

XLIV.

Ueber Reiset's Bemerkungen zu der neuen Methode der Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen, so wie über den Antheil des Stickstoffes der Atmosphäre an vorgeblichen Ammoniakbildungen.

Von

HEINRICH WILL.

(Annalen der Chemie und Pharm. Jan. 1843.)

Die von Varrentrapp und mir *) beschriebene Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen ist von vielen Chemikern, der Leichtigkeit der Ausführung sowohl, als auch der Sicherheit und Schärfe in den damit zu erlangenden Resultaten wegen, mit ungetheiltem Beifalle aufgenommen worden. Hr. Reiset hat indessen der *Académie des sciences* in Paris **) eine Abhandlung eingereicht, worin er durch dem ersten Anblicke nach sehr überzeugende Versuche zu beweisen versucht, dass die erwähnte Methode mit 2 Fehlerquellen behaftet sei, wovon namentlich die eine im Falle ihrer Richtigkeit schon hinreichend sein würde, die Anwendung der neuen Methode gänzlich zu verbannen.

Die Ursache dieser ersten hauptsächlich in Betracht zu ziehenden Fehlerquelle soll nach Hrn. Reiset die sein, dass der Stickstoff der atmosphärischen Luft bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Materien durch ein Alkalihydrat Antheil an der Ammoniakbildung nimmt, in Folge dessen man immer und namentlich bei sehr kohlenstoffreichen, schwer verbrennlichen, leicht zur Cyanbildung geneigten Materien den Gehalt an Stickstoff zu hoch finden müsse. Diese Fehlerquelle zieht eine andere nach sich und wird um so bedeutender, als nach den Untersuchungen von Faraday ***) die von Reiset bestätigt werden, sehr viele stickstofffreie Materien beim Zusammenschmel-

*) Dies. Journ. XXIV. 303.

**) Dies. Journ. XXVII. 34.

***) Quaterl. Journ. of Science. T. XIX. p. 16. u. Poggend. Ann. III. 435.

zen mit den Hydraten der Alkalien nicht unbeträchtliche Quantitäten Ammoniak bilden. Zu diesen stickstofffreien, Ammoniak erzeugenden Materien gehört namentlich Zucker, welche Substanz bei der Analyse sehr stickstoffreicher Materien von uns als Zusatz vorgeschlagen wurde, um die Heftigkeit der Absorption des Ammoniaks durch die Salzsäure zu vermindern.

Die von Varrentrapp und mir ausgeführten zahlreichen Analysen stickstoffhaltiger Materien hätten sämmtlich, wenn diese Ammoniakbildung wirklich stattfindet und eine constante Fehlerquelle wäre, einen sehr beträchtlichen Ueberschuss an Stickstoff ergeben müssen, der namentlich bei der Analyse des Ammelins sehr hervorgetreten wäre, wo wir ein dem der Materie gleiches Gewicht Zucker zumischten. Die Genauigkeit und Schärfe der von uns erhaltenen Resultate bei Materien von ganz genau bekannter Zusammensetzung könnte demnach nur dem Zufalle zugeschrieben werden, oder vielleicht einer andern, die eben erwähnte genau compensirenden Fehlerquelle.

Wir glaubten durch die in unserer Abhandlung erwähnten Versuche, in denen wir Stickgas und Wasserstoffgas über ein in einer Glasröhre glühendes Gemenge von verkohltem Weinstein und Kalk oder von reiner Kohle und Natronkalk leiteten und wobei sich nicht so viel Ammoniak erzeugte, dass es als Platinsalmiak bestimmbar gewesen wäre, um so mehr jedem Vorwurf einer Fehlerquelle von dieser Seite zu begegnen, als in dem Gemenge von Natronkalk und Kohle, durch den bei der Verbrennung der Kohle auf Kosten des Sauerstoffes des Hydratwassers frei werdenden Wasserstoff, so wie durch die Schwerverbrennlichkeit derselben alle Bedingungen zur Ammoniak- oder Cyanbildung gegeben sind.

Hr. Beiset scheint übersehen zu haben, dass auch feinzertheilte Kohle, ganz so wie eine organische Materie, durch die Hydrate der Alkalien oxydirt wird, und wirft uns vor, dass wir vernachlässigt hätten, auf bestimmte Art darzutun, dass die von Faraday beobachteten Thatsachen, wonach stickstofffreie organische Materien, wie Zucker, essigsaures Kali, klee-saurer Kalk, weinsaurer Bleioxyd u. s. w., beim Glühen mit Kali-, Natron- und Barythydrat unter Luftzutritt merkliche Quantitäten Ammoniak geben, ohne Einfluss auf die Resultate des neuen analyti-

302 Will, üb. Reiset's Bemerk. zu d. neuen Methode

achen Verfahrens seien. Er hat diess nun für uns übernommen, und seine Versuche, die mit Zucker oder mit Stearin angestellt wurden, gaben ihm bei der Verbrennung mit Natronkalk unter denselben Umständen wie bei Ausführung einer Stickstoffbestimmung die folgenden, sehr merkwürdigen Resultate:

Zucker.	Erhalt. Platin.	Erh. Stickstoff	Stickst. in 100 Th.
0,250	0,02650	0,0038	1,52
0,500	0,05230	0,0075	1,50
1,000	0,0890	0,0127	1,27
1,500	0,104	0,0149	1,00
2,000	0,10725	0,0153	0,75.

Hiernach stünde die sich bildende Ammoniakmenge genau im Verhältnisse zu dem Gewichte des angewandten Zuckers bis zu einem Gr.; bei mehr Zucker erhält man nicht mehr Ammoniak.

Reiset erhielt ferner von 1 Gr. Stearin 0,06475 Platin = 0,0092 Stickstoff, und in zwei anderen Versuchen mit Zucker, wobei die Verbrennung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ausgeführt wurde (von 1 Gr.) — 0,03375 und 0,034 Platin = 0,0048 Stickstoff.

Aus diesen beiden letzteren Versuchen, wonach also stickstofffreie Materieu in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ebenfalls Ammoniak liefern, schliesst Reiset, dass das alkalische Gemenge die Fähigkeit besitze, Stickstoff so innig und festhaftend zu condensiren, dass letzterer durch einen 6 Stunden lang fortgesetzten Wasserstoffstrom nicht vollständig ausgetrieben werden könne, und dass dieser Verdichtungszustand, als dem *Status nascens* nahe kommend, den Stickstoff fähiger mache, Verbindungen einzugehen.

Als fernere Stütze seiner Beobachtungen über die Fehlerhaftigkeit unserer Methode führt Hr. Reiset noch die Analyse des Cinchovatins, einer von Manzini in der Jaén-China entdeckten organischen Salzbase an, wonach in einem Falle, wo die Verbrennung unter Zusatz von Zucker ausgeführt wurde, beinahe 5 p. C. Stickstoff mehr erhalten wurden, als die Rechnung verlangt. Es gaben nämlich:

0,502 Cinchovatin 0,949 Platinsalmiak = 11,95 p. C. Stickstoff.

Die Rechnung nach der Formel $C_{46}H_{54}N_4O_8$ verlangt aber nur 7,16 p. C.

Der Ueberschuss von 4,8 p.C., der hier erhalten wurde, beträgt, in Gewicht ausgedrückt, 0,024 Gr. Stickstoff, oder dem Volumen nach nahe zu 25 Cb. C., bei den obigen Versuchen mit Zucker 0,015 Gr. Stickstoff, die also nach Hrn. Reiset in dem Natronkalke condensirt waren und so Antheil an der Ammoniakbildung nahmen.

Erwägt man nun, dass die Zersetzung schwer verbrennlicher organischer Materien durch die Hydrate der Alkalien erst bei einer der Glühhitze nicht sehr fern liegenden Temperatur vor sich geht, dass ferner die Erhitzung des Röhreninhaltes durch die umgelegten Kohlen nicht so plötzlich sein kann, um augenblicklich die zur Zersetzung nothwendige Temperatur hervorzubringen, sondern dass die Wärme, wenn auch rasch, doch nur allmählig in das Gemenge eindringt und die darin eingeschlossene oder condensirte Luft ausdehnt und grösstentheils verdrängt, so begreift man kaum, wie Hr. Reiset auf die Vorstellung kommen konnte, dass in dem Gemenge verdichteter Stickstoff Antheil an der Ammoniakbildung nehmen konnte. Er führt zwar einen Versuch an, der scheinbar diese Ansicht unterstützt, wo bei Verbrennung von 1,500 Gr. Zucker unter Hinüberleiten von atmosphärischer Luft, also durch Erleichterung der Verbrennung, statt 0,0149 Gr. Stickstoff nur 0,0099 erhalten wurden. Durch Hinüberleiten von reinem Stickgas während der Verbrennung liess sich die Ammoniakbildung nicht vermehren. Ich werde weiter unten hierauf zurückkommen.

Ich habe die Versuche Reiset's wiederholt und zum Theil auch abgeändert und hin zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt.

1,214 käuflicher Candiszucker gaben, durch Verbrennen mit der gewöhnlichen Mischung von Natronkalk, wobei dieselbe nicht vorher erhitzt worden war, Eindampfen mit Platinchlorid und Glühen des gewaschenen Rückstandes, 0,006 metallisches Platin \approx 0,00086 Stickstoff \approx 0,07 p. C. des verbrannten Zuckers.

0,386 reine, aus Alkohol umkrystallisirte Talgsäure gaben 0,002 metallisches Platin \approx 0,00028 Stickstoff.

0,130 im hiesigen chemischen Laboratorio dargestellte, mit Schwefelsäure ausgewaschene Erbsensärke gaben 0,005 metallisches Platin, entsprechend 0,00071 Stickstoff.

Von der nämlichen Stärke unterwarf ich 1 Gr. der trock-

304 Will, üb. Reiset's Bemerk. zu d. neuen Methode

nen Destillation. Das Destillat wurde mit etwas Salzsäure vermischt, eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt und wieder verdampft. Nach dem Behandeln mit Alkohol und Aether blieb eine Quantität Platinsalmiak, die nach dem Glühen 0,004 metallisches Platin hinterliess. Das bei der Verbrennung mit Natronkalk erhaltene Ammoniak war also wenigstens theilweise in der Stärke enthalten und kein Product der Operation.

Zu den nachstehenden beiden, ganz in der Art wie eine gewöhnliche Verbrennung ausgeführten Versuchen nahm ich kurz vor dem Einbringen in die Röhre geglähten Natronkalk.

1,000 Talgsäure hinterliess, in einer $1\frac{1}{2}$ Schuh langen und $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Röhre mittelst Natronkalk zersetzt, nach dem Verdampfen mit Platinchlorid und Wiederauflösen in Aether-Alkohol keine sichtbare Spur von Platinsalmiak.

2,000 Gr. gepulvertes metallisches Zinn lieferten nach dem Glühen mit Natronkalk und Behandeln der mit Platinchlorid eingedampften Salzsäure mit Alkohol und Aether eine äusserst geringe Menge eines gelben Pulvers, das sich allerdings wie Platinsalmiak verhielt.

In den folgenden Versuchen wurde während der successiven Oxydation der Materie durch das Alkalihydrat entweder ein Strom atmosphärischer Luft oder Stickgas durch die Röhre geleitet. Sowohl die atmosphärische Luft, wie auch das Stickgas waren durch Schwefelsäure getrocknet, die man durch Erhitzen mit Eisenvitriol von Stickoxyd befreit hatte.

Das Volumen der durchgeleiteten Luft betrug meistens 3—4000 Cb. C. und die Verbrennung wurde bei den 2—3 Stunden dauernden Versuchen vom vordern Ende der Röhre nach hinten so geleitet, dass in jedem Zeitmomente die Bedingungen zur Ammoniakbildung gegeben waren.

4,000 Gr. vollkommen reiner umkrystallisirter Zucker, mit einer grossen Menge Natronkalk in einer $2\frac{1}{2}$ Schuh langen Röhre unter Hinführeiten von Luft gegläht, gaben keine Spur von Platinsalmiak.

20 Gr. gewöhnliches gepulvertes metallisches Zinn lieferten, auf gleiche Weise mit Natronkalk oxydirt, eine unwägbare Menge eines gelblichen Pulvers. Dass das Zinn hierbei

d. Bestimm. d. Stickstoffes in organ. Verbindungen etc. 305

auf Kosten des Alkalihydrats oxydirt wurde, zeigte die ununterbrochene Wasserstoffentwicklung.

4,300 Gr. umkrystallisirter Zucker wurden nach und nach durch den Tubulus in eine Retorte gebracht, in der sich schmelzendes Natronhydrat befand und deren Hals schief aufwärts stand. An dem mit der Retorte verbundenen Absorptionsapparate war ein Aspirator angebracht, so dass die sich bildenden gasförmigen Producte, dem Luftstrome folgend, die Salzsäure passieren mussten. Es wurde nur eine äusserst geringe Spur von Platinsalmiak erhalten. — Der nämliche Versuch mit Zinn, Zink, reinem metallischem Eisen wiederholt, lieferte immer Platinsalmiak, jedoch so unbedeutende Spuren, dass in den meisten Fällen die Wägung unterlassen werden musste.

Wurde statt Natronhydrat Kalihydrat genommen, so erhielt ich immer Kaliumplatinchlorid, indem durch die stürmische Wasserstoffentwicklung Theilchen des Alkali's bis in die Salzsäure mit fortgerissen werden.

In einem andern Versuche wurden 20 Gr. metallisches Zinn mit frischgeschmolzenem Natronhydrat in einer schwach Uförmig gebogenen Röhre unter Hindüberleiten von atmosphärischer Luft zum Schmelzen erhitzt, so dass während der ganzen Dauer der Operation immer neue Quantitäten Luft mit dem freiwerdenden Wasserstoffe in Berührung kamen. Ich erhielt so 0,008 Platinsalmiak = 0,00057 Stickstoff. — Ein Versuch mit Stickgas statt der atmosphärischen Luft gab ein ganz gleiches Resultat, nämlich 0,007 Platinsalmiak.

Diese Versuche zeigen schon zur Evidenz, dass das Stickgas der Atmosphäre sich mit Wasserstoff in *Statu nascenti* keinesweges zu Ammoniak verbinden kann. Die in den meisten Fällen erhaltene äusserst geringe Quantität von Ammoniak musste demnach eine andere Quelle haben, die aber, wie es schien, äusserst schwierig auszuschlüssen ist. Es gelang mir dieses indessen doch auf folgende Weise.

Ich schmolz Natronhydrat im Silbertiegel, bis es ruhig floss, und mischte alsdann eine geringe Menge reines Eisen (aus Oxyd mittelst Wasserstoff reducirt) hinzu. Dieses oxydirte sich darin leicht unter Wasserstoffentwicklung. Es wurde in eine vollkommen reine, vorher erhitzte Silberschale ausgegossen, nach dem Erkalten in letzterer in Stücke zerschlagen, in eine vorher ge-

glühte, schwach gebogene, $\frac{1}{2}$ Zoll weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und sogleich 4—5 Gr. reines, mittelst Wasserstoff reducirtes Eisen hineingeschüttet. Die Röhre wurde nun durch untergelegte Kohlen erwärmt und Stickgas oder Luft hinübergeleitet. Die anfangs durchströmende Luft zeigte meistens einen äusserst geringen Ammoniakgehalt gegen feuchtes Dahlienpapier oder einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Stab. Diese Ammoniakentwicklung war aber nur kurze Zeit bemerkbar und hörte immer auf, bevor die Oxydation des Eisens unter Wasserstoffentwicklung anfieng. Wenn diese eintrat, legte ich den Absorptionsapparat vor und hielt das Alkali im Schmelzen, bis alles Metall oxydirt war. Ich bekam alsdann bei genauer Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln niemals Platinsalmiak.

Den nämlichen Versuch wiederholte ich mit gleichem Resultate mit vollkommen reinem krystallisirtem Zinn, wie man es leicht erhält, wenn man einen polirten Zinnstab in einen Cylinder hängt, in welchem mit etwas Salzsäure versetztes Wasser über einer concentrirten Zinnsolution geschichtet ist. Nach 1 bis 2 Tagen hat sich eine prächtige Krystallisation von metallischem Zinn gebildet. Hat man die Metalle vor dem Versuche mit den Fingern berührt oder an der Luft liegen gelassen, so bemerkt man immer eine Ammoniakentwicklung, nicht aber, wenn sie, so wie das Alkalihydrat, kurz vorher erhitzt wurden. Das reine Zinn oxydirt sich mittelst Natronhydrat nur sehr schwierig; man kann es damit Stunden lang im Schmelzen erhalten, bevor es vollkommen oxydirt ist.

Reiset giebt an, dass metallisches Eisen beim Erhitzen mit Kalilauge bis auf 130° und bei Luftzutritt deutlich Ammoniak entwickle, nicht aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Diese Angabe beruht auf einer blossen Täuschung. Reines Eisen kann man mit reiner Kalilauge Stunden lang im Sieden erhalten, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt; die Oxydation geht erst beim Schmelzen des Alkalihydrats vor sich. Erhitzt man mehrere Unzen Kalilauge, die längere Zeit gestanden hat, in einer vollkommen reinen Retorte für sich, so beobachtet man auf die gewöhnliche Weise anfangs immer eine geringe Ammoniakentwicklung, die aber bald ganz aufhört.

Die von Reiset erhaltenen so bedeutenden Quantitäten von

Ammoniak lassen sich nur dadurch erklären, dass seine Mischung von Natron und Kalk ein salpetersaures Salz, wahrscheinlich Salpeter enthielt, der, wie diess schon Faraday angiebt, sehr leicht Ammoniak entwickelt, wenn man die geringste Spur davon mit Zink und einem Alkalihydrat zusammenschmilzt. Hätte Hr. Reiset die von ihm mit Recht bewunderten, die äusserste Gewissenhaftigkeit und Umsicht verrathenden Vorsichtsmaassregeln des berühmten englischen Naturforschers nur einigermaassen befolgt oder beachtet, so wäre er nicht in den Fall gekommen, Fehlerquellen in einer Methode zu finden, welcher von dieser Seite wenigstens kein erheblicher Vorwurf zu machen ist.

Der Salpetergehalt des von Reiset angewandten Natronkalkes wird um so wahrscheinlicher, als dem käuflichen Natron- oder Kalihydrat von den Fabricanten meistens etwas Salpeter zugesetzt wird, um das äussere Ansehen ihres Productes zu heben. Nach dem Resultate von Reiset, wo er 4,8 p. C. zu viel Stickstoff im Cinchovatin erhalten hat, muss seine Mischung nahe zu $\frac{1}{2}$ p. C. Salpeter enthalten haben, wenn man annimmt, dass die Röhre 50—60 Gr. davon enthielt. Diess erklärt auch viel einfacher und ungezwungener die Bildung des Ammoniaks in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so wie auch die begrenzte Zunahme des Ammoniaks mit der Vermehrung des Zuckerzusatzes. Bei 1— $1\frac{1}{2}$ Gr. Zucker wurde der ganze Salpetergehalt zerstört, weshalb die Ammoniakmenge nicht steigen konnte. Der Stickstoff war hier allerdings in einer Weise condensirt vorhanden, dass er auch durch einen 12- und mehrstündigen Wasserstoffstrom nicht auszutreiben war.

Zur Bestätigung meiner in dem Obigen ausführlich mitgetheilten Versuche erwähne ich hier noch, dass auch Hr. Dr. Fownes in London die Reiset'schen Angaben unrichtig befunden hat. Derselbe theilt mir (in einem Briefe vom 28. Octbr. 1842) Folgendes mit:

„Ich habe Reiset's Versuche über die Verbrennung von Zucker mit dem Gemenge von Soda und Kalk wiederholt und bekam, wie er, zwar ebenfalls Stickstoff, aber statt 1—1,6 p. C. nur 0,06 p. C., — ein grosser Unterschied. Die Quantität von Zucker, welche ich anwandte, betrug immer 10 Gran; in 3 Versuchen erhielt ich 0,1 Gran oder weniger Platinsalmiak,

was man wahrscheinlich der nicht völligen Reinheit der Materialien zuschreiben muss.“

Ich mischte ferner 10 Gran Kohle von reinem Zucker mit dem Natronkalke und glühte das Gemenge nach dem gewöhnlichen Verfahren. Auf dem Filter blieb nach dem Auswaschen mit Aether und Alkohol eine so geringe Spur von gelber, nicht krystallinischer Materie, dass ihr Gewicht nicht bestimmbar war.“

„10 Gran krystallisirter Weinsäure gaben ferner 0,3 Platinsalmiak = 0,127 p. C. Stickstoff.“

„Es ist sehr schwer, sich eine Vorstellung zu machen, dass eine Methode, welche durchgängig so schöne Resultate giebt mit Verbindungen von bekannter Zusammensetzung, mit solchen Fehlerquellen behaftet sein kann, wie sie Reiset voraussetzt. Ich habe im letzten Sommer Ihre Methode öfters angewandt und kenne kaum eine leichter und sicherer auszuführende chemische Operation. Bei Materien, welche wenig Stickstoff enthalten, geht die Verbrennung ganz schön von Statten; wenn sie aber sehr reich daran sind, wie Harnsäure, Harnstoff u. s. w. so ist die Absorption heftig und die Säure wird zurückgetrieben. In solchen Fällen beseitigt die Beimischung von Zucker jede Gefahr.“

„Folgendes sind meine Resultate:

Harnsäure:

	I.	II.	III *)	IV *).
Substanz	4,99	5,14	5,21	5,45
Platinsalmiak	26,01	26,91	27,25	28,5
Stickstoffprocente	33,08	33,22	33,19	33,19.
Berechnet:	33,36.			

4,17 Harnstoff, mit etwas Zucker gemengt, gaben 30,65 Platinsalmiak = 46,64 p. C. Stickstoff.

Hippursäure. — I. 8,85 gaben 10,73 Platinsalz = 7,7 p. C. N.

II. 8,24 — 10,2 — = 7,85 —

Allantoïn. — I. 8,23 — 45,61 — = 35,17 —

II. 5,47 — 30,47 — = 35,35 —“

Ich komme nun zur zweiten von Hrn. Reiset aufgefundenen Fehlerquelle der neuen Methode. Sie besteht nach ihm darin,

*) Mit 4 Gran Zucker vermischt.

dass ein Theil des Platinchlorids zu Chlorür reducirt wird, wenn man die salzsaure Flüssigkeit, welche in vielen Fällen flüssige Kohlenwasserstoffe enthält, damit im Wasserbade zur Trockne verdampft. Hiernach müsste man ebenfalls immer zu viel Stickstoff erhalten, da dieses Platinchlorür in Aether und Alkohol unlöslich ist, und diese Fehlerquelle hätte auf das Resultat einen um so schädlichern Einfluss, je mehr die Bedingungen dazu, die durch die Salzsäure sich schwärzenden Kohlenwasserstoffe nämlich, vorhanden sind. Bei einem directen Versuche, den ich deshalb mit Zucker anstellte und bei dem ich die Verbrennung in der Art leitete, dass die in niedrigerer Temperatur sich erzeugenden Kohlenwasserstoffe in Menge auf der Salzsäure schwammen, konnte ich keine Reduction des Platinchlorids durch Verdampfen im Wasserbade wahrnehmen; wenn sie stattfindet, so ist es doch in einem so geringen Grade der Fall, dass das Resultat nicht davon afficirt wird. Dadurch, dass man den vordern Theil der Röhre etwas stark im Glühen erhält, vermeidet man übrigens fast ganz die Bildung der durch Salzsäure zersetzbaren Kohlenwasserstoffe, da diese um so beständiger sind, in je höherer Temperatur sie entstehen.

Die in hohem Grade merkwürdigen und den Stempel der Wahrheit an sich tragenden Versuche von Faraday über Ammoniakentwicklung oder Ammoniakbildung beim Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit einem Metalle oder einer stickstofffreien organischen Materie, die ich in fast allen meinen Versuchen ebenfalls wieder fand (die aber so gering war, dass sie nicht einer Mitwirkung des Stickstoffes der Atmosphäre zugeschrieben werden konnte), so wie die Untersuchung über den Ammoniakgehalt des Regenwassers von Hrn. Prof. Liebig enthalten die ganz einfache Lösung der Frage, woher diese so oft beobachtete, kaum zu vermeidende Ammoniakentwicklung komme.

Die Versuche von Faraday haben den ganz bestimmten Zweck, zu zeigen, dass es irgend eine unbekannte Quelle von Ammoniak gebe und dass der Stickstoff der Luft in seinen Versuchen keine thätige Rolle spiele; sie sind so überzeugend und ohne vorgefasste Meinung angestellt, dass ich nicht umhin kann, hier einen gedrängten Auszug davon zu geben. Sie beweisen,

wie es mir scheint, gerade das Gegentheil von dem, was Hr. Reiset daraus geschlossen hat, und sind für die Frage, ob der Stickstoff der Atmosphäre bei der Verwesung organischer Materien, bei der Oxydation von Metallen mit oder ohne Wasserstoff-entwicklung irgend eine die Bildung von Ammoniak bedingende Rolle spielt, von der grössten Wichtigkeit, da die Bejahung oder Verneinung dieser Frage von wesentlichem Einflusse auf die Theorie der Pflanzenernährung ist.

Faraday beobachtete, dass eine organische Materie, die er auf ihren Stickstoffgehalt untersuchen wollte, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat Ammoniak gab, während er keins erhielt, wenn sie in einer Röhre für sich erhitzt wurde. Bei weiterer Ausdehnung seiner Versuche fand er, dass viele stickstofffreie organische Materien diese Erscheinung zeigten, eben so viele Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Blei, Arsen und auch Kupfer. Er bekam z. B. mit Holzfaser, oxalsaurem Kali, oxalsaurem Kalk, weinsaurem Bleioxyd, essigsaurem Kalk, Asphalt sehr merkliche Quantitäten Ammoniak; mit essigsaurem Kali, essigsaurem und weinsaurem Bleioxyd, weinsaurem und benzoësaurem Kali, kleeaurem Bleioxyd, Zucker, Wachs, Olivenöl, Naphthalin sehr wenig und mit Harz, Alkohol, Aether und ülbildendem Gase gar keins. Die Quantität des Ammoniaks nahm mit der Quantität des zum Versuche angewandten Kalihydrats bemerklich zu. Er beobachtete ferner, dass vollkommen reines Kalihydrat, so weit eingedampft, dass es kein Wasser mehr abgiebt, beim Erhitzen für sich kein Ammoniak liefert, dass es aber diese Fähigkeit erlangt, wenn man es einige Zeit der Luft aussetzt. Das Nämliche beobachtete er mit Actzkalk und Kalihydrat, so wie mit frisch bereiteter Kalilösung, die 24 Stunden stehen gelassen wurde.

Faraday erhielt ferner Ammoniak, als er einen sorgfältig gereinigten Zinkstreifen mit Kalihydrat, das aus Kalium dargestellt war, in einer auf das Sorgfältigste bereiteten Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzte; er konnte aber kein Ammoniak beobachten, wenn er zum Erhitzen mit Zink Kalihydrat anwandte, welches vorher so lange geschmolzen war, dass es kein Wasser mehr abgab. Faraday giebt ferner an, dass das Ammoniak meistens schon wahrnehmbar war, bevor die Zersetzung der dem Versuche unterworfenen Materie unter Entwicklung von Wasserstoff eintrat.

Weinsaures Bleioxyd, mit Kali geglüht und der erkaltete Rückstand mit einem Tropfen Wasser in Berührung gebracht, lieferte Ammoniak.

Weisser Thon von Cornwall, der nach dem Rothglühen 8 Tage der Luft ausgesetzt wurde, lieferte alsdann viel Ammoniak, während eine andere, ganz gleiche Portion dieses Thons, die nach dem Glühen in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, kein Ammoniak gab.

Reiner, in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzter und auf einer Kupferplatte erkalteter Meeressand gab keine Spur Ammoniak, während diess sehr deutlich zu bemerken war, wenn man den nämlichen Sand vor dem Erhitzen einige Augenblicke in der Hand gehalten und mit dem Finger umgerührt hatte.

An diese Versuche schliessen sich offenbar auch die Beobachtungen von Braconnot *) an, wonach viele poröse Mineralien, wie Trapp von Tendon, Kuxit, einige Granite, Ophit, Serpentin aus den Vogesen, Amphibol, Muschelkalk u. s. w., bei der Destillation in Glasretorten ein ammoniakhaltiges Product liefern.

Die Versuche, welche Faraday anstellte, zeigen mit der grössten Bestimmtheit, dass das Ammoniak sich nicht erst bildete, sondern dass es in den angewandten Materien entweder schon vorhanden war, oder beim Stehen an der Luft daraus aufgenommen wurde. Die erhaltenen Quantitäten waren äusserst gering, obwohl sie Faraday nicht quantitativ bestimmt hatte.

Ich habe nun in den obigen Versuchen die Richtigkeit der Faraday'schen Angaben bestätigt und zugleich dargethan, dass der Stickstoff der Atmosphäre keinesweges die Fähigkeit besitzt, mit dem Wasserstoffe im Momente der Ausscheidung des letztern aus einer Verbindung sich zu Ammoniak zu vereinigen. Wenn diess der Fall wäre, so mussten in den Versuchen mit Zinn, Eisen und Zucker, in welchen durch das successive Erhitzen der Materie mit dem Alkalihydrat unter fortwährendem Hinüberleiten von Luft oder Stickgas die Bedingungen zur Ammoniakbildung in jedem Zeitmomente der Verbrennung so günstig als möglich dargeboten waren, eine quantitativ bestimmbare und mit der Dauer des Versuches oder der Quantität der Materie

*) *Ann. de chim. et de phys. T. LXVII. p. 104.*

im Verhältniss stehende Ammoniakmenge erhalten werden. Diess ist nicht der Fall, und bei äusserster Sorgfalt ist man sogar im Stande, jede Spur von Ammoniak zu vermeiden, obwohl Wasserstoff in *Statu nascenti* mit Stickgas zusammentrifft.

Erwägt man nun, dass das Ammoniak einen nie fehlenden Bestandtheil unserer Atmosphäre ausmacht, dass es ferner keine Materie giebt, die leichter von Flüssigkeiten oder porösen Materien absorbiert wird, namentlich wenn diese letzteren zugleich auch die Eigenschaften einer Säure besitzen, so begreift man leicht, dass man, im Besitz der äusserst empfindlichen Mittel zur Entdeckung der geringsten Spuren von Ammoniak, in allen oder fast allen der Luft ausgesetzt gewesenen Materien dieses flüchtige Alkali auffinden muss.

Es erklärt sich hiernach ohne Schwierigkeit, warum Faraday mit dem frisch geschmolzenen ersten Hydrate des Kali's und mit Zink oder Harz, das kein poröser Körper ist, kein Ammoniak beobachten konnte, während doch Harze beim Schmelzen sich gegen die Hydrate in sofern anderen organischen Materien ähnlich verhalten, als sie dadurch ebenfalls unter Wasserstoff-entwicklung zersetzt werden. In manchen Fällen, wo Faraday Ammoniak beobachtete, kann auch ein geringer Stickstoffgehalt die theilweise oder alleinige Ursache der Ammoniakentwicklung gewesen sein. Für den Stickstoffgehalt des käuflichen Zinks spricht z. B. der Umstand, dass der flockige schwarze Rückstand, den man bei der Auflösung des Metalles in Schwefelsäure immer erhält, nach sorgfältigem Auswaschen ziemlich bedeutende Quantitäten von Ammoniak entwickelt, wenn er mit reinem Natronhydrat zusammen erhitzt wird. Das Gusseisen enthält nach Schaffhäutl ebenfalls Stickstoff.

Gerade so wie mit den obigen Fällen von angeblicher Ammoniak-Bildung verhält es sich mit der in allen Lehrbüchern zu findenden Angabe, dass das Eisen bei seinem Uebergange in Oxyd unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und kohlensäurehaltiger Luft den Stickstoff der letztern bedinge, Ammoniak zu bilden. Diese Entstehung des Ammoniaks, wenn sie wirklich stattfände, setzt voraus, dass das Wasser von dem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt werde, was keinesweges der Fall ist; sie setzt ferner voraus, dass der sich entbindende Wasserstoff eine weit grössere

Verwandtschaft zum Stickstoff als zum Sauerstoff der Luft be-
sitze, was unseren gewöhnlichen Erfahrungen gänzlich wider-
spricht. In höherer Temperatur, wo das Wasser von dem
Eisen zerlegt wird, geht ebenfalls keine Ammoniakbildung vor
sich, denn Kuhlmann erhielt beim Hinüberleiten von Was-
serdampf und Stickgas über zum Rothglühen erhitztes pyro-
phorisches Eisen nur Wasserstoff und Stickstoff, aber kein
Ammoniak.

Ich habe den übrigens schon von Hall *) dem Resultate
nach bezweifelte Austin'schen Versuch in der Art wiederholt,
dass dabei der Ammoniakgehalt der Atmosphäre (nicht aber ihr
Kohlensäuregehalt) so gut wie möglich ausgeschlossen war. In
eine 4—5 Liter fassende Flasche brachte ich vorher mit ver-
dünnter Salzsäure von allem Oxyd befreite und mit reinem Was-
ser gut abgewaschene eiserne Nägel ($1\frac{1}{2}$ Pfd.), so wie eine
nur den Boden bedeckende Quantität destillirten Wassers. Die
Flasche wurde durch eine Schenkelsröhre mit einer zweiten klei-
nern luftdicht in Verbindung gesetzt, die eine geringe Menge
sehr verdünnter Salzsäure enthielt. In dem doppelt durchbohr-
ten Kork dieses kleinern Gefässes war eine Röhre angebracht,
die mit reiner Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt und
durch welche die äussere Luft mit der in der grossen Flasche
enthaltenen communicirte. Die vorgelegte verdünnte Salzsäure
hatte den Zweck, das sich etwa bildende Ammoniak an dem
Uebergange in die Schwefelsäure zu hindern.

Jeden Tag wurde durch eine mit Wachs zu verschliessende
zweite Röhre in dem Kork der ersten Flasche die Atmosphäre
in der Art erneuert, dass die eintretende Luft die Schwefelsäure-
röhre passiren musste.

Nach 14—18tägiger Oxydation, wo sich schon eine nicht
unbedeutende Quantität Oxyd gebildet hatte, wurde dieses aus
der Flasche mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure heraus-
gespült, in Salzsäure vollkommen aufgelöst und die mit Platin-
chlorid versetzte Flüssigkeit im Wasserbade nahe zur Trockne
verdampft. Der Rückstand löste sich wieder vollkommen in Ae-
therweingeist und setzte auch nach 12stündigem Stehen keinen
Platinsalmiak ab. In der vorgelegten Salzsäure war ebenfalls

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XI. p. 42.*

kein Ammoniak aufzufinden. Wenn das Eisen sich hierbei auf Kosten des Wassers oxydirt und der hierdurch in Freiheit gesetzte Wasserstoff im Entstehungsmomente mit dem Stickstoffe der Luft Ammoniak gebildet hätte, so müsste man für jedes Gramm des entstandenen Oxyds, auf obige Weise behandelt, *nahe zu 3 Gr. Platinsalmiak* erhalten. Diess ist eine Quantität, welche der Beobachtung nicht entgehen kann.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass das im Eisenroste beobachtete Ammoniak aus der Atmosphäre stammt.

In einer Abhandlung über die Fäulniss des Holzes erwähnt Hermann *) eines directen Versuches, wonach das Stickgas der Atmosphäre bei der Fäulniss von frischem Holze gerade zu aufgenommen werde und wovon ein Theil in Ammoniak übergehe. In den Fäulnisproducten des Holzes fand Hermann bei der Analyse nur $\frac{1}{3}$ des Stickstoffes, der nach seinem Versuche sich den Elementen des Holzes zugesellt hat. Er nimmt deshalb an, dass daraus *zwei Drittel* in der Form von Ammoniak *abdunsten*.

Der reinste Verwesungsprocess, den wir kennen, ist die Entstehung der Essigsäure aus dem Alkohol.

Wenn der Stickstoff der Atmosphäre die Fähigkeit besäße, Antheil daran zu nehmen, so müsste man bei der sogenannten Schnellessigfabrication, wo neben dem Alkohol auch die Holzfaser einer langsamen Verwesung unterliegt und wo also die Bedingungen zur Ammoniakbildung ebenfalls gegeben sind, statt reiner Essigsäure ein Ammoniaksalz derselben erhalten. Bis jetzt ist bei diesem Verfahren noch keine Ammoniakbildung beobachtet worden.

Der auf der Oberfläche der Erde vor sich gehende Verwesungsprocess von stickstofffreien oder an Stickstoff sehr armen organischen Materien ist schon seit dem Bestehen dieser letzteren im lebenden Zustande im Gange; er ist so allgemein und überall wahrzunehmen, dass unsere Atmosphäre, da für den *Stickstoff* (als Element) kein Kreislauf wie für den Sauerstoff besteht, mit Ammoniak verpestet und ihr Gehalt an Stickstoff gewiss verringert wäre, wenn dieses Indifferenteste aller gasförmigen Elemente die Fähigkeit besäße, als solches zur Ammoniakbildung beizutragen.

*) Dies. Journ. XXVII. 165.