

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1860.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

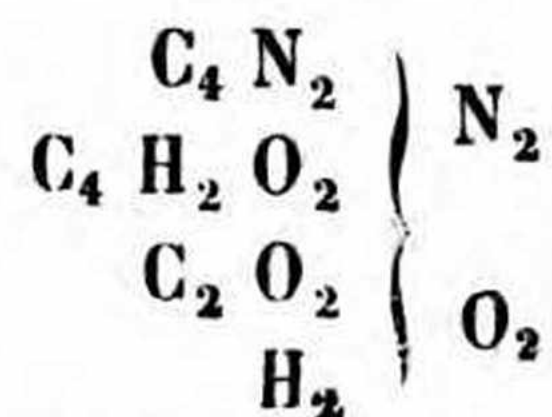
1860.

—
In Commission bei G. Franz.

482

bei der Zersetzung des Caffeins durch feuchtes Chlor neben Amalinsäure und Chloreyan gleichzeitig Methylamin auf; ich glaube aber nach dem Vorhergehenden annehmen zu dürfen (weil in dem Caffein nur 2 Aeq. Methyl vorhanden sind, welche in der Amalinsäure sich wiederfinden), dass das Methylamin nur einer secundären Zersetzung seine Entstehung verdankt.

Im Kreatin und Kreatinin, Glycocoll, Guanin und Xanthin kann man nach dem Vorhergehenden dieselben Radikale, nämlich Cyan, Glycolyl, Carbonyl, Methyl und Wasserstoff annehmen, in verschiedenartiger Verbindungsweise; hieran schliessen sich Theobromin und Caffein an, worin statt des Radikals Glycolyl das Radikal der Milchsäure und des Alanins (Lactyl) anzunehmen wäre. Dieselben Radikale lassen sich auch in der Harnsäure zu Grunde legen, obgleich ihre Constitution noch nicht mit der Sicherheit bekannt ist, wie die anderen einfacher zusammengesetzten Körper. Wenn ich daher als rationelle Formel derselben den Ausdruck:



vorschlage, so scheint mir derselbe nur in sofern Beachtung zu verdienen, als er gewisse thatsächliche Beziehungen zwischen der Harnsäure und den vorher beschriebenen Auswurfstoffen des thierischen Organismus, auf eine einfache Weise darstellt.

2) Herr Schönbein in Basel lieferte eine weitere

„Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.“

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxide des Kupfers.

Der gewöhnliche Sauerstoff verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur völlig gleichgiltig gegen das Ammoniak, während unter den glei-

chen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nicht nur auf den Wasserstoff sondern auch den Stickstoff der besagten Verbindung oxidirend einwirkt und mit demselben Salpetersäure bildet, woher es kommt, dass Ozon mit wässrigem Ammoniak Ammoniaknitrat liefert.

Meinen frühern Versuchen gemäss wird unter dem Einflusse des Platinmohres auch der gewöhnliche Sauerstoff befähiget die Elemente des Ammoniakes schon in der Kälte zu oxidiren und mit dessen Stickstoff salpetrichen Säure zu erzeugen, wie ich auch vor einigen Jahren zeigte, dass fein zertheiltes Kupfer in einem noch höhern Grade das Vermögen besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur O zur Oxidation des Ammoniakes, d. h. zur Bildung der letztgenannten Säure anzuregen (man sehe hierüber die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel I. Vol. pag. 482. 1857). Aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass die beiden Oxide des Kupfers, wie das Metall selbst sich verhalten, d. h. auch sie es vermögen, den gewöhnlichen Sauerstoff gegenüber dem Ammoniak thätig zu machen.

Kupferoxidul. Schon längst weiss man, dass das Kupferoxidul in kaustischem Ammoniak sich löst und diese Flüssigkeit, mit gewöhnlichem Sauerstoffe zusammengebracht, sich rasch bläue, welche Farbveränderung man natürlich der Oxidation des gelösten Oxidules zu Oxid zuschrieb und wesshalb die unter diesen Umständen erhaltene blaue Flüssigkeit als eine Lösung von Kupferoxidammoniak angesehen wurde.

Berzelius schon erwähnt, dass abgeschlossen von der Luft das reine Kupferoxid in kaustischem Ammoniak unlöslich sei, beim Zufügen eines Ammoniaksalzes aber sofort eine tiefblaue Flüssigkeit entstehe, aus welcher Thatsache der schwedische Chemiker den Schluss zog, dass das, was man bis dahin als gelöstes Kupferoxidammoniak betrachtet hatte, Auflösungen basischer Kupferdoppelsalze in Ammoniak seien.

Gibt es aber nach dieser Annahme kein Kupferoxidammoniak, so kann diese Verbindung auch nicht aus dem gelösten Kupferoxidulammoniak und reinem Sauerstoff entstehen. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass das Kupferoxidulammoniak in Berührung mit reinstem O sehr rasch tief lasurblau sich färbt, so fragt es sich, welcher Kupferverbindung die besagte Flüssigkeit ihre blaue Färbung verdanke. Die Sache verhält sich einfach so: während der Umwandlung des Kupferoxidules in Oxid wird auch ein Theil des Ammoniakes zu Wasser und salpetricher Säure oxidirt, welche letztere mit anderem Ammoniak und dem gebildeten

Kupferoxid zu einem in kaustischem Ammoniak löslichen Doppelsalze sich verbindet.

Ehe ich über diese Nitritbildung näheres angebe, sei noch bemerkt, dass nach meinen Erfahrungen es kein empfindlicheres Reagens auf die salpetrichsauren Salze gibt, als den mit verdünnter SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister, welcher durch die Nitrite augenblicklich auf das tiefste gebläuet wird, auch wenn sie nur spurweise vorhanden sind.

Ich füge noch bei, dass zu den sehr empfindlichen Reagentien auf die Nitrite auch die wässrige Uebermangansäure oder die Lösung ihres Kalisalzes gehört. Für sich allein wirken zwar diese Substanzen nicht aufeinander ein, wohl aber augenblicklich bei Anwesenheit einer freien Säure z. B. von SO_3 , unter welchen Umständen die Uebermangansäure entfärbt, d. h. zu Manganoxidul reducirt und NO_3 zu NO_5 oxidirt wird. Selbst sehr kleine Mengen eines Nitrites in einer mit SO_3 angesäuerten Lösung enthalten, lassen sich noch an der sofort eintretenden Entfärbung der gelösten Uebermangansäure erkennen.

Schüttelt man in einer litergrossen O-haltigen Flasche einige Gramme fein geriebenen Kupferoxidules mit 30 bis 40 Grammen kaustischen Ammoniakes zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau und hat die Einwirkung der erwähnten Substanzen aufeinander nur wenige Minuten gedauert, so lässt sich mit Hilfe unseres Reagens schon das Vorhandensein eines Nitrites nachweisen: die blaue Flüssigkeit nämlich, mit verdünnter SO_3 übersäuert, bläut den zugefügten Jodkaliumkleister merklich stark.

Lässt man unter jeweiligem Schütteln die genannten Materien einige Tage lang aufeinander einwirken und erhitzt man dann die bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläute Flüssigkeit mit einigem Kali oder Natron so lange, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, so liefert die durch Filtration vom ausgeschiedenen Kupferoxid getrennte farblose und bis zur Trockniss abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand, welcher folgende Reactionen zeigt.

1. Mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt verpufft er.
2. Mit Schwefelsäure übergossen entbindet er roth-braune Dämpfe, welche Untersalpetersäure sind.
3. Gelöst in Wasser und durch SO_3 übersäuert, entfärbt er zugefügte Uebermangansäure- oder Kalipermanganat-Lösung augenblicklich.
4. Seine wässrige und durch SO_3 übersäuerte Lösung zerstört rasch und reichlichst die Indigotinctur.

5. Die gleiche angesäuerte Lösung bläut augenblicklich den Jodkaliumkleister auf das allertiefste.

6. Die gleiche Lösung vermisch mit einer Eisenoxidullösung färbt sich sofort tiefbraun.

Diese Reactionen lassen nicht im mindesten daran zweifeln, dass unser Rückstand ein salpetrichtsaures Salz enthalte und beweisen somit auch, dass unter dem Einflusse des Kupferoxidules der neutrale Sauerstoff bestimmt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Elemente des Ammoniakes zu Wasser und salpetrichter Säure zu oxidiren, oder was dasselbe besagt, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes auf das in Ammoniak gelöste Kupferoxidul salpetrichtsaures Kupferoxidammoniak entstehe.

Leicht kann man sich von der unter den erwähnten Umständen erfolgenden Nitritbildung auf folgende Weise überzeugen.

Man feuchte Kupferoxidul mit kaustischem Ammoniak auf einem Uhrsälchen an und bedecke letzteres mit einem andern gleichen Sälchen, dessen concave und nach unten gerichtete Seite vorher mit Wasser benetzt worden. Hat man das obere Sälchen auf dem untern nur 10—12 Minuten liegen lassen, so enthält jenes auf seiner befeuchteten Seite schon so viel Ammoniaknitrit, dass einige darauf gebrachte Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters beim Zufügen verdünnter SO_3 augenblicklich auf das tiefste gebläut werden.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren, welches desshalb auch zu einem Collegienversuch benützt werden kann. Man benetze einige Gramme Kupferoxidules mit kaustischem Ammoniak in einem O-haltigen kleinen Fläschchen, hänge darin einen mit Wasser befeuchteten Streifen Ozonpapiere auf und verschliesse das Gefäss. Unter diesen Umständen wird der Papierstreifen schon nach 8 — 10 Minuten mit so viel Ammoniaknitrit behaftet sein, dass er, in stark mit Wasser verdünnte SO_3 getaucht, sofort auf das tiefste sich bläuet.

Befeuchtet man grössere Mengen Kupferoxidules mit starkem kaustischem Ammoniak in einem O-haltigen Gefässe, so tritt bald eine schwache Erwärmung des Gemenges ein und kommen weissliche Nebel zum Vorschein, welche von verflüchtigtem Ammoniaknitrit herrühren, wie man sich hievon leicht dadurch überzeugt, dass ein vorher mit verdünnter SO_3 getränkter Streifen Ozonpapiere in einer solchen Flasche sofort sich bläuet.

Kupferoxid. Wie wohl bekannt, nimmt kaustisches Ammoniak

bei vollkommenem Ausschluss von O oder atmosphärischer Luft kein Kupferoxid auf, wie lange auch beide Materien miteinander in Berührung stehen mögen. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Sauerstoff, unter welchen Umständen die Flüssigkeit immer tiefer lasurblau sich färbt.

Lässt man die wässrige Ammoniaklösung unter jeweiligem Schütteln mit dem Kupferoxid und O längere Zeit, z. B. eine Woche hindurch, zusammen stehen, so enthält die Flüssigkeit schon merkliche Mengen Nitrites, färbt sie also, wenn mit verdünnter SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister sofort auf das tiefste blau und liefert, mit Kali erhitzt und bis zur Trockniss abgedampft, einen Rückstand, der gerade so reagirt, wie der vorhin erwähnte mittelst Kupferoxidul erhaltene.

Diese Thatsachen zeigen, dass die allmähliche Bläuung des mit Kupferoxid und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung stehenden Ammoniakes mit der Bildung eines Nitrites auf das innigste zusammenhängt und beweisen somit, dass auch das Kupferoxid diesen Sauerstoff zur Oxidation des Ammoniakes zu bestimmen vermöge. Nicht unbemerkt will ich jedoch lassen, dass die besagte Nitritbildung ungleich langsamer als diejenige von statten geht, welche unter sonst ganz gleichen Umständen durch das Kupferoxidul bewerkstelliget wird.

Kohlensaures Kupferoxid. Dieses Salz löst sich bekanntlich auch bei völliger Abwesenheit von einem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft ziemlich leicht in kaustischem Ammoniak auf, damit eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit bildend, welche, mit verdünnter SO_3 übersäuert, selbstverständlich den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen vermag. Schüttelt man aber die blaue Lösung nur kurze Zeit mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so enthält dieselbe schon so viel Nitrit, dass sie, wenn mit SO_3 übersäuert, den besagten Kleister sofort deutlich bläuet. Bei längerer Berührung mit O wird die Flüssigkeit immer reicher an Nitrit, so dass sie hievon im Laufe einiger Tage schon sehr merkliche Mengen enthält, falls man dieselbe häufig mit O zusammen schüttelt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass selbst das im kohlensauren Doppelsalze gebundene Kupferoxid noch das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxidation des Ammoniakes anzuregen und zwar in einem noch höhern Grade, als es dem freien Kupferoxide zukommt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Lösung des kohlensauren Kupferoxides in kaustischem Ammoniak unter sonst gleichen Umständen

mit gewöhnlichem Sauerstoff merklich rascher Nitrit erzeugt, als diess das mit Ammoniak in Berührung stehende freie Kupferoxid thut. Möglicher Weise beruht dieser Wirkungsunterschied auf dem einfachen Umstande, dass das gebundene Oxid im flüssigen, das freie Oxid im festen Zustande dem vorhandenen Sauerstoff und Ammoniak dargeboten wird.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die in voranstehender Mittheilung besprochenen Gegenstände zeigen somit, dass das metallische Kupfer, dessen beide Oxide wie auch das kohlensaure Kupferoxid das Vermögen besitzen, den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxidation der Elemente des Ammoniak zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetricher Säure d. h. eines Nitritkupferdoppelsalzes zu veranlassen, wobei auffallend erscheinen muss, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniak immer nur bis zu NO_3 und nicht bis zu NO_5 oxidirt wird. Diese Thatsache, für welche ich bis jetzt noch keinen Grund anzugeben wüsste, dürfte für eine künftige Erklärung der sogenannten spontanen Nitrification nicht ohne alle Bedeutung sein und vielleicht darauf hindeuten, dass unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites vorausgehen möchte.

Wenn die Ergebnisse der neuern Untersuchungen es auch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht haben, dass das Ammoniak bei der freiwilligen Salpeterbildung eine wesentliche Rolle spiele und der Stickstoff desselben hauptsächlich zur Erzeugung der Salpetersäure diene, so sind doch meines Erachtens die nähern Vorgänge, welche bei dieser Nitrification stattfinden, bei weitem noch nicht genau genug erforscht, weshalb es schon längst in meiner Absicht liegt, die Ermittlung derselben zur Aufgabe einer einlässlichen Untersuchung zu machen, was, wie ich hoffe, auch demnächst geschehen soll.

3) Herr A. Wagner gab einen Auszug seiner

„Betrachtungen über den gegenwärtigen Standpunkt der Theorien der Erdbildung nach ihrer geschichtlichen Entwicklung in den letzten fünfzig Jahren.“

Wenn man den Entwicklungsgang einer Wissenschaft fast ein halbes Jahrhundert mit durchgelebt und mit Aufmerksamkeit verfolgt hat, so