

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXIV. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber eine interessante Bildung von salpetersaurem Aethyloxyd;

von

G. C. Wittstein.

Gegen Ende des Jahres 1863 erhielt ich von Herrn J. C. Sticht, Chemiker in einem Etablissement zu New-York, ein Schreiben folgenden Inhalts:

„Die zufällige Entdeckung eines mir unbekannten Körpers veranlasst mich, Sie um gütigen Aufschluss über denselben zu bitten. Seit einiger Zeit wird hier in New-York, wie auch in andern Städten Amerikas, salpetersaures Ammoniak in grossen Massen von den Zahnärzten gebraucht, welche daraus Lustgas zur Narkose bereiten. In unserer Fabrik werden jetzt circa 100 Pfd. täglich, theils geschmolzenes, theils krystallisirtes salpetersaures Ammoniak bereitet. Ich stellte es lange Zeit dar durch Sättigen von Salpetersäure mit kohlensaurem Ammoniak; da dies aber sehr theuer wurde, so suchte ich eine billige Bereitungsmethode ausfindig zu machen. Sättigen der Salpetersäure mit wässrigem Ammoniak gab kein günstiges Resultat, da die Lauge bloss 15° B. stark wurde, das Eindampfen bis zum Krystallisationspuncte, 30 — 32° B., zu viel Zeit und Dampf kostete, und keine passenden Gefässe zum Eindampfen so grosser Massen dieser empfindlichen Lauge sich finden liessen. Ich kam nun auf

die Idee, Ammoniakgas in die Salpetersäure zu leiten. Zu diesem Behufe gab ich 125 Pfd. nur Spuren Salzsäure enthaltende Salpetersäure von 41° B. in eine irdene Woulfe'sche Flasche, in einen eisernen Kessel flüssiges Ammoniak von 20° B. und erwärmte den Kessel sehr langsam durch Dampf. Das übergehende Ammoniak wurde von der Salpetersäure begierig verschluckt und die Temperatur in der Woulfe'schen Flasche stieg auf 240° F. (115,5° C.). Um die anfangs entweichende Salpetersäure aufzufangen, leitete ich das Ausgangsrohr der Woulfe'schen Flasche in ein Gefäss mit Wasser. Dabei destillirte nun in letzteres Gefäss ein ölartiger Körper über, der sogleich im Wasser untersank. Die Bildung desselben fand am reichlichsten statt in der Mitte der Operation und hörte kurz vor Sättigung der Salpetersäure ganz auf. In Zeit von 8 Stunden war die Säure gesättigt und die Lauge von 31° B. konnte sogleich nach abfiltrirtem Eisenoxyde zum Krystallisiren hingestellt werden. Die Woulfe'sche Flasche habe ich nie abgekühlt. Ich habe seit dieser Zeit viel salpetersaures Ammoniak auf vorstehende Weise bereitet, da es nach hiesigen Verhältnissen das billigste ist. Ich bekam von 125 Pfd. Salpetersäure jedesmal circa $\frac{3}{4}$ Pfd. des Oeles, beinahe immer schön roth gefärbt durch freies Jod, was sich durch Blaufärbung damit in Berührung gebrachter Stärke leicht zu erkennen giebt; das Jod stammt von der aus Chilisalpeter bereiteten Salpetersäure her.“

„Die von mir. bis jetzt beobachteten Eigenschaften dieses ölartigen Körpers sind: Er ist nach Entfernung des Jods durch Kalilauge wasserhell, hat bei + 60° F. (15,5° C.) im rohen Zustande 1,117, rectificirt 1,120 spec. Gewicht, siedet constant bei 194° F. (90° C.); die Dämpfe gehen nur bei gut bedeckter Retorte leicht über; riecht und schmeckt sehr chloroformähnlich, erregt eingeathmet Schwindel, brennt mit blasser, grün gesäumter Flamme; ein Tropfen auf ein heisses Eisen fallen gelassen, giebt eine grosse gelbe Flamme; löst sich in Alkohol, wird

von Kalilauge nicht zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, findet heftige Einwirkung statt, salpetrige Dämpfe entweichen; etwas länger erhitzt, färbt sich die Schwefelsäure ganz schwarz, und lässt beim Verdünnen mit Wasser reichlich schwarze Flocken fallen.

„Da das vorstehende Verhalten noch keinen befriedigenden Aufschluss über die Natur dieses Körpers gab und es doch sehr erwünscht und interessant wäre, darüber ganz ins Klare zu kommen, mir aber zur weiteren Forschung die Zeit fehlt, so würden Sie mir eine grosse Freude machen, wenn Sie die Sache in die Hand nehmen und erledigen wollten. Das dazu erforderliche Rohmaterial steht Ihnen jederzeit zu Gebote.“

Als ich mich zur Vornahme einer genauen Untersuchung des fraglichen Körpers bereit erklärte, schickte mir Herr Sticht im Juni 700 Grm. ($23\frac{1}{3}$ Unzen) davon; und später, im Juli, war einer der Chefs der Fabrik, worin Herr Sticht angestellt ist, welcher sich gerade damals in Deutschland befand und mich mit einem persönlichen Besuche beehrte, so gütig, mir noch eine gleiche Quantität des Körpers zum Geschenk zu machen, was ich hier, nochmals dankend, hervorhebe.

Mit Untersuchungsmaterial war ich also überreich versehen, doch fand ich erst in den nächstfolgenden Herbstferien die zur Vornahme der Arbeit erforderliche Zeit. Das Resultat lege ich in den nachstehenden Zeilen nieder.

Die Flüssigkeit besitzt eine schöne weinrothe Farbe, ist vollkommen klar, riecht dem Chloroform sehr ähnlich, hinterher deutlich nach Jod, schmeckt süsslich-ätherisch, wie Chloroform, reagirt sehr schwach sauer und besitzt bei $16,75^{\circ}\text{C.}$ ein specifisches Gewicht von 1,1072.

Beim Schütteln mit Kalilauge, um das Jod und die freie Säure zu binden, wurde die Flüssigkeit rasch entfärbt, während die Lauge eine gelbe Farbe annahm *).

*) Diese Gelbfärbung tritt übrigens bei jeder Lösung von Jod in überschüssiger Kalilauge ein. Man vergleiche Wittstein's Vierteljahrsschr. XI. 523.

Nachdem durch wiederholtes Waschen mit Wasser jede Spur Kali entfernt worden war, nahm die Flüssigkeit dennoch nach kurzer Zeit wieder eine, wenn auch nur schwach röthliche Farbe an, die zwar auf Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge verschwand, aber, nachdem diese durch Waschen beseitigt war, nach einigem Stehen abermals, diesmal allerdings in noch minderem Grade wiederkehrte. Um nun diese anhängende Spur freien Jods endlich rasch und gründlich zu beseitigen, schüttelte ich die so weit mit Kali behandelte und gewaschene Flüssigkeit mit ein wenig metallischem Quecksilber, was auch bald den gewünschten Erfolg hatte, denn die von dem feinsuspendirten Gemenge metallischen Quecksilbers und olivengrünen Quecksilberjodürs abfiltrirte Flüssigkeit behielt auch bei längerem Stehen ihre Farblosigkeit bei. Da eine Probe derselben beim Schütteln mit Wasser, welchem ein wenig Stärkekleister hinzugefügt war, diesem nicht den mindesten Stich ins Violette mehr ertheilte, so konnte ich jetzt von der vollständigen Abwesenheit freien Jods überzeugt sein.

Es handelte sich hierauf um die Beseitigung des etwa noch anhängenden Wassers, zu welchem Zwecke die Flüssigkeit mit einer Anzahl Stücke geschmolzenen Chlorcalciums eine Woche lang unter öfterm Schütteln in Berührung gelassen wurde. Die Chlorcalciumstücke blieben dabei anscheinend ganz unverändert, von einem Zergehen oder Aufgelöstwerden derselben war also nichts wahrzunehmen und die Flüssigkeit liess sich bis auf den letzten Tropfen davon wieder abgiessen. Da aber doch möglicher Weise etwas von dem Salze aufgelöst sein konnte, so war schon deshalb eine Rectification der Flüssigkeit erforderlich; als weitere Zwecke dieser Rectification mussten die Ermittlung des Siedepuncts und der Uniformität der Flüssigkeit betrachtet werden.

Die Rectification geschah bei einem Barometerstande von 721,5 M.M. in einer Retorte, deren Tubulus ein in Celsius'sche Grade getheiltes Thermometer enthielt. Die

Flüssigkeit kam zwischen 85° und 86° ins Kochen, hob sich aber bald auf $86^{\circ},75$, wo sie eine Zeit lang stehen blieb. Nachdem etwa $\frac{1}{7}$ übergegangen war, fing das Quecksilber an, höher zu steigen; nach 5 Minuten stand es auf $87^{\circ},1$; 20 Minuten später auf 88° ; 8 Minuten später auf 90° . Jetzt betrug das Destillat $\frac{3}{5}$, die Temperatur des kochenden Retorteninhalts nahm aber noch fortwährend zu, und als sie bei 105° angelangt war, waren $\frac{19}{20}$ überdestillirt. Man liess nun erkalten. Zuletzt hatte der Retorteninhalt nicht mehr aufgewallt, sondern trieb nur noch wie ein schmelzendes Metall, war also offenbar überhitzt.

Der Destillationsrückstand, also $\frac{1}{20}$ des in Arbeit Genommenen, hatte eine hell weingelbe Farbe, ertheilte dem Lackmuspapier eine spurweise Röthung, roch etwas scharf, schmeckte aber ähnlich der ursprünglichen Flüssigkeit. In einer Schale einer gelinden Wärme ausgesetzt, hinterblieb ein goldgelber Syrup, der noch warm sehr scharf, fast zu Thränen reizend (wie Senfö, doch diesem nicht ähnlich) roch. Wasser damit geschüttelt, löste ihn nicht auf, nahm aber denselben scharfen Geruch, eine ganz schwach saure Reaction an, gab mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure eine Spur Chlor und mit oxalsaurem Ammoniak eine Spur Kalk-zu erkennen. — Ein genaueres Studium dieses Rückstandes, von welchem bisher nur eine kleine Menge erhalten wurde, ist vorbehalten und dadurch ermöglicht, dass noch über 2 Pfd. der rohen Verbindung zur Verfügung stehen.

Die vereinigten Destillate unterwarf man bei $721,5$ Millim. Barometerstand einer Rectification. Die Temperatur stieg auf 91° , ohne dass die Flüssigkeit ins Kochen kam und ohne dass etwas überdestillirte; sie trieb vielmehr auf der Oberfläche wie schmelzendes Metall, woran wieder nur Ueberhitzung Schuld war, denn plötzlich gerieth sie in regelmässiges Wallen, das Quecksilber sank rasch auf $87,5^{\circ}$, bald darauf $87,2^{\circ}$ herab, und blieb da während der ganzen Dauer der Destillation stehen, so

dass eine Fractionirung derselben gar nicht nothwendig war, sämmtliche Flüssigkeit sich mithin als Ein chemisches Individuum herausstellte.

Eigenschaften der reinen Verbindung. Wasserhell, ziemlich dünnflüssig, im Geruch und Geschmack von der rohen Verbindung nicht verschieden, also chloroformähnlich, specif. Gewicht bei $+ 17^{\circ} \text{C.} = 1,0948$ (wiederholt mit gleichem Erfolge ermittelt), Siedepunct $870,2$ (bei $721,5$ M.M. Druck). Liess sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Flamme entzünden, und verbrannte mit sehr blass fleischrother, grünlich-gelb gesäumter Flamme vollständig. Wasser löste nichts davon auf, aber Alkohol so wie Aether mischten sich damit in jedem Verhältniss. Eingetauchtes Curcumapapier erlitt keine Veränderung; blaues Lackmuspapier ebenfalls nicht und im Laufe der Zeit zeigte die Verbindung keine Neigung zum Sauerwerden. Auch Natrium blieb darin ganz unverändert; selbst beim Erhitzen damit zum Kochen behielt es sein metallisches Ansehen. Concentrirte Kalilauge übte ebenfalls, weder in der Kälte noch in der Hitze, eine sichtbare Wirkung darauf aus. Alkoholische Kalilösung reagirte zwar nicht in der Kälte, wohl aber in der Hitze und zersetzte dann die Verbindung (siehe weiter unten). Concentrirte Schwefelsäure mischte sich nicht damit, sondern lagerte sich darunter ab, ohne eine sichtbare Einwirkung zu veranlassen; als man aber noch concentrirte Eisenvitriollösung hinzufügte, erwärmte sich das Ganze, nahm eine braune Farbe an und stiess braungelbe Dämpfe aus; ein dicht darüber angebrachter, mit Mehlkleister bestrichener Streifen Papier färbte sich nicht violett, sondern blieb weiss, eine Jodverbindung schien mithin nicht im Spiele zu sein. Schwach angesäuerte Eisenvitriollösung allein war hingegen nicht im Stande, die Verbindung zu zerlegen.

Zusammensetzung. Bis hierher konnten über die Natur der Verbindung nur Vermuthungen Platz grei-

fen; erst das Verfahren der Elementar-Analyse verbreitete Licht darüber und brachte die Frage zur Entscheidung.

I. 6,5425 Gran der Verbindung wurden mit Kupferoxyd und vorgelegter Schicht von Kupferdrehspänen verbrannt, und lieferten 6,375 Gran Kohlensäure = 1,7386 Kohlenstoff, nebst 3,456 Gran Wasser = 0,3840 Wasserstoff.

II. 4,6250 Gran gaben 4,4468 Gran Kohlensäure = 1,2127 Kohlenstoff, und 2,381 Gran Wasser = 0,2645 Wasserstoff.

III. Da die Oxydationsstufen des Stickstoffs durch Natronkalk sich nur unvollständig zerlegen lassen *), so musste im vorliegenden Falle der Stickstoff als Gas ausgeschieden werden.

3,336 Gran der Verbindung lieferten durch Verbrennen mit Kupferoxyd, mit vorgelegten Kupferdrehspänen und einer hinten befindlichen Schicht von doppelt-kohlensaurem Natron (dessen Kohlensäure dazu bestimmt war, zuerst alle atmosphärische Luft und zuletzt den Rest des Stickstoffs aus dem Apparate zu treiben) 28,3 C.C. feuchtes Stickstoffgas bei $+ 16^{\circ}$ C. Temperatur und 730 M.M. Barometerstand, welche 25,2 C.C. trockenem Stickstoffgas bei 0° und 760 M.M. gleich sind, und diese 25,2 C.C. betragen 0,5065 Gran an Gewicht.

Zur beiläufigen Controle dieses Resultates versuchte ich auch, aus dem, mittelst alkoholischer Kalilauge erzeugten Salpeter den Stickstoffgehalt zu bestimmen, bekam aber merklich weniger; doch will ich den Versuch mittheilen. 60 Gran Kalihydrat, welches keine weiteren Verunreinigungen (weder Sulfat noch Chlorid) als etwas kohlensaures Kali enthielt, wurden bei gewöhnlicher Tem-

*) Um zu erfahren, wie weit sich bei der Behandlung mit Natronkalk das Resultat von der Wahrheit entfernt, unterwarf ich 7,0625 Gran der Verbindung einer solchen und erhielt 1,500 Gran Salmiak, worin 0,393 Gran Stickstoff = 5,564 Proc., also nur etwas über ein Drittel der vorhandenen Menge Stickstoff.

peratur in 500 Gran absoluten Alkohols aufgelöst, das ungelöst gebliebene kohlensaure Kali durch Decantiren davon getrennt, die nur ganz schwach gelblich gefärbte Lösung zu 52,625 Gran der Verbindung, welche sich bereits in einem Stöpselglase befanden, gegossen, das Glas sofort fest verschlossen und einen ganzen Tag hindurch einer Temperatur von 30—40° C. ausgesetzt. Das wieder vollständig erkaltete Gemisch, welches jetzt eine schwarzbraune Farbe besass, wurde auf ein Filter gebracht, der Inhalt desselben so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis dieser ganz farblos und neutral ablief, und bei 100° getrocknet. Der Filterinhalt wog 41,250 Gran und stellte ein graubraunes Pulver dar, das sich in Wasser, unter Zurücklassung von 1,25 Gran einer leichten pulverigen chocoladebraunen geschmacklosen Substanz, ohne Farbe auflöste; das Lösliche betrug also 40,00 Gran. Die Solution reagirte sehr schwach alkalisch, von ein wenig kohlensaurem Kali herrührend, und bestand im Uebrigen aus salpetersaurem Kali. Alle 40 Gran als letzteres Salz betrachtet, enthalten 5,5336 Gran Stickstoff, welche also aus 52,625 Gran der Verbindung in der Form von salpetersaurem Kali erhalten worden waren, und würden sich hiernach auf 100 Gewth. der Verbindung 10,515 Gewth. Stickstoff berechnen, nur etwas über $\frac{2}{3}$ der im vorigen Versuche gefundenen Menge. — Die von dem graubraunen Pulver getrennte, tiefbraune alkoholische Kalilösung wurde durch Erwärmen und späteren Zusatz von Wasser von dem Alkohol befreit, mit Salpetersäure übersättigt, von der dabei entstandenen Ausscheidung abfiltrirt und hierauf mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; es trat dadurch keine Trübung ein, die Verbindung konnte daher als von Chlor oder Jod gänzlich frei angesehen werden.

Die in den Versuchen I., II. und III. erhaltenen Zahlen geben folgende Uebersicht:

	I.		II.		III.	
	In 100		In 100		In 100	
Kohlenstoff	1,7386	26,573	1,2127	26,220		
Wasserstoff	0,3840	5,869	0,2645	5,718		
Stickstoff					0,5065	15,182.

C, H und N stehen hier in dem Aequivalenten-Verhältnisse von 4 : 5 : 1; da der Verlust an 100 nur in Sauerstoff bestehen kann und dieser sich auf 6 Aequivalente berechnet, so ergibt sich daraus auf die ungezwungenste Weise die Zusammensetzung des salpetersauren Aethyloxyds $= C^4H^5O + NO^5$:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff.....	26,396	4	26,373
Wasserstoff.....	5,793	5	5,495
Stickstoff.....	25,182	1	15,385
Sauerstoff.....	52,629	6	52,747
	<hr/> 100,000		<hr/> 100,000.

In den über die Eigenschaften des salpetersauren Aethyloxyds vorliegenden Angaben finden sich allerdings einige Differenzen mit meiner Verbindung; zwar sind dieselben, wie mir scheint, ganz untergeordneter Natur, doch will ich nicht unterlassen, sie hier zur Sprache zu bringen.

Millon*), der Entdecker des salpetersauren Aethyloxyds, bezeichnet die Farbe der brennenden Verbindung als weiss. Das specifische Gewicht ist nach ihm bei 17° C. = 1,112, nach H. Kopp**) bei 0° = 1,1322, bei 15°,5 = 1,1123. Der Siedepunct liegt nach Millon bei 85° (der Luftdruck nicht angegeben), nach Kopp bei 86°,3 unter 728,4 M.M. Luftdruck.

Gegenüber diesen Angaben kann ich doch nicht umhin, die Richtigkeit der mit meiner Verbindung bekommenen Resultate aufrecht zu halten; und jedenfalls wird dadurch der Schluss, dass dieselbe salpetersaures Aethyloxyd ist, nicht erschüttert.

Was das indifferente Verhalten des Natriums gegen die Verbindung betrifft, so hat schon Lea***) beobachtet, dass dieses Metall in salpetersaurem Aethyloxyd Stunden lang seinen Glanz behält.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 1843. VIII. 233.

**) Annal. der Chem. und Pharm. 1856. XCIII. 367.

***) Sillim. Americ. Journ. 1862. XXXIII. 85.

Nun entsteht aber noch die Frage: Wie hat sich diese Aetherverbindung beim Einleiten von Ammoniakgas in starke Salpetersäure erzeugen können, da doch beide Ingredienzien keinen Kohlenstoff enthalten? Hier kann nur eine Verunreinigung des Einen oder Andern die Veranlassung gegeben haben, und am wahrscheinlichsten fällt der Verdacht auf das Ammoniak, welches, aus Gaswasser gewonnen, Alkohol oder Aetherdampf aus diesem aufgenommen haben müsste. Wäre diese Vermuthung richtig, so sähen wir hier auf einmal ein neues Product der trocknen Destillation der Steinkohlen vor uns, nämlich den Aethylalkohol oder Aether — wenigstens ist mir nicht bekannt, dass der eine oder andere dieser Körper schon unter den Producten der trocknen Destillation organischer Materien beobachtet worden. Entscheiden liesse sich die Sache sofort, wenn Gaswasser mit Schwefelsäure gesättigt (unter der Vorsicht, dass die Säure nicht vorwalte, um den etwa vorhandenen Alkohol nicht in Aether zu verwandeln), dann destillirt und das Uebergangene von Zeit zu Zeit weggenommen und geprüft würde. Man müsste aber gleich 100—200 Pfd. Gaswasser in Arbeit nehmen, denn sonst möchte der Versuch wohl immer negativ ausfallen, weil der etwaige Gehalt des Gaswassers von Alkohol oder Aether gewiss nur ein äusserst geringer ist.

Die oben aufgeworfene Frage hat unterdessen bereits ihre Beantwortung gefunden, wenn auch nicht in der eben angedeuteten, sondern auf einfachere Weise. Nachdem ich nämlich Herrn Sticht das Resultat meiner Untersuchung mitgetheilt hatte, erhielt ich folgende Antwort:

„Wäre mir das Resultat Ihrer Analyse des Ihnen zugesandten Körpers früher bekannt gewesen, so würde ich mich darüber sehr gewundert haben; seit 2 Monaten aber hat sich das Geheimniss der Kohlenstoffquelle im Ammoniakliquor aufgeklärt. Der Fabrikant nämlich, welcher schon seit einer Reihe von Jahren die Ammo-

niakflüssigkeit für unsere Fabrik lieferte, leitete das Gas zuerst durch ein mit Alkohol gefülltes Fass, um die theerigen Bestandtheile zurückzuhalten; die Ammoniakflüssigkeit wurde auf diese Weise allerdings wasserhell und verlor den Theergeruch, behielt aber etwas Alkohol zurück, was ich jedoch niemals bei irgend einer Anwendung desselben bemerkte. Vor einigen Monaten bekamen wir von demselben Fabrikanten gelbes, nach Theer stark riechendes Ammoniak, und auf die deshalb erhobene Klage erwiederte derselbe, er hätte früher das Ammoniak durch Alkohol gereinigt, das käme aber nun zu theuer (Alkohol kostet jetzt per Gallone $3\frac{3}{4}$ Doll. gegen $\frac{1}{2}$ Doll. früher), da ziemlich viel dabei verloren ginge. Auf das hin bekam ich Ordre, das Ammoniak selbst zu machen, und von der Zeit an ist bei der Bereitung des salpetersauren Ammoniaks (durch Einleiten von Ammoniakgas in Salpetersäure) der fragliche Körper nicht wieder aufgetreten.“

„Das Geständniss jenes Fabrikanten brachte mich auf die Vermuthung, dass der fragliche Körper Salpetersäure-Aether sei, indem bei seiner Bildung das Ammoniak vielleicht die Rolle des Harnstoffs gespielt haben möchte. Als nun Ihr Brief diese Vermuthung (dass der Körper Salpetersäure-Aether sei) bestätigte, machte ich mehrere Versuche, um die Verbindung direct darzustellen, da sie, wenn die Bereitung im Grossen mit Vortheil geschehen könnte, den vielgebrauchten und so leicht zersetzbaren Salpetrigsäure-Aether gewiss verdrängen würde. Zuerst liess ich ein Gemisch von 3 Theilen stärksten Ammoniakliquors und 1 Theil Alkohol von 95 Proc. in eine mit Salpetersäure von 1,42 halbgefüllte Retorte tröpfeln; es bildeten sich hier salpetersaures Ammoniak, salpetersaures Aethyloxyd und braune Dämpfe, aber keine Spur der gewünschten Verbindung. Hierauf verband ich einen Glaskolben mittelst eines zweimal gebogenen Rohres mit einer tubulirten Retorte, in welcher sich 2 Pfd. Salpetersäure von 1,42 befanden; das Rohr tauchte nur

ganz wenig in die Säure; den Retortenhals verband ich mit einer Flasche, in welcher ich Wasser vorschlug. Im Glaskolben befand sich ein Gemisch von 4 Th. Ammoniakflüssigkeit von 28° B. (0,886 spec. Gew.) und 1 Th. Alkohol von 95 Proc.; ich erwärmte dasselbe gelinde im Wasserbade, worauf alsbald eine lebhaft Reaction stattfand. Zuerst färbte sich die Salpetersäure dunkelbraun, dann wurde sie sehr heiss, entfärbte sich wieder und es zeigten sich kleine Jodkrystalle im Retortenhalse; hierauf bildeten sich dicke weisse Nebel und bald darauf trat zu meiner grossen Freude Salpetersäure-Aether (salpetersaures Aethyloxyd) auf, welcher das Jod löste und in schweren öligen Tropfen in die Vorlage überdestillirte. Das mit übergehende salpetersaure Ammoniak löste sich im Wasser und der Aether sammelte sich unten an. Gegen Ende der Operation löste sich derselbe in dem Wasser auf, offenbar weil dieses allmählig reicher an unzersetztm Alkohol wurde. Aus diesem Wasser konnte durch Destillation der Aether wieder für sich gewonnen werden, indem er zuerst überging. Aus den in Arbeit genommenen 2 Pfd. Salpetersäure erhielt ich $1\frac{1}{2}$ Unzen des Aethers.“

„Ich versuchte dann ein Gemisch gleicher Theile Ammoniakliquor und Alkohol in die Salpetersäure zu destilliren; dabei traten braune Dämpfe und salpetrigsaures Aethyloxyd, aber kein salpetersaures Aethyloxyd auf. Weitere zahlreiche Versuche haben mich überzeugt, dass sich letzteres im Grossen nicht vorthellhaft darstellen lässt, weil man das oben angegebene Verhältniss von Ammoniak und Alkohol nicht überschreiten darf.“

Herr Sticht geht von der Ansicht aus, dass die Bildung des salpetersauren Aethyloxyds bei Einleitung von alkoholhaltigem Ammoniakgas in Salpetersäure durch die gleichzeitige Anwesenheit des Ammoniaks bedingt werde, indem hier das letztere die Rolle des Harnstoffes spiele. Allein wir wissen bereits durch Persoz*), dass

*) Wittstein's Vierteljahrsschr. XIII. 603.

zur Darstellung des salpetersauren Aethyloxyds der Harnstoff nicht nothwendig ist, wenn man nur die Reaction des Alkohols auf Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen lässt — vorausgesetzt, dass Alkohol und Säure von möglichster Stärke sind.

Mittheilungen der agriculturchemischen Versuchstation an der Universität zu Jena.

Ueber den Gehalt der Pflanzen an Ammoniak und Salpetersäure während der Vegetationsperiode;

von

Dr. A. Hosäus.

erstem Assistenten am agriculturchemischen Laboratorium zu Jena*).

Anschliessend an meine Untersuchung über das Vorkommen und die Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure in den Pflanzen (*Ztschr. f. deutsche Landw.* 1864, Heft XI. u. *dies. Archiv*, 1865, Juniheft, S. 198) habe ich, dieselbe dort ausführlich angegebene Methode benutzend, im Laufe des vergangenen Sommers versucht, den Gehalt mehrerer Gewächse an den genannten Substanzen während der Vegetation festzustellen. Vorzüglich sind es die Getreidearten, welche den Versuchen unterworfen wurden, eine Wahl, zu der theils die in der schon genannten Arbeit gemachten Keimungsversuche, theils die leichte Beschaffung des zu bearbeitenden Materials, so wie auch die grosse Wichtigkeit derselben als Culturpflanzen veranlassten.

Die zu den Versuchen verwendeten Pflanzen wurden immer von einem und demselben Felde entnommen und der Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure darin von 4 Wochen zu 4 Wochen bestimmt.

Während der ersten Zeit der Entwicklung oder so lange, als die einzelnen Theile der Pflanze nicht völlig ausgebildet waren, um zur Untersuchung dienen zu kön-

*) Vom Herrn Verfasser im Abdruck aus der *Ztschr. für die Landw.* XVI. Jahrg. 1865, Heft 4. mitgetheilt. Die Red.