

34 Reiset, Bestimmung d. Stickst. in d. organ. Verbind.

eine entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure und darnach der Salpetersäure auf Naphtum, während bei der andern die Einwirkung den umgekehrten Gang nahm. Die Formeln, welche ich gebe, erklären, glaube ich, zur Genüge diese Isomerie. Ich suchte zu sehen, ob, was bis heute ohne Beispiel ist, diese beiden isomeren Körper etwa isomorph seien, aber meine Untersuchungen lehrten mich nichts Bestimmtes.

8) Die zweite Tabelle enthält Körper, deren krystallinische Gestalt ich noch nicht angeben kann. Einige von ihnen sind isomorph, so das Naphtum - und Chlonaphtaschlörür, und das Doppelchlörür von Naphtum und Chlonaphtase zeigen dieselbe Gestalt. Was den letzteren betrifft, so muss man ihn vielleicht als eine Verbindung in bestimmten Proportionen betrachten, ähnlich wie das Doppelcarbonat von Calcium und Magnesium mit einem Atom von jeder Basis, sonst aber als einen Dolomit, der beliebige Verhältnisse von Kalk und Magnesia enthalten kann.

9) In der dritten Tabelle stehen die Körper, welche nicht mehr ein aus dem Naphtum abgeleitetes Radical enthalten, auch stehen sie in keiner Beziehung zu denen der vorstehenden Tabellen. Unter diesen Verbindungen haben 2 eine ähnliche Zusammensetzung, die Phtalin - und Nitrophtalinsäure; auch sind sie isomorph.

III.

Ueber das Verfahren von Varrentrapp und Will, den Stickstoff in den organischen Verbindungen zu bestimmen, und über einige neue Umstände der Ammoniakkbildung.

Von

REISET.

(Compt. rend. T. XV. p. 154.)

Die Herren Varrentrapp und Will haben eine neue sinnreiche Methode *) für die Bestimmung des Stickstoffes in den organischen Verbindungen angegeben, welche mit Vor-

*) Dies. Journ. XXIV. 303.

u. üb. einige neue Umstände d. Ammoniakbildung. 35

theil bei einer grossen Menge von stickstoffhaltigen Körpern angewandt worden ist. — Um diese Methode gegen jeden Vorwurf zu sichern, muss nachgewiesen werden, dass aller Stickstoff der stickstoffhaltigen Substanz in Ammoniak durch Glühen mit Natronkalk verwandelt wird, ohne dass der Stickstoff der in der Röhre enthaltenen atmosphärischen Luft auf irgend eine Weise an der Ammoniakbildung Theil nehmen könnte.

Die Versuche von Berzelius und Plantamour*) und die späteren von Varrentrapp und Will zeigen, dass die ersteren der Bedingungen wirklich völlig erfüllt werden. Alle stickstoffhaltigen Substanzen, mit Ausnahme derer, welche den Stickstoff als Salpetersäure enthalten, wandeln diesen in Ammoniak um, wenn sie bei hoher Temperatur der Einwirkung von Alkalien ausgesetzt werden. Selbst die Cyanverbindungen liefern das Ammoniak hierbei so leicht wie ein Gemenge von Salmiak und Kalk.

Was die Bildung von Ammoniak auf Kosten der atmosphärischen Luft in der Verbrennungsröhre betrifft, so liessen Varrentrapp und Will bei Rothglühhitze ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff, wie man es durch Zersetzung von Ammoniak durch Kupfer erhält, erstens über ein Gemenge von geglühtem Weinstein und Kalk streichen, zweitens über eine Mischung von frisch geglühtem Kienruss und Natronkalk, und drittens endlich über Natronkalk allein, ohne die kleinste Menge von Ammoniak erhalten zu können.

Dieser Versuch schliesst nach den Verfassern eine Fehlerquelle aus, welche den Stickstoffgehalt bei dem Versuch vermehren könnte; wenn dieser dennoch zu hoch ausfällt, glauben sie es von einer Verunreinigung der Substanz oder des Platinchlorids ableiten zu müssen.

Dieser Schluss schien mir nicht hinreichend begründet, denn daraus, dass ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff unter den Umständen, welche Varrentrapp und Will herbeiführten, kein Ammoniak bildete, konnte man nicht schliessen, dass eine stickstofffreie Substanz, welche sehr kohlereich ist,

*) Dies. Journ. XXIII. 231.

36 Reiset, Bestimmung d. Stickst. in d. organ. Verbind.

gemischt mit einem Alkali, bei der Verbrennung kein Ammoniak in Berührung mit atmosphärischer Luft liefern könnte.

Es war um so wichtiger, diesen Punkt zu untersuchen, da schon Faraday *) angeführt hat, „dass stickstofffreie Substanzen, wie Zucker, essigsäures Kali, oxalsaure Kalkerde, weinsaures Bleioxyd u. s. w., mit Kali, Natron, Barythydrat geglüht, ihm stets sehr bemerkbare Mengen von Ammoniak geliefert haben.“

Faraday hat bei Anstellung dieser Versuche die höchste Sorgfalt auf die Reinheit der benutzten Reagentien angewandt. Es blieb daher nur noch übrig, zu untersuchen, ob die von Faraday beobachtete Erscheinung einen Einfluss auf das analytische Verfahren von Varrentrapp und Will haben könnte. Die folgenden Versuche scheinen mir keinen Zweifel darüber zu lassen.

Varrentrapp und Will haben Zucker angewandt, um während der Verbrennung eine zu schnelle Absorption des Ammoniaks durch die Chlorwasserstoffsäure zu verhindern; mir hat jedoch der Zucker, in dem gewöhnlichen Apparate mit dem Natronkalk verbrannt, stets kleine Quantitäten von Platinsalmiak geliefert, welche man, wie man sehen wird, nicht vernachlässigen darf. Hierbei kann das Ammoniak nur aus dem Stickstoff der in der Röhre enthaltenen atmosphärischen Luft gebildet werden, und nicht aus den angewandten Reagentien herrühren.

Das Gemenge von Natronkalk, welches ich angewandt habe, war bereitet worden, indem 2 Theile gebrannter Kalk mit einer wässrigen Auflösung von einem Theil kaustischem, frisch geschmolzenem Natron gelöscht und bei starker Rothglühhitze in einem irdenen Tiegel mit der gehörigen Vorsicht geglüht worden waren. Die Masse wurde schnell gepulvert und erhitzt, um die Feuchtigkeit, welche sie dabei hätte anziehen können, zu vertreiben, und noch heiss in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel gebracht.

70 Gr. dieses völlig weissen Gemenges wurden in einer Verbrennungsröhre eine Stunde lang geglüht, während ein Luftstrom, der durch Schwefelsäure gewaschen wurde, hin-

*) Pogg. Ann. III. 455.

u. üb. einige neue Umstände d. Ammoniakbildung. 37

durchging. Die aus der Röhre austretende Luft ging durch einen mit Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kugelapparat; die Flüssigkeit wurde nach Beendigung des Versuches mit Platinchlorid vermischt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet; nach dem Erkalten löste sich die Masse völlig in ätherhaltigem Alkohol, und das Filter, durch welches die Lösung filtrirt wurde, hinterliess nach dem Verbrennen nur 0,00175 Gr. Asche und Platin.

Bei einem zweiten Versuche, in welchem 57 Gr. des Gemenges angewandt wurden, blieben 0,0015 Gr. Asche und Platin zurück.

Diese beiden Versuche zeigen hinreichend, dass weder das Gemenge noch das Platinchlorid, welches angewandt worden war, unter den gewöhnlichen Umständen Ammoniak liefern konnten. Dennoch will ich die Versuche angeben, welche ich mit der Platinlösung noch zur Sicherheit anstellte.

Bevor ich den Platinschwamm in Königswasser auflöste, wusch ich denselben mit kochendem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wurde, denn nach den interessanten Beobachtungen von Varrentrapp und Will hält der Platinschwamm immer eine kleine Menge Salmiak zurück, welche durch Glühen nicht ausgetrieben werden kann. Zu dem daraus dargestellten Platinchlorid setzte ich eine Auflösung von Salmiak, welche 0,18975 Gr. des Salzes enthält; daraus erhielt ich 0,792 Gr. Platinsalmiak, bei 110° getrocknet. Diese Menge entspricht 0,0502 Gr. Stickstoff, während die angewandte Salmiakmenge 0,0501 Gr. Stickstoff enthielt. Beim Glühen des Platinsalmiaks blieben 0,35025 Gr. Platin zurück; es hätten 0,35026 Gr. zurückbleiben sollen.

Hierauf ging ich zu den Versuchen mit dem Zucker über.

1) 1 Gr. dieses weissen Zuckers wurde in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre *) mit dem alkalischen Gemenge verbrannt. Dabei wurde dasselbe Verfahren und dieselbe Sorg-

*) Die angewandten Röhren hatten die gewöhnlichen Dimensionen. Ihre Länge schwankte zwischen 0,50 – 0,55 M. Ihr Durchmesser zwischen 0,010 und 0,015 M. Ihr Inhalt zwischen 0,55 – 0,70 Cb. C. Das Gewicht des Gemenges schwankte zwischen 71 und 55 Gr.

38 Reiset, Bestimmung d. Stickst. in d. organ. Verbind.

falt angewandt wie bei einer stickstoffhaltigen Substanz. Die Spitze der Röhre wurde jedoch nicht abgebrochen, um jeden Zutritt der äussern atmosphärischen Luft zu vermeiden. Dennoch wurde Platinsalmiak in glänzenden gelben Krystallen erhalten, welcher nach dem Glühen 0,089 Gr. Platin hinterliess, entsprechend 0,0153 Gr. Stickstoff.

2) 2 Gr. Zucker gaben auf gleiche Weise 0,10725 Gr. Platin, oder 0,0153 Stickstoff.

3) 1,500 Gr. sehr schön krystallisirter Zucker gaben 0,104 Gr. Platin, oder 0,0149 Gr. Stickstoff.

4) 0,500 Candiszucker gaben 0,0525 Gr. Platin, oder 0,0075 Gr. Stickstoff.

5) 0,250 Gr. Candiszucker gaben 0,02650 Gr. Platin, oder 0,0038 Gr. Stickstoff.

Angewandter Zucker.	Erhaltener Stickstoff.	p.C.
0,250 gaben	0,0038	1,52
0,500 —	0,0075	1,50
1,000 —	0,0127	1,27
1,500 —	0,0149	1,00
2,000 —	0,0153	0,75.

Man sieht, dass bei Anwendung von 0,250 Gr. bis 1 Gr. Zucker die erhaltene Stickstoffmenge ziemlich proportional der angewandten Menge der Substanz ist; über 1 Gr. steigt nicht mehr die Stickstoffmenge in dieser Art.

Auch bei der Verbrennung von Stearin erhielt ich Ammoniak; aus 1 Gr. nämlich 0,06475 Gr. Platin oder 0,0092 Stickstoff.

Wenn das Ammoniak aus der Luft in der Verbrennungsröhre herrührte, so musste eine Atmosphäre von Wasserstoff dasselbe ausschliessen. Ich liess daher vor der Verbrennung drei Viertelstunden lang einen starken Strom von Wasserstoff durch die Verbrennungsröhre streichen, welcher durch Schwefelsäure und sodann durch eine Quecksilberchloridlösung ging. Die angewandte Schwefelsäure war durch Kochen mit schwefelsaurem Eisenoxyd von dem Stickstoffoxyd befreit. Dennoch wurde Platinsalmiak erhalten, welcher 0,03375 Gr. Platin hinterliess, oder 0,0048 Gr. Stickstoff entsprach.

Ueberzeugt, die Wasserstoffentwicklung habe nicht lange genug gedauert, um den Apparat völlig von der atmosphäri-

u. üb. einige neue Umstände d. Ammoniakbildung. 39

schen Luft zu befreien, setzte ich bei einem zweiten Versuch dieselbe sechs Stunden fort, dennoch erhielt ich bei 1 Gr. Zucker 0,034 Gr. Platin aus dem erzeugten Platinsalmiak, oder 0,0048 Gr. Stickstoff, also genau die vorige Menge.

Aus diesen Versuchen erhellt, da in beiden Fällen, in welchen der Wasserstoffstrom so verschieden lange Zeit anhält, Platinsalmiak erhalten wurde, dass ein sehr lange fortgesetzter Wasserstoffstrom aus dem Apparate nur eine bestimmte Quantität Luft austreiben kann, während in beiden Versuchen ungefähr 4 Cb. C. Stickstoff in den Poren des Gemenges condensirt blieben. Dieser Condensationszustand muss, meiner Meinung nach, dem *Status nascens* sehr nahe stehen und den Stickstoff sehr geeignet machen, Verbindungen einzugehen.

Natürlich müssen, eben so wie stickstofffreie Substanzen Ammoniak liefern können, auch schwer verbrennliche stickstoffhaltige einen Ueberschuss von Ammoniak geben, indem sie auf Kosten des Stickstoffes der Luft durch die Einwirkung des Natrons zuerst Cyan und sodann Ammoniak erzeugen. Die vor Kurzem durch Manzini entdeckte Basis, das Cinchovin *), erlaubte mir, diess ausser Zweifel zu setzen. Diese Substanz kann nur mit chromsaurem Bleioxyd im Sauerstoffstrom verbrannt werden. Nach Manzini's Analysen besteht sie aus:

C_{46}	=	3450,00	69,80
H_{54}	=	337,50	6,83
N_4	=	354,08	7,16
O_8	=	800,00	16,21
		4941,58	100,00.

Die gewöhnlichen Analysen gaben 7,23; 7,39; 7,69 p.C. Stickstoff, drei Analysen nach der Methode von Varrentrapp und Will gaben:

- 1) 0,502 Gr. gaben 0,949 Gr. Platinsalmiak = 11,95 p.C. N.
- 2) 0,389 — — 0,716 — — = 11,57 —

In beiden Fällen wurde, um eine zu schnelle Absorption zu vermeiden, etwas Zucker binzugesetzt. Bei der dritten Bestimmung geschah diess nicht.

- 3) 0,46225 Gr. gaben 0,700 Gr. Platinsalmiak, oder 9,6 p.C. N. Der geglühte Salmiak hinterliess 0,311 Gr. Platin, statt

*) S. die folgende Abhandlung.

40 Reiset, Bestimmung d. Stickst. in d. organ. Verbind.

0,309 Gr. Die letzte Analyse war ohne die geringste Ursache eines Vorwurfs ausgeführt, und dennoch zeigte sie gegen die ältere Methode eine so beträchtliche Abweichung.

Wir sehen daraus, dass die Methode von Varrentrapp und Will, den Stickstoff zu bestimmen, in vielen Fällen sehr gut angewandt werden kann, wie sie auch von mehreren anderen Chemikern schon mit Vortheil benutzt worden ist; doch, glaube ich, können sehr erhebliche Fehler entstehen, wenn man mit stickstofffreien Körpern zu thun hat und mit solchen stickstoffhaltigen, welche viel Kohle enthalten und schwierig durch Alkalien zu verbrennen sind.

Endlich kann noch ein zweiter Fehler entstehen, nämlich durch Reduction einer kleinen Menge Platinchlorid zu Platinchlorür durch den ätherhaltigen Alkohol (1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol).

Ich habe öfter bemerkt, dass beim Uebergiessen des bis zur Trockne abgedampften Platinchlorids mit der ätherischen Flüssigkeit, und selbst in der Kälte, sich augenblicklich ein grünlich-gelbes Pulver abscheidet, welches unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak ist, ganz wie das Platinchlorür. Dadurch wird das Gewicht des Platinsalmiaks und also auch das des berechneten Stickstoffes vermehrt. Daher bleibt auch beim Glühen des Platinsalmiaks zuweilen mehr Platin zurück, als der Rechnung nach sollte, auch bei Anwendung eines sehr reinen Platinchlorids. Ich glaube, diese Reduction wird sehr begünstigt durch die Kohlenwasserstoffe aus dem Aether, welche bei der Verdampfung so lange Zeit mit dem Ueberschusse des Platinchlorids zusammenkommen.

Man sieht, dass die Fehlerquellen dieses neuen Verfahrens stets geeignet sind, den Stickstoffgehalt etwas höher anzugeben; ich kann es mir daher nicht erklären, wie Varrentrapp und Will bei verschiedenen Analysen stets etwas weniger Stickstoff, als die Rechnung angiebt, gefunden haben. Bei dem Melamin, wo sie ein gleiches Gewicht Zucker wie Substanz mit dem Gemenge mischten, 0,418 Gr., erhielten sie

u. üb. einige neue Umstände d. Ammoniakbildung. 41

66,22 p.C. N. Die Formel fordert 66,56, und diese Quantität Zucker giebt schon für sich 1,6 p.C. Stickstoff *).

Ich suchte mir zu erklären, auf welche Weise eine nicht stickstoffhaltige Substanz Ammoniak beim Glühen mit Alkalien erzeugen könnte, und es war besonders die Frage, ob sich der entwickelte Wasserstoff unmittelbar mit dem Stickstoffe der atmosphärischen Luft zu Ammoniak verbinde, oder ob der Kohlenstoff zuerst Cyan erzeuge, welches sodann in Ammoniak übergehe? Dieses letztere war mir das Wahrscheinlichste **).

Ich verbrannte 1,500 Gr. Zucker mit dem alkalischen Gemenge und leitete während der Verbrennung ganz langsam einen durch Schwefelsäure gewaschenen Strom von atmosphärischer Luft hinüber. Ich erhielt 0,069 Gr. Platin oder 0,0099 Stickstoff, während dieselbe Zuckermenge in verschlossenen Röhren 0,0149 Gr. Stickstoff gab. Erleichtert man die Verbrennung, so vermindert sich die Ammoniakbildung; es ist also der Kohlenstoff, welcher den Fehler hervorbringt.

Ich leitete reinen Stickstoff über den verbrennenden Zucker, ohne die Ammoniakmenge zu vermehren; die Reaction ist also eine Folge der Einwirkung des Kohlenstoffes im *Status nascens* und des in den Poren des Gemenges condensirten Stickstoffes.

Faraday zeigte in seiner Abhandlung „über die Bildung des Ammoniaks“, dass das Eisen, das Zink und im Allgemeinen die leicht oxydablen Metalle, mit Kali geschmolzen, Ammoniak entwickeln, und selbst in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Ich habe gefunden, dass reine Eisenfeile in concentrirter Kalilauge schon bei 130° reichlich Wasserstoffgas entwickelt und zugleich einen sehr deutlichen Ammoniakgeruch, wenn man ungefähr 20 Gr. Kali anwendet. Diese Ammoniakentwicklung hört aber gänzlich auf, wenn man den Versuch in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff anstellt, den man durch

*) Um einen Säureverlust durch die hindurchstreichenden Gase aus dem von Varrentrapp und Will angewandten Kugelapparate zu vermeiden, habe ich die aus der letzten Kugel aufsteigende Glasröhre länger gemacht und noch einmal ausgeblasen.

**) Vgl. die Abhandlung über die Cyanbildung in dies. Journal XXVI. 407.

Schwefelsäure, die von Stickoxyd frei ist, bereitet hat; sonst findet Ammoniakbildung statt.

Das Stickoxyd und der Wasserstoff geben zu interessanten Ammoniakbildungen Anlass.

Zusammen durch eine rothglühende Röhre geleitet, vereinigen sich beide Gase nicht. Substanzen indessen, welche geeignet sind, Gasarten zu condensiren, bewirken sofort die Bildung des Ammoniaks, z. B. liefert fein gepulverter Bimsstein das Gas in grosser Menge.

Bereitet man die Gasarten in einer Röhre, in der sich einige Gr. Eisenoxyd befinden, welches durch eine Spirituslampe schwach erwärmt wird, so erglüht diess sogleich heftig und Ammoniak entweicht in Menge. Aus einem Apparate, welcher aus 2 Flaschen von 1 Liter Inhalt für die Entwicklung eines jeden Gases bestand, und bei 10 Gr. Eisenoxyd konnte so viel Ammoniak erhalten werden, dass in weniger als einer Stunde 25 Gr. rauchende Salzsäure gesättigt wurden.

Die Oxyde des Zinks, Zinns und Kupfers zeigen diese Erscheinung gleichfalls, doch in geringerem Maasse. Offenbar sind es die abwechselnden Reductionen und Oxydationen des Metalles im Gasstrome, welche die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Stickstoffe einleiten.

IV.

Ueber das Cinchovin.

Von

J. MANZINI.

(Auszug.)

(*Compt. rend. Tom. XV. p. 105.*)

Die Jaën-Chinarinde des Handels, welche auch unter dem Namen der *weissen China* von Condamine vorkommt und die Rinde von *Cinchona ovata* aus der Flora von Peru ist, wurde lange Zeit nicht, wie die ächte Chinarinde, als fiebervertreibend angesehen und später in der Medicin verworfen. Ich habe in der That weder Chinin noch Cinchonin in ihr entdecken können, aber das Vorkommen einer neuen vegetabilischen Basis festgestellt, welche ich *Cinchovin* oder *Quinovin* (*Quina ovata*) nennen und in Folgendem beschreiben werde.