stickstoff berechnet.

Nach der Berechnung des sauren weinsauren Ammoniaks, welches nach Dulk resp. nach Nöllner aus

10,2 Ammoniak = 8,4 Stickstoff

79,0 Weinsteinssäure

10,7 Wasser

99,9

besteht, kann man leicht den Stickstoffgehalt des zu untersuchenden Körpers berechnen.

Im Jahre 1849 wurde von dem genialen Peligot mittelst Anwendung der sogen. Maassanalyse oder des Titirverfahrens die Bestimmung des Stickstoffs aus dem gebildeten Ammoniak durch die entsprechende Titirlösung mittelst Schwefelsäure noch mehr vereinfacht. (Mohr schlug später Oxalsäure und darauf Silberlösung vor.) Für weniger geübte Chemiker dürfte, im Fall der Techniker eine directe Bestimmung durch Wägung vorzieht, der von mir modificirte Nöllner'sche Apparat vielleicht einige Berücksichtigung finden.

Derselbe unterscheidet sich von dem Nöllner'schen

*) Annalen der Chemie, Bd. 65., pag. 314. (1848.)

dadurch, dass ich in einer Digerirflasche die zu untersuchende Substanz mit der vier- bis fünffachen Menge Kalkhydrats mische, darauf dieselbe bis oben an den Hals in ein sogen. Eisenbad (Eisenfeilspäne) setze und so lange erhitze, als noch Ammoniak entweicht. Anfänglich erhitze ich mittelst einer Spirituslampe, später, wenn es nöthig ist, mit einer sogen. Fuchs'schen Lampe. Der Apparat ist ein einfacher, aus Eisenblech zusammengefalzter kleiner Cylinder, circa $2\frac{1}{2}$ " Pr. im Durchmesser, welcher auf angenieteten Füßen steht (gelöthet darf natürlich nichts daran sein, weil das Loth schmilzt); das Glasrohr, welches in die Entwicklungsflasche mündet, muss wo möglich schräg geschnitten sein, damit um so leichter das sich verdichtende Wasser wieder auf die Mitte des Gemisches tröpfeln kann; die kleine Kugel nimmt das verflüchtigte und verdichtete Wasser zum grössten Theil auf, die Verbindung der ersten Röhre geschieht mit einem einfachen Kautschukrohre; das zuerst in die Flasche geleitete rechtwinklig gebogene Rohr darf aber

nicht etwa in die Flüssigkeit, sondern nur eben in die Flasche münden, weil sich dasselbe sonst, wie Nöllner ganz richtig bemerkt, verstopfen würde, durch das sich sofort bildende saure weinsteinsäure Ammoniak. In die zweite Flasche geht nur wenig Ammoniak über. In beiden Gläsern befindet sich eine concentrirte Lösung von Weinsäure in absolutem Alkohol. Sodann wird das auf einem Filter gesammelte saure weinsäure Ammoniak noch mit absolutem Alkohol nachgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und schliesslich das Filter mit dem Inhalt bei mässiger Wärme getrocknet. Einer weiteren Beschreibung der vorstehenden Zeichnung bedarf es nicht.

Alle diejenigen, denen die Titrimethode geläufiger ist, als die Bestimmung des Stickstoffs resp. des Ammoniaks durch Wägung, mögen vorstehende Mittheilungen als eine kleine monographische Skizze der Werthbestimmung des Stickstoffs nachsichtsvoll aufnehmen.

Ueber den Spiritus nitri dulcis;

von

Feldhaus,

Apotheker in Horstmar.

In der pharmaceutischen Literatur tritt in Bezug auf den *Spir. nitr. dulc.* eine grosse Unklarheit zu Tage, die sich durch mancherlei Angaben und differirende Vorschriften zur Darstellung desselben bekundet. Es ist deshalb eine eingehende Erörterung hierüber wünschenswerth, und lege ich eine Reihe von Versuchen, die ich zu diesem Zwecke angestellt habe, nachstehend vor. Zur bessern Uebersicht trenne ich den Gegenstand in drei Abschnitte, und werde die *Naphtha nitri*, den Salpeteräther und den *Spir. nitr. dulc.* einer besonderen Betrachtung unterziehen.