

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1861. Band I.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1861.

In Commission bei G. Franz.

bei solchen Thieren hervorzubringen, kann nach diesen Beobachtungen unmöglich annehmen, dass das brasilianische Pfeilgift Strychnin enthalte.

Ich bin durch meine Erfahrungen zu der Ueberzeugung gelangt, dass das von Hrn. v. Martius aus Brasilien mitgebrachte Urari dasselbe Alkaloid wie das Curare enthält, womit Cl. Bernard, Pelikan und Kölliker ihre schönen Versuche angestellt haben, und folglich dass das aus dem Martius'schen Urari dargestellte Alkaloid identisch mit dem Curarin Boussingault's ist.

Herr Baron v. Liebig knüpfte an diesen Vortrag die Bemerkung, dass er das von Hrn. Buchner erhaltene Resultat durch eigene Erfahrung bestätigen könne, indem er bei einer früheren Untersuchung von in einer Kalebasse befindlichem Curare kein Strychnin daraus zu erhalten vermochte.

3) Herr Schönbein in Basel sandte

„Beiträge zur näheren Kenntniss der Nitrification.“

Es wird wohl kein Chemiker in Abrede stellen, dass die Oxidationsstufen des Stickstoffes zu den wichtigsten Verbindungen der Chemie gehören und desshalb eine genaue Kenntniss ihrer Bildungsweise höchst erwünscht sei. Der ausgedehnten Anwendung halber, welche man von der Salpetersäure und einigen ihrer Salze macht, bietet namentlich die Nitrification noch ein hohes praktisches Interesse dar, wesshalb dieselbe auch schon seit lange Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Und man darf wohl sagen, dass eine nicht kleine Zahl wichtiger hierauf sich beziehender Thatsachen ermittelt worden ist, von Priestley's und Cavendish's Zeiten an bis auf

unsere Tage herab. Aber immer noch, denke ich, haben wir den merkwürdigen Vorgang der Salpeterbildung nicht vollständig erkannt und lassen daher unsere Erklärungen darüber auch noch Vieles zu wünschen übrig.

Diese Lückenhaftigkeit unseres Wissens hat mich veranlasst, in neuester Zeit eine Reihe von Versuchen über die Nitrification anzustellen und da ich glaube, dass die dabei gewonnenen Ergebnisse zur genauern Kenntniss dieses chemischen Vorganges Einiges beitragen dürften, so erlaube ich mir, dieselben der Akademie vorzulegen, um so eher, als sie sich, zum Theile wenigstens, an meine bisherigen Arbeiten über den Sauerstoff eng anschliessen.

Zum bessern Verständniss der von mir ermittelten That- sachen, wird es zweckdienlich sein, zuerst die Mittel anzugeben, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bedient habe und welche es mir möglich gemacht, einige wichtige mit der Nitrification zusammenhängende Vorgänge kennen zu lernen.

I.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf die salpetrichte Säure und Salpetersäure, die Nitrite und Nitrate.

Die salpetrichte Säure oder was man sonst so nennt, wie auch die Untersalpetersäure mit Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit, welche meinen Versuchen gemäss ein oxidirendes Vermögen besitzt viel grösser, als dasjenige, welches einem gleich wasserreichen Salpetersäuregemisch zukommt, so dass Letzteres auf manche oxidirbaren Substanzen gar nicht mehr einwirkt, die von Ersterem noch auf das Lebhafteste oxidiert werden. Eine solche Materie ist das Jodkalium, wesshalb auch dieses Salz in Verbindung mit Stärkekleister als höchst empfindliches Reagens auf NO_3 und NO_4 dienen kann.

Wasser mit einem Zehntausendtel NO_3 oder NO_4 vermischt, färbt für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich blau-

schwarz; Wasser mit einem Hunderttausendtel Säure eben so, bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure; ja SO_3 -haltiges Wasser, dem nur ein Milliontel einer jener Säuren zugefügt worden, vermag den besagten Kleister, wenn auch nicht mehr augenblicklich, doch bald noch deutlich zu bläuen.

Die grössere Empfindlichkeit, welche der Jodkaliumkleister bei Anwesenheit von SO_3 gegen die stark verdünnten Säuregemische zeigt, rührt ohne Zweifel davon her, dass die Schwefelsäure die Bildung von Kalinitrit verhindert und desshalb das in ihnen vorhandene oxidirende Agens gänzlich zur Zersetzung des im Kleister enthaltenen Jodkaliums dienen kann.

Salpetersäure von 1,35 und völlig frei von NO_4 , auch nur mit wenigen Raumtheilen Wassers vermischt, vermag für sich allein (bei gewöhnlicher Temperatur) das Jodkalium nicht mehr zu zersetzen und daher auch den mit diesem Salze vermischten Kleister nicht mehr zu bläuen. Die gleiche Säure, mit dem hundertfachen Volumen Wassers verdünnt, welche also für sich allein den Jodkaliumkleister noch weniger bläut, thut diess jedoch augenblicklich, wenn in das Gemisch ein Zink- oder Kadmiumstäbchen eingeführt wird. Tausendfach verdünnte Säure, mit etwas SO_3 versetzt, bläut unter den gleichen Umständen den Kleister noch sehr rasch und selbst Wasser, das neben SO_3 nur ein Zehntausendtel unserer Säure enthält, färbt unter Beihilfe von Zink oder Kadmium den Kleister nach einiger Zeit noch tiefblau.

Nitrite. Wasser, das nur ein Zehntausendtel Kalinitrites enthält und mit SO_3 schwach angesäuert ist, färbt den Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit blau; gleich gesäuertes Wasser mit einem Hunderttausendtel Nitrites thut diess in wenigen Sekunden und selbst Wasser, welches neben SO_3 nur ein Milliontel Nitrites enthält, vermag den besagten Kleister im Laufe weniger Minuten noch augenfälligst zu bläuen, aus welchen Angaben erhellt, dass es wohl kein anderes Reagens auf die Nitrite geben dürfte, das an Empfindlichkeit dem durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister gleich käme.

Nitrate. Das mit chemisch reinem Kalisalpeter bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte und durch verdünnte SO_3 angesäuerte Wasser bläut den Jodkaliumkleister nicht im Mindesten, wohl aber augenblicklich und bis zur Undurchsichtigkeit tief beim Umrühren des Gemenges mit einem Zink- oder Kadmiumstäbchen; SO_3 -haltiges Wasser mit einem Hundertel Salpetergehaltes thut diess in wenigen Sekunden, mit einem Tausendtel in einer Minute und es lassen sich auf diese Weise noch viel kleinere Mengen eines Nitrates im Wasser erkennen. In einem folgenden Abschnitte wird gezeigt werden, wie man selbst noch ein Halbmilliontel eines im Wasser vorhandenen salpetersauren Salzes rasch und sicher nachweisen kann.

II.

Ueber das Verhalten des Ozons, Antozons und des neutralen Sauerstoffes zu den Nitriten.

Ozon (O). Wird eine verdünnte wässrige Lösung des Kalinitrites mit ozonisirtem Sauerstoffe in Berührung gesetzt, so verschwindet Letzterer ziemlich rasch und verwandelt sich das salpetrichtersaure Salz in Nitrat, was leicht daran erkannt wird, dass die besagte Lösung den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag.

Um von dieser oxidirenden Wirkung des ozonisirten Sauerstoffes möglichst rasch und bequem sich zu überzeugen, hänge man einen Streifen Filtrirpapieres, getränkt mit einer Nitritlösung, die nur ein Hundertel Salzes enthält, in ozonisirter Luft auf. Ist diese so stark mit Ozon beladen, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich sich schwarzblau färbt, so wird das nitriethaltige Papier, nachdem es nur 10–15 Minuten in der Ozonatmosphäre verweilt hat, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen, was zur Genüge beweist, dass in dem Papier auch keine Spur Nitrites mehr ent-

halten, d. h. dieses Salz vollständig in Nitrat verwandelt worden ist.

Antozon (Θ). Meinen neuesten Versuchen gemäss ist eine merkliche Menge freien positiv-activen Sauerstoffes im Wölsendorfer Flussspath enthalten und ich habe mich desshalb dieses merkwürdigen Mineralen zunächst bedient, um das Verhalten des Antozones gegen die Nitrite kennen zu lernen.

Wird eine verhältnissmässig kleine Menge einer stark verdünnten Kalinitritlösung, die aber den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen vermag, mit dem genannten Flussspathe ziemlich lange zusammen gerieben, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch Nitrit, wie man sich hievon mittelst des angesäuerten Kleisters leicht überzeugen kann, und diess ist selbst dann noch der Fall, wenn die gleiche Nitritlösung wiederholt mit neuen Portionen des Mineralen in der besagten Weise behandelt wird. Diese Lösung enthält nun aber nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides, d. h. verhält sich wie reines, mit dem Spathe zusammengeriebenes Wasser, welche Thatsache beweist, dass das Θ des Mineralen, trotz der Anwesenheit des Nitrites, auf das vorhandene Wasser sich wirft und jenes Salz unberührt lässt. Eben so wenig wird das salpetrichsaure Kali durch den mittelst concentrirter Schwefelsäure aus dem Bariumsuperoxid entbundenen Sauerstoff in Nitrat verwandelt. Ich glaube daher aus diesen Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass der freie positiv-active Sauerstoff als solcher gegen die Nitrite gleichgiltig sich verhalte.

Gewöhnlicher Sauerstoff (O). So weit meine Versuche bis jetzt gehen, berechtigen sie zur Annahme, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Nitrite nicht in Nitrate überzuführen vermöge. In einer geräumigen O-haltigen Flasche befinden sich schon seit vollen fünf Wochen 50 Gramme einer wässrigen Kalinitritlösung, die nur ein Tausendtel Salzes enthält, und obwohl dieselbe täglich zu wiederholten Malen mit dem überstehenden O lebhaft zusammen geschüttelt wird, so besitzt sie doch immer noch das Vermögen, den angesäuerten Jod-

kaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen. Streifen ungeleimten Papiere, mit der gleichen Nitrillösung getränkt und getrocknet, hängen ebenfalls schon Monate lang in eingeschlossenem gewöhnlichen Sauerstoff, enthalten aber immer noch Nitrit. Wenn nun diese so kleinen Mengen Nitrites in fünf Monaten nicht in Nitrat übergeführt wurden, so ist wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass diess in den nächsten Monaten geschehen, d. h. der gewöhnliche Sauerstoff überhaupt sowohl auf gelöste als feste Nitrite eine oxidirende Wirkung hervorbringen werde. Wird dagegen nitrithaltiges Papier der Einwirkung der freiströmenden atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verwandelt sich allerdings das im Streifen vorhandene Nitrit in Nitrat, wie ich mich hievon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe, wie auch davon, dass diese Umwandlung in eingeschlossener Luft durchaus nicht stattfindet. Die unter den erwähnten Umständen erfolgende Ueberführung eines Nitrites in Nitrat schreibe ich ohne Bedenken dem atmosphärischen Ozon zu, welches selbstverständlich auf das Nitratsalz wie der künstlich ozonisirte Sauerstoff einwirken muss. Ist auch die absolute Menge des jeweilen in der Atmosphäre vorhandenen Ozones nur eine äusserst kleine, so muss doch bei dem fortwährend um das nitrithaltige Papier stattfindenden Wechsel einer solchen Luft deren oxidirender Einfluss auf das salpetrichsaure Salz mit der Zeit sich bemerklich machen, wie wir diess auch an dem Jodkaliumstärkepapier sehen, welches in eingeschlossener Luft niemals, wohl aber in reiner und freiströmender sich bläut. In kalten Wintertagen ist bekanntlich die Luft nicht selten so ozonreich, dass das ihr ausgesetzte Jodkaliumstärkepapier (bei einiger Luftbewegung) schon im Laufe weniger Stunden tief gebläut wird. In solcher Luft habe ich verflossenen Winter zahlreiche vergleichende Versuche mit kalinitrit- und jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifen angestellt und immer gefunden, dass die Schnelligkeit der Bläuung der letztern Art von Streifen gleichen Schritt halte mit der Raschheit der Umwandlung des am Papiere haftenden Nitrites in Nitrat, welches Zusammengehen beider

Wirkungen für mich keinem Zweifel darüber Raum lässt, dass sie eine gemeinschaftliche Ursache haben, d. h. die eine und andere Wirkung durch das atmosphärische Ozon hervorgebracht werde.

Besagte Versuche wurden so angestellt, dass ich in eine geräumige lufthaltige Flasche die eine Hälfte eines jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifens steckte, die andere Hälfte in die freie Luft ragen liess und das Gefäss dicht verschlossen hielt. In einer andern gleich beschaffenen Flasche wurde ein nitrithaltiger Papierstreifen aufgehangen und dessen freie Hälfte der gleichen Luft ausgesetzt, welche das Jodkaliumstärkepapier umströmten. Natürlich blieben die eingeschlossenen Hälften dieser Papierstreifen völlig unverändert, während die freien Enden derselben die vorhin erwähnten Veränderungen erlitten, rascher oder langsamer, je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre. Bläute sich das Jodkaliumstärkepapier verhältnissmässig rasch, so dass dasselbe schon nach wenigen Stunden ziemlich tief gefärbt erschien, so war das Nitritsalz nach 24-stündiger Aussetzung völlig verschwunden, falls der Papierstreifen mit einer Lösung getränkt worden, die nur ein Tausendtel Nitrites enthielt. Bei langsamerer Bläuung des Ozonpapiers bedurfte auch das andere Papier einer längeren Einwirkung der freien Luft, damit das darin enthaltene Nitritsalz völlig in Nitrat verwandelt wurde.

Dass dem atmosphärischen Ozon auch noch anderweitige Oxidationswirkungen zuzuschreiben seien, ist kaum zu bezweifeln, für gewiss darf aber angenommen werden, dass die Nitrite, mögen sie künstlich oder anderweitig gebildet worden sein, in der freien Luft nicht bestehen können. ohne allmählich in Nitrate verwandelt zu werden, eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification nicht ohne Bedeutung ist und deshalb die Beachtung der Chemiker verdient.

Gebundenes Ozon. Dass unter geeigneten Umständen gleich dem freien — auch der chemisch gebundene ozonisirte Sauerstoff NO_3 in NO_5 überzuführen vermöge, werden die nach-

stehenden Angaben zeigen. Die Superoxide des Mangans und des Bleies (für mich $\text{MnO} + \Theta$ und $\text{PbO} + \Theta$) lassen zwar selbst in der Siedhitze das gelöste Kalinitrit unverändert, säuert man aber die Salzlösung z. B. mit verdünnter Salpetersäure an, so wird die Säure des Nitrites zu NO_3 oxidirt unter Bildung von Manganoxidul- oder Bleioxidnitrat. Das Silbersuperoxid wird bekanntlich von der kalten Salpetersäure anfänglich als solches aufgenommen, indem sie sich tiefbraun färbt; tröpfelt man zu einer solchen Lösung gelöstes Kalinitrit, so entfärbt sie sich rasch unter Bildung von Silberoxid- und Kalinitrat, wobei das NO_3 des Nitrites zu NO_5 oxidirt wird. Gelöste Uebermangansäure ($\text{Mn}_2\text{O}_2 + 5 \Theta$) oder die Lösung ihres Kalisalzes verhält sich gegen die Nitrite ebenfalls gleichgiltig, wird aber das Gemisch mit verdünnter Salpetersäure u. s. w. versetzt, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung der Uebermangansäure oder des Permanganates ein unter Bildung von Manganoxidul- und Kalinitrat. Unter geeigneten Umständen vermag ein Nitrit sogar das Eisenoxid zu Oxidul zu reduciren, wie daraus erhellt, dass aus dem braunrothen Gemisch einer verdünnten Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidlösung zugefügtes Kalinitrit ziemlich rasch Berlinerblau niederschlägt, wesshalb das besagte Gemisch als empfindliches Reagens auf salpetrichsaure Salze dienen könnte. Wie man sieht, gehören alle die genannten Superoxide zu der Gruppe von Sauerstoffverbindungen, welche durch das Wasserstoffsuperoxid desoxidirt werden oder zu den Ozoniden zu zählen sind.

Gebundenes Antozon. Wenn obigen Angaben gemäss selbst das freie Θ es nicht vermag als solches die Nitrite zu Nitraten zu oxidiren, so ist es wenig wahrscheinlich, dass das gebundene Antozon diese Wirkung hervorbringe. Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxid $\text{HO} + \Theta$ und haben meine frühern Versuche gezeigt, dass diese Sauerstoffverbindung, trotz ihres Rufes, ein eminent oxidirendes Agens zu sein, dennoch mit manchen höchst oxidirbaren Materien, z. B. mit Aether, Pyrogallussäure u. s. w. in Berührung stehen kann, ohne auf

dieselben oxidirend einzuwirken. Ich finde nun, dass HO_2 auch gegen die alkalischen Nitrite gleichgiltig sich verhält, wie daraus hervorgeht, dass in einem Gemisch von HO_2 und einer verdünnten Nitrillösung selbst nach wochenlangem Zusammenstehen doch immer noch die beiden Verbindungen nachweisen lassen. Besagtes Gemisch, mit einigen Tropfen verdünnter SO_3 -haltiger Chromsäurelösung vermischt, färbt den damit geschüttelten Aether lasurblau, welche Reaction die Anwesenheit von HO_2 darthut, wie das gleiche Gemisch auch den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, welche Wirkung das Vorhandensein eines Nitrites beurkundet. Anders aber verhält sich HO_2 unter der Mitwirkung des Platinmohres. Ist eine hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxides zur Nitrillösung gefügt worden und wird ein solches Gemisch mit dem besagten Metallpulver geschüttelt, so entwickelt sich hierbei allerdings eine merkliche Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases; es wird aber auch gleichzeitig das vorhandene salpetrichsaure Salz in Nitrat verwandelt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Flüssigkeit den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nun nicht mehr zu bläuen vermag.

Die unter diesen Umständen bewerkstelligte Umwandlung eines Nitrites in Nitrat zeigt, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der positiv-active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides gegen die gelösten Nitrite gerade so wie der negativ-active Sauerstoff sich verhält, wesshalb ich auch diese Thatsache als einen weitem Beweis für die Richtigkeit meiner alten Annahme betrachte, gemäss welcher dem Platin das merkwürdige Vermögen zukommt, das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren.

Nach meinem Dafürhalten befindet sich das zweite Sauerstoffäquivalent des Bariumsuperoxides im positiv-activen Zustand, und wenn nun $\ominus$ als solches NO_3 nicht zu Salpetersäure zu oxidiren vermag, so sollte sich auch $\text{BaO} + \ominus$, mit einer Nitrillösung und verdünnter Salpetersäure u. s. w. zusammengebracht, anders verhalten, als diess $\text{MnO} + \ominus$, $\text{PbO} + \ominus$ u. s. w. unter den gleichen Umständen thun. Die Erfahrung

lehrt, dass dem auch so ist. Trägt man in ein Gemisch verdünnter Salpetersäure und Nitritlösung Bariumsuperoxid ein, so bildet sich Wasserstoffsuperoxid und bleibt das vorhandene salpetrichsaure Salz unverändert, wie aus folgenden Thatsachen hervorgeht. Aether, mit dem besagten Gemisch geschüttelt, wird durch Chromsäurelösung lasurblau gefärbt, was beweist, dass er daraus HO_2 aufgenommen und es vermag die vom Aether abgetrennte Flüssigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister noch auf das Tiefste zu bläuen, woraus die Anwesenheit eines Nitrites erhellt. Und wie sich BaO_2 verhält, so auch die Superoxide des Kaliums u. s. w. d. h. diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Antozonide nenne. Es wird wohl kaum nöthig sein, hier ausdrücklich zu bemerken, dass ich das erwähnte so ungleiche Verhalten verschiedener Superoxide gegen die Nitrite als einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Annahme betrachte, gemäss welcher der in ihnen vorhandene thätige Sauerstoff in verschiedenen Zuständen sich befindet.

III.

Ueber die Umwandlung der alkalischen Nitrate in Nitrite auf nassem Wege.

Schon längst weiss man, dass die alkalischen Nitrate bei höherer Temperatur unter Verlust von Sauerstoff in Nitrite übergeführt werden, unbekannt ist aber meines Wissens bis jetzt noch die Thatsache gewesen, dass die gleichen salpetersauren Salze auch auf nassem Wege und bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrite umgewandelt werden können und ich will gleich anfänglich bemerken, dass in dieser Beziehung das salpetersaure Ammoniak vor allen andern alkalischen Nitraten sich auszeichnet.

Rührt man die etwas concentrirte kalte Lösung dieses Salzes nur wenige Augenblicke mit einem Kadmiumstäbchen um, so wird dieselbe schon das Vermögen erlangt haben, den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen,

und hat mit der besagten Lösung das Metall nur mässig lang in Berührung gestanden, so wird es matt erscheinen und einen graulichen Ueberzug zeigen, der mit wässrigem Schwefelwasserstoff übergossen, sich stark gelb färbt. Rührt man eine verhältnissmässig kleine Menge unserer Salzlösung mit einem Kadmiumstäbchen einige Minuten lang um, so wird dieselbe mit HS einen reichhaltigen Niederschlag von Schwefelkadmium, mit gelöstem Kali oder Natron einen solchen von Kadmiumoxidhydrat liefern, den widrigen Geschmack der Kadmiumsalze zeigen und das Curcumapapier bräunen. Hat man das Kadmium mehrere Tage lang auf die Nitratlösung einwirken lassen und wird Letztere nun bei mässiger Temperatur abgedampft, so entbindet sich während dieses Vorganges Ammoniak unter reichlicher Ausscheidung von Kadmiumoxidhydrat, und zieht man den erhaltenen Rückstand mit Wasser aus, so wird eine Lösung erhalten, die von dem genannten Oxid abfiltrirt und langsam verdampft, ein Salz zurücklässt, welches so gut als weiss ist, höchst widrig schmeckt, in Wasser sich löst, mit HS Schwefelkadmium erzeugt, beim Zufügen von Kali- oder Natronlösung einen Niederschlag von Kadmiumoxidhydrat gibt, mit Schwefelsäure heftigst aufbraust unter Entbindung rothbrauner Dämpfe und dessen höchst verdünnte Lösung den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister noch auf das Tiefste bläut. Alle diese Reactionen zeigen, dass das in Rede stehende Salz salpetrichsaures Kadmiumoxid ist; von vielen andern Arbeiten in Anspruch genommen habe ich aber noch nicht die Zeit gefunden, die Zusammensetzung desselben festzustellen und vielleicht hat ein anderer Chemiker Lust, es näher zu untersuchen. So viel erhellt indessen jetzt schon aus den voranstehenden Angaben, dass das Kadmium dem Ammoniaknitrat Sauerstoff entzieht, ein Theil des hierdurch gebildeten Metalloxides mit NO_3 . ein anderer Theil mit dem Ammoniak des Nitrates zu löslichen Verbindungen zusammentritt (vielleicht gemäss der Gleichung NH_3 , $\text{NO}_3 + 2 \text{Cd} = \text{NH}_3$, $\text{CdO} + \text{CdO}$, NO_3) und kaum wird nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass fein zertheiltes Kadmium die beschriebenen Wirkungen rascher, als das

dichte Metall hervorbringt. Aehnlich dem Kadmium, nur etwas langsamer, wirkt das Zink auf die Lösung des salpetersauren Ammoniaktes ein, wie schon daraus hervorgeht, dass die mit einem reinen Zinkstäbchen einige Minuten lang umgerührte Nitratlösung den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister tief bläut.

Um diese reducirende Wirkung des Metalles in augenfälliger Weise hervorzubringen, übergiesse man amalgamirte Zinkspäne mit einer etwas concentrirten Ammoniaknitratlösung, verschliesse das Gefäß und lasse bei gewöhnlicher Temperatur unter jeweiligem Umschütteln das Ganze einige Tage zusammen stehen. Während dieser Zeit bildet sich eine reichliche Menge Zinkoxides und zeigt sich in dem Gefäß ein deutlicher Ammoniakgeruch, wie auch die vom Amalgam abgegossene Flüssigkeit das Curcumapapier stark bräunt. Kaum brauche ich zu sagen, dass die gleiche Lösung den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut und alle sonstigen Reactionen der Nitrite zeigt. Die vom Amalgam abfiltrirte Flüssigkeit entbindet beim Abdampfen fortwährend Ammoniak unter Ausscheidung von Zinkoxid.

Bei der sonstigen Aehnlichkeit des Verhaltens des Zinkes mit demjenigen des Kadmiums sollte man vermuthen, dass bei der Einwirkung jenes Metalles auf das gelöste Ammoniaknitrat sich Zinknitrit bildete, was jedoch nicht der Fall ist. Ich habe wenigstens bis jetzt dieses Salz nicht auffinden können und es rühren die Nitritreactionen der mit dem Zinkamalgam behandelten Nitrillösung von salpetrichsaurem Ammoniak her.

Auch die übrigen in Wasser gelösten alkalischen Nitrats werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Kadmium und Zink unter Bildung der Oxide dieser Metalle zu Nitriten reducirt. Lässt man die Lösungen der Nitrats des Kalis, Natrons, Lithions, Barytes, Strontians, Kalkes und der Bittererde in Probegläschen mit Kadmium- oder Zinkstäbchen einige Zeit zusammenstehen, so werden dieselben alle den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläuen, wie überhaupt alle Nitritreactionen hervorbringen und selbstverständlich erfolgt die Re-

duction der Nitate zu Nitriten rascher bei erhöhter, als gewöhnlicher Temperatur. Lässt man gelösten Kalisalpeter mit amalgamirten Zinkspänen unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Wassers einige Stunden zusammen sieden, so ist die Lösung zum grössten Theile in Nitrit verwandelt, wie daraus erhellt, dass sie mit salpetersaurem Silberoxid einen reichlichen Niederschlag von Silbernitrit liefert. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass die Lösungen des Kali-, Natron- und Lithion-salpeters, nachdem Zink oder Kadmium mit denselben einige Zeit in Berührung gestanden, das Curcumapapier bräunen.

Was die reducirende Wirksamkeit der übrigen Metalle betrifft, so habe ich bis jetzt nur das Blei, Kalium und Natrium darauf geprüft und gefunden, dass auch sie die Nitate in Nitrite überzuführen vermögen. Lässt man einige Zeit ein Bleistäbchen mit gelöstem Ammoniaknitrat in Berührung stehen, so zeigt die Flüssigkeit das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen und wirft man auf eine Salpeterlösung Stückchen von Kalium oder Natrium, so wird während der Oxidation dieser Metalle ebenfalls Nitrit gebildet.

Bei diesem Anlasse will ich bemerken, dass mit Hilfe des Zinkes oder Kadmiums die kleinsten Mengen eines Nitrates, in Wasser gelöst, rasch und sicher sich nachweisen lassen, dadurch nämlich, dass dieses Salz mittelst der genannten Metalle zu Nitrit reducirt wird. Enthält ein Wasser z. B. nur ein Hunderttausendtel oder noch weniger irgend eines Nitrates und schüttelt man solches Wasser nur einige Minuten lang mit amalgamirten Zinkspänen, so wird dasselbe den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister schon merklich stark bläuen. Das Wasser meines Laboratoriums, aus benachbarten Bergen hergeleitet, enthält die gewöhnlichen Bestandtheile der aus Kalkgebirgen entspringenden Quellen und sein Nitratgehalt ist bis jetzt unbekannt gewesen. Schüttle ich nun eine verhältnissmässig kleine Menge dieses Wassers mit amalgamirten Zinkspänen nur einige Minuten lang lebhaft zusammen, so vermag es schon den angesäuerten Jodkaliumkleister stark zu bläuen, während natürlich reines Wasser

so behandelt diese Reaction nicht hervorbringt. Ich zweifle nicht daran, dass die Fähigkeit des Zinkes oder Kadmioms, die in Wasser gelösten Nitate in Nitrite überzuführen, sich nicht nur für qualitativ – sondern auch quantitativ-analytische Zwecke benützen lässt und dadurch Nitate da ermittelt werden können, wo bis jetzt noch keine aufgefunden worden.

Es sind jedoch nicht bloss metallische Substanzen, welche die Nitate in Nitrite zu verwandeln vermögen, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Wasserstoffgas mit Nitratlösungen in Berührung gesetzt, bringt nur langsam reducirende Wirkungen auf diese Salze hervor, rasch aber das bei der Wasserelectrolyse sich entbindende H. Ist durch eine etwas concentrirte Kali- oder Ammoniaksalpeterlösung der Strom einer kräftigen Säule auch nur wenige Minuten lang gegangen, so vermag sie schon den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Augenfälligste zu bläuen und zwar thut diess derjenige Theil der Lösung, welcher mit der negativen Electrode in Berührung gestanden. Verschliesst man das eine der beiden offenen Enden einer Glasröhre mit feuchter Blase, füllt dieselbe mit Salpeterlösung, stellt die Röhre in einen Glasbecher mit der gleichen Salzlösung gefüllt und führt die negative Platinelectrode z. B. in die Flüssigkeit der Röhre, die positive in diejenige des Becherglases ein, so wird nur die in der Röhre enthaltene Salzlösung den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister bläuen. Füllt man eine Grove'sche (porose) Thonzelle, in der ein Platinblech sich befindet, mit einer Nitratlösung und stellt dieselbe in den mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Porzellantrog, worin sich ein amalgamirtes Zinkblech befindet, so wird die Flüssigkeit der Thonzelle, nachdem die Kette geschlossen worden, schon nach einer Viertelstunde den angesäuerten Kleister bis zur Undurchsichtigkeit tief bläuen. Dass die unter diesen Umständen stattfindende Reduction der Nitate durch electrolytisch-ausgeschiedenen Wasserstoff bewerkstelliget werde, kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein und es erhellt hieraus, dass die Nitate ähnlich dem Salpetersäurehydrate

sich verhalten, und daher auch wie dieses einen depolarisirenden Einfluss auf die Platinelectroden der Grove'schen Säule ausüben müssen. Freilich vermögen die Nitratlösungen, selbst wenn sehr concentrirt, nicht, wie die stärkere Salpetersäure, allen electrolytisch entbundenen Wasserstoff aufzunehmen, wie diess die am Platinblech aufsteigenden Glasblasen zeigen. Es können daher auch die Nitrillösungen in der Grove'schen Säule die Salpetersäure nicht ersetzen, wenn wir auch von der bessern Leitungsfähigkeit der letztern ganz absehen. Nach meinen Erfahrungen wirken auch einige organische Materien reducirend auf die gelösten alkalischen Nitrate ein und zwar die Stärke, der Rohr- und Stärkezucker, das Glycerin, der Kleber, der Leim und die Blutkörperchen. Fügt man zu reinstem verdünnten Stärkekleister ein bisschen Kalisalpeter u. s. w. und lässt dieses Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, so erlangt dasselbe das Vermögen, den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen und natürlich die gleiche Reaction zu zeigen, wenn man es mit einigem Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure vermischt, welche Bläuung von dem Kalinitrit herrührt, welches durch die reducirende Wirkung des Kleisters auf das Nitrat entsteht.

Hiemit hängt nun eine von mir oft beobachtete und lange nicht erklärbare Erscheinung zusammen. Da meine Untersuchungen über den Sauerstoff es mit sich brachten, mich häufig des Jodkaliumkleisters als Reagens zu bedienen, so kam es oft vor, dass derselbe schon einige Tage nach seiner Bereitung durch verdünnte Schwefelsäure auf das Tiefste gebläut wurde, während er im frischen Zustande diese Eigenschaft durchaus nicht zeigte, welche Veränderlichkeit es nöthig machte, den Kleister jedesmal, so oft ich ihn als Reagens gebrauchte, mit verdünnter Schwefelsäure zu prüfen. Ich fand endlich, dass bei Anwendung sorgfältigst destillirten Wassers der Kleister das besagte Bläungsvermögen nicht erlangte, immer aber, wenn ich zu seiner Bereitung entweder das Röhrenwasser meines Laboratoriums oder destillirtes Wasser gebrauchte, dem vorher eine

kleine Menge Salpeters zugefügt worden. Da obigen Angaben gemäss das besagte Röhrenwasser kleine Menge eines Nitrates enthält und wie das Zink u. s. w., so auch der Stärkekleister dieses Salz zu Nitrit reducirt, so ist jetzt die erwähnte Thatsache leicht zu erklären. Aus dem Gesagten erschen wir, dass der zu Sauerstoffversuchen dienende Jodkaliumkleister mit reinstem Wasser zu bereiten ist, wenn man nicht Gefahr laufen will, aus den damit erhaltenen Reactionen irrthümliche Schlüsse zu ziehen.

Versetzt man die verdünnten Lösungen des Glycerins, Rohrzuckers, Stärkezuckers, Eiweisses, Leimes und der Blutkörperchen mit Kalisalpeter und lässt diese Gemische längere Zeit sich selbst über, so erlangen sie alle die Eigenschaft den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister zu bläuen und die anderweitigen Reactionen eines Nitrites hervorzubringen. Unter den genannten Substanzen reducirt jedoch der Leim, Kleber und die Blutkörperchen am kräftigsten, ihnen folgt das Eiweiss und Glycerin, diesen der Rohrzucker und am langsamsten wirkt der Stärkezucker. Die Lösungen der genannten organischen Materien, nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur sechs Wochen lang auf das Kalinitrat eingewirkt hatten, fand ich so, dass sie alle den angesäuerten Jodkaliumkleister bläueten, jedoch in verschiedener Stärke und es war die Leimlösung diejenige, welche die Nitritreactionen in stärkster Weise hervorbrachte. Ohne Zweifel gibt es noch andere organische Substanzen, welche dem Leim u. s. w. ähnlich desoxidirend auf die Nitate einwirken und es dürfte wohl der Mühe werth sein, von Seite der Physiologen diesem Gegenstand einige Aufmerksamkeit zuzuwenden, weil möglicher Weise die medicinische Wirkung der alkalischen Nitate damit in einiger Verbindung steht.

Schliesslich noch ein Paar Worte über eine Thatsache, welche der Erwähnung werth ist. Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass beim Schütteln des Zinkamalgames u. s. w. mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff neben Zinkoxid auch Wasserstoffsuperoxid gebildet wird. Ich finde nun, dass die Anwesenheit eines alkalischen Nitrates im Wasser die Erzeugung von HO_2 nicht

verhindert und somit gleichzeitig und nebeneinander Oxidations- und Reduktionsvorgänge stattfinden. Beim Schütteln salpeterhaltigen Wassers mit Zinkamalga und Sauerstoff wird das Nitrat zu Nitrit reducirt und das Wasser zu HO_2 oxidirt, wie schon daraus erhellt, dass so behandeltes Wasser den reinen Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen stark verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläut; die gleiche Flüssigkeit vermag aber auch den SO_3 -haltigen Kleister auf das Stärkste zu bläuen. Dass Wasserstoffsuperoxid sich neben einem Nitrit bildet, kann nicht mehr auffallend erscheinen, nachdem wir wissen, dass HO_2 gegen die Nitritlösungen sich chemisch gleichgiltig verhält.

IV.

Ueber die während der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft stattfindende Bildung des salpetric-sauren Ammoniaks.

Vor Jahren schon habe ich dargethan, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft, wenn auch sehr kleine, doch noch nachweisbare Mengen Salpetersäure erzeugt werden, welche Thatsache mich veranlasste, die Umstände, unter denen diese so merkwürdige Säurebildung stattfindet, auf's neue einer möglichst genauen Untersuchung zu unterwerfen, und dieselbe hat auch zu Ergebnissen geführt, welche nach meinem Dafürhalten nicht nur an und für sich interessant sind, sondern auch noch eine ganz besondere Bedeutung für die Theorie der Nitrification haben dürften.

Seit der Phosphor bekannt ist, weiss man auch, dass derselbe, sobald er bei gewöhnlicher Temperatur mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt, weisse Nebel um sich bildet, welche die Chemiker bis jetzt für phosphorichte Säure gehalten haben. Ich will sofort bemerken, dass meinen Beobachtungen zufolge diese Nebel nur in wasserhaltiger und nicht in voll-

kommen trockener Luft entstehen, wovon man sich durch den einfachen Versuch überzeugen kann, dass man ein völlig trockenes Stück Phosphors, an einem Platindraht aufgehangen, in eine lufthaltige Flasche einführt, deren Boden mit Vitriolöl bedeckt ist, unter welchen Umständen um den Phosphor keine Nebel zum Vorschein kommen. Die Richtigkeit der Annahme, dass die besagten Nebel von phosphorichter Säure herrühren, hätte schon desshalb bezweifelt werden sollen, weil dieselbe so leicht in Wasser löslich ist und die Qualme auch dann noch auftreten, wenn der mit der Luft in Berührung stehende Phosphor, an dem sich doch die Säure bilden muss, reichlichst vom Wasser umspült ist. Dass dieselben in der That nicht phosphorichte Säure sind, geht schon aus der Thatsache hervor, dass sie nicht die geringste Wirkung auf das befeuchtete blaue Lakmuspapier hervorbringen.

Bringt man in eine grössere lufthaltige Flasche eine Phosphorstange, bedeckt diese zur Hälfte mit Wasser und wartet ab, bis das Gefäss mit dichten Nebeln erfüllt ist, so wird ein feuchter Streifen Lakmuspapieres, in diesen Qualmen aufgehangen, sich nicht röthen, wohl aber bald durch das vorhandene Ozon gebleicht werden.

Lässt man in den gleichen Nebeln selbst stundenlang mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme verweilen, so wird die aus ihnen gepresste Flüssigkeit nicht sauer schmecken, aus welchen Thatsachen wohl geschlossen werden darf, dass die in Rede stehenden Nebel das nicht sind, wofür sie bis jetzt gehalten worden. Was sie seien, wird aus nachstehenden Angaben erhellen.

Hat man bei einer Temperatur von $16 - 18^{\circ}$ ein bis zur Hälfte mit Wasser bedecktes Stück Phosphors in einer geräumigen lufthaltigen Flasche so lange liegen lassen, bis dieselbe mit einem dicken Quahn erfüllt ist, entfernt man dann den Phosphor nebst dem säuerlich gewordenen Wasser aus dem Gefäss, spült dieses zum Behufe der Entfernung jeder Spur von Säure mit Wasser aus und führt nun eine verhältnissmässig

kleine Menge dieser Flüssigkeit in die Flasche ein, so verschwinden die noch vorhandenen Nebel allmählich, d. h. werden vom Wasser aufgenommen. Die so erhaltene Flüssigkeit reagirt nicht im mindesten sauer, hat aber das Vermögen, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Augenfälligste zu bläuen.

Um eine Flüssigkeit zu erhalten, welche diesen Kleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief bläut, dienen am bequemsten reine, mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme, welche man in grossen Ballonen aufhängt, in denen durch Phosphor, zum Theile mit Wasser bedeckt, fortwährend reichliche Nebel erzeugt werden. Wird ein Schwamm, nachdem er 6—8 Stunden in einem solchen Qualme gehangen hat, ausgedrückt, so zeigt das erhaltene Wasser die erwähnte Eigenschaft in einem hohen Grade. Zum gleichen Ziele, nur etwas langsamer, gelangt man, wenn der Boden eines grössern lufthaltigen Gefässes von weiter Mündung einige Linien hoch mit Wasser bedeckt, in dasselbe Becherglas mit Phosphor und einigem Wasser gestellt und die Mündung des grössern Gefässes mittelst einer Glasplatte verschlossen wird. Bei geeigneter Temperatur erlangt das Wasser dieses Gefässes im Laufe von 24 Stunden das Vermögen, den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister stark zu bläuen.

Diese Reaction des mit den Phosphornebeln in Berührung gestandenen Wassers beweist, dass darin eine oxidirende Materie vorhanden sei, die ihre Wirksamkeit unter denselben Bedingungen äussert, unter welchen die Nitrite diess thun.

Enthält das besagte Wasser wirklich ein salpetrichtsaurer Salz, so kann den Umständen nach, unter welchen sich dasselbe gebildet, dessen Basis keine andere, als das Ammoniak sein. Lässt man eine grössere Menge solchen Wassers bei mässiger Temperatur verdampfen, so erhält man einen Rückstand, der obwohl sehr winzig, doch noch gross genug ist, um damit entscheidende Versuche anstellen zu können. Mit concentrirter Kalilösung übergossen entwickelt derselbe Ammoniak,

das sich schon durch den Geruch erkennen lässt und natürlich durch die vorübergehende Bräunung des Curcumapapieres, die Erzeugung starker bläulich weisser Nebel um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen u. s. w. als solches sich erweist.

Diese Thatsachen beweisen somit, dass das fragliche Wasser an irgend eine Säure gebundenes Ammoniak enthält. Was nun die Natur dieser Säure selbst betrifft, so kann auch darüber kein Zweifel walten, dass sie NO_3 sei, da unser Wasser alle die charakteristischen Reactionen der Nitrite hervorbringt: augenblickliche Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters, rasche Entfärbung der erwärmten SO_3 -haltigen Kalipermanganatlösung, Ausscheidung von Berlinerblau aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung u. s. w.

Aus den gesammten im Voranstehenden erwähnten Thatsachen sind wir, glaube ich, berechtigt den Schluss zu ziehen, dass die in feuchter Luft um den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Nebel salpetrichsaures Ammoniak seien, eine Thatsache, die eben so auffallend erscheinen muss, als sie in theoretischer Hinsicht wichtig ist. Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass das in Rede stehende Wasser ausser Nitrit auch etwas salpetersaures Ammoniak enthält, wie daraus hervorgeht, dass jenes, bei der Siedhitze verdampft, einen kleinen Rückstand lässt, aus welchem Kali u. s. w. nach erkennbaren Mengen von Ammoniak entbindet. Enthielte das Wasser nur salpetrichsaures Ammoniak, so müsste das Salz bei der angegebenen Temperatur in Wasser und Stickstoff zerfallen und dürfte kein ammoniakhaltiger Rückstand bleiben. Die Anwesenheit eines Nitrates in unserem Wasser erklärt sich einfach aus der anderwärts angeführten Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff die Nitrite in Nitrate überzuführen vermag und da bekanntlich bei der Einwirkung des Phosphors auf die feuchte atmosphärische Luft Θ zum Vorschein kommt, so muss dasselbe wenigstens einen Theil des vorhandenen Nitrites in Nitrat verwandeln.

Es erhebt sich nun die Frage, wie das bei der langsamen

Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft auftretende salpetrichsaure Ammoniak gebildet werde. So viel ist zum voraus gewiss, dass der in diesem Salz enthaltene Stickstoff einzig und allein aus der Luft stammen kann, in welcher der Phosphor langsam verbrennt, und was den Wasserstoff des Salzes betrifft, so muss ihn das Wasser liefern, ohne dessen Gegenwart das Nitrit sich nicht bildet. Der Sauerstoffgehalt unseres Salzes kann ebenfalls aus der Luft, möglicher Weise aber auch vom Wasser herrühren.

Die einfachste Bildungsweise des fraglichen Nitrites wäre sicherlich die unmittelbare, d. h. diejenige, welche in der Verbindung zweier Aequivalente atmosphärischen Stickstoffes mit drei Aequivalenten Wassers bestünde, in welche zwei Materien bekanntlich das besagte Salz schon bei mässiger Erwärmung zerfällt und ich stehe auch nicht an, diese Bildungsweise als die wahrscheinlichste zu betrachten. Liebig hat vor einigen Jahren gezeigt, dass das Wasser durch blossen Berührungseinfluss bestimmt werden kann, mit einer andern Materie direct sich zu verbinden. Bei Anwesenheit des Aldehydes tritt dasselbe mit Cyan zu Oxamid zusammen, ohne dass ersterer bei diesem chemischen Vorgang in stoffliche Mittheilenschaft gezogen würde. Der Aldehyd bleibt unverändert und wirkt bloss durch seine Gegenwart. Wie unerklärlich für uns dermalen auch noch derartige Wirkungen sind, so kann an ihrer Thatsächlichkeit doch nicht mehr gezweifelt werden, und wenn nun der Aldehyd eine unmittelbare Verbindung des Wassers mit dem Cyan einzuleiten vermag, warum sollte unter geeigneten Umständen nicht auch Wasser und Stickstoff direct sich vereinigen können.

Wird aber ein solcher Vorgang für unwahrscheinlich erklärt, so ist man, um den zur Bildung des Ammoniakes erforderlichen Wasserstoff zu erhalten, zu der Annahme gezwungen, dass durch den Phosphor das Wasser zersetzt werde und das daraus frei gemachte H mit atmosphärischem Stickstoff zu Ammoniak sich vereinige. Ueberdiess muss man noch die salpetrichte Säure unseres Salzes aus atmosphärischem Sauer- und

Stickstoff entstehen lassen, alles Voraussetzungen, welche mir wenigstens ungleich gewagter vorkommen, als die Annahme, gemäss welcher das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors zum Vorschein kommende Ammoniaknitrit aus der unmittelbaren Verbindung des atmosphärischen Stickstoffes mit dem Wasser entspränge. Welche dieser Annahmen oder welche andere aber auch die richtige sein mag, jedenfalls ist die unter den erwähnten Umständen stattfindende Erzeugung des salpetrichtsäuren Ammoniakes eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification von nicht geringer Bedeutung ist, weil sie zeigt, dass unter geeigneten Umständen Ammoniak und salpetrichte Säure aus Wasser und atmosphärischer Luft gebildet werden können.

Nach den voranstehenden Mittheilungen wird es nun nicht mehr schwierig sein, sich Rechenschaft von einigen Reactionen des Wassers zu geben, das einige Zeit mit dem in der atmosphärischen Luft langsam verbrennenden Phosphor in unmittelbarer Berührung gestanden. Bringt man bei einer Temperatur von $16-20^{\circ}$ in eine geräumige lufthaltige Flasche ein zolllanges Stück Phosphors von reiner Oberfläche, zur Hälfte mit Wasser bedeckt, so wird diese Flüssigkeit schon nach einer halben Stunde das Vermögen besitzen, für sich allein den Jodkaliumkleister stark und nach einigen Stunden bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen. Da unter diesen Umständen um den Phosphor neben Anderem auch Ammoniaknitrit entsteht, so wird Letzteres natürlich wie die gleichzeitig entstehende phosphorichte und Phosphorsäure vom Wasser aufgenommen und dadurch die Säure des Nitritsalzes in Freiheit gesetzt, woher es kommt, dass das besagte Wasser schon für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Wird Wasser, das einige Tage lang mit langsam verbrennendem Phosphor in Berührung gestanden hat und daher stark sauer geworden ist, in einem kleinen Gefäss mit Kalilösung übersättiget und darin ein befeuchtetes Stück Curcumapapieres aufgehangen, so bräunt sich dasselbe, um beim Trocknen wieder gelb zu werden, wie sich auch um ein in das

Gefäss gehaltenes und mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen starke Nebel bilden, welche Reactionen über die Anwesenheit von Ammoniak keinen Zweifel gestatten. Dass dieses durch Kali aus der phosphatischen Säure entbundene Ammoniak von dem während der langsamen Verbrennung des Phosphors entstandenen Ammoniaknitrite herrühre, braucht kaum ausdrücklich bemerkt zu werden

Dass das saure Wasser auch Salpetersäure enthalte, lässt sich auf folgende Weise zeigen. Es wird eine grössere Menge der sogenannten phosphatischen Säure mit Kalkmilch gesättiget, die Flüssigkeit durch Auspressen und Filtriren von dem entstandenen Phosphite und Phosphate getrennt, dieselbe durch Abdampfen auf ein kleines Volumen zurückgeführt, mit gelöstem kohlelsauren Kali versetzt. Die von dem entstandenen kohlelsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei weiterer Concentration Krystalle von Kalisalpeter. Ich will nicht unterlassen hier zu bemerken, dass ich aus der phosphatischen Säure, welche ich aus einigen Pfunden Phosphors gewonnen hatte, nur wenige Gramme Kalisalpeters erhielt, was beweist, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft nur winzige Mengen von Salpetersäure erzeugt werden. Da obigen Angaben gemäss die um den Phosphor sich bildenden Nebel ausser dem Ammoniaknitrit auch einiges Nitrat enthalten, so ist kaum zu zweifeln, dass durch dieses Salz die Salpetersäure in die phosphatische Säure eingeführt wird.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne ihr noch einige Bemerkungen über den so merkwürdigen Vorgang der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft beizufügen. Anfangs glaubte man derselbe bestehe in einer einfachen Oxidation des Phosphors zu Phosphorsäure, und als PO_3 entdeckt war, fand man, dass dabei auch phosphorichte Säure gebildet werde. Später zeigte ich, dass der atmosphärische Sauerstoff ozonisirt und eine kleine Menge Salpetersäure gebildet werde. In neuester Zeit ist von mir nachgewiesen worden, dass bei der besagten Verbrennung merkliche Mengen

Wasserstoffsuperoxides entstehen und nun wissen wir, dass dabei gleichzeitig auch salpetrichte Säure und Ammoniak erzeugt werden, so dass die Erscheinung, welche man anfänglich für eine ganz einfache Oxidation des Phosphors ansah, aus einer Reihe gleichzeitig stattfindender chemischer Vorgänge sich zusammensetzt und nicht weniger als sechs verschiedene Verbindungen entstehen: PO_3 , PO_5 , NO_3 , NO_5 , NH_3 und HO_2 . Es ist diess ein kleines Stück von Geschichte der Chemie, welches zeigt, dass auch die bekanntesten und am meisten untersuchten Gegenstände chemischer Forschung nicht als erschöpft zu betrachten sind und selbst auf breitest getretenen Wegen immer noch dieser und jener Fund gethan werden kann, was sich beginnende Forscher wohl merken dürfen und ihnen den Trost gewähren mag, dass für sie ihre Vorgänger noch eine reiche Erndte einzuheimsen übrig gelassen haben.

V.

Ueber die Bildung von Nitrit aus gewöhnlichem Sauerstoff und Ammoniak unter Mitwirkung des Kupfers, seiner Oxide, des Kupferoxidcarbonates und des Nickels.

Kupfer. Dass wässriges Ammoniak, mit metallischem Kupfer, dessen beiden Oxiden und Carbonat in Berührung gesetzt, durch den gewöhnlichen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salpetrichter Säure und Wasser oxidirt werde, d. h. unter diesen Umständen Kupferoxidammoniaknitrit entstehe, habe ich in frühern Mittheilungen gezeigt. Meine neuern Versuche haben dargethan, dass unter dem Berührungseinflusse jener Substanzen der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird, auch auf das gasförmige Ammoniak in gleicher Weise oxidirend einzuwirken und da unter den genannten Materien das kohlensaure Kupferoxid als besonders wirksam sich erweist, so sei von ihm zuerst die Rede.

Bringt man auf einem Uhrschildchen fein geriebenes Kupfer-

oxidcarbonat (durch Füllung gelösten CuO , SO_3 mittelst NaO , CO_2 erhalten) unter eine geräumige, mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas gefüllte Glasglocke, unter der gleichzeitig ein offenes, mit concentrirtestem wässrigen Ammoniak gefülltes Glas sich befindet, so wird das grüne Kupfersalz allmählich tiefblau gefärbt und zugleich stark feucht werden. Diese Substanz in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure gelöst, liefert eine Flüssigkeit, welche den Jodkaliumkeister auf das Tiefste bläut, wie überhaupt alle die Reactionen hervorbringt, welche über die Anwesenheit eines Nitrites keinen Zweifel gestatten.

Die beiden Kupferoxide, im hydratirten und wasserfreien Zustande, wie auch das fein zertheilte Metall selbst verhalten sich auf eine ähnliche Weise, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie die Nitribildung ungleich langsamer bewerkstelligen, als diess das kohlessaure Kupferoxid thut.

Wenn in erklärender Hinsicht damit auch wenig genug gesagt ist, so will ich hier doch bemerken, dass die unter den erwähnten Umständen durch den gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligte Oxidation der Bestandtheile des Ammoniaktes mit der Neigung des Kupferoxides, Doppelsalze zu bilden, in einigem Zusammenhange stehen dürfte.

Da es wahrscheinlich kein reines gelöstes Kupferoxidammoniak gibt und alle die Flüssigkeiten, welche ich bis jetzt untersucht habe und als Lösungen jener Verbindung bezeichnet werden, als nitrihaltig sich erwiesen, dieselben auch die Baumwolle zu lösen vermochten, so vermuthe ich, dass die von dem verstorbenen Professor Schweizer und andern Chemikern zur Lösung der Pflanzenfaser angewendete Flüssigkeit ebenfalls nitrihaltig gewesen sei.

Nickel. Werden poröse Stücke reinen Nickels in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche mit kaustischem Ammoniak so übergossen, dass noch ein grosser Theil des Metalles über die Flüssigkeit hervorragt und schüttelt man letztere jeweilen um, so bläut sie sich allmählich, und lässt man bei gewöhnlicher Temperatur die erwähnten Substanzen wochenlang aufeinander

wirken, so erhält man eine lasurblaue Flüssigkeit derjenigen ähnlich, welche unter den gleichen Umständen mit metallischem Kupfer gewonnen wird und von der wir nun wissen, dass sie salpetrichtersaures Kupferoxidammoniak enthält.

Uebersäuert man die besagte lasurblaue Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so vermag sie den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, welche Reaction allein schon auf die Anwesenheit eines Nitrites hindeutet. Wird zu der lasurblauen Flüssigkeit gelöstes Kali oder Natron gefügt, so entfärbt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Fällung apfelgrünen Nickeloxides und dampft man die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, so liefert sie einen Rückstand, welcher alle Reactionen eines Nitrites zeigt. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass unter sonst gleichen Umständen das Nickel die erwähnte Nitritbildung ungleich langsamer als das Kupfer bewerkstelliget und verhältnissmässig nur geringe Mengen dieses Salzes selbst in ziemlich tief gefärbten Nickellösungen angetroffen werden. Ich will noch die Bemerkung beifügen, dass auch die Lösungen des reinen oder kohlen-sauren Nickeloxides in kaustischem Ammoniak bei längerer Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff die Eigenschaft erlangen, wenn mit SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister noch merklich stark zu bläuen.

VI.

Ueber das Vorkommen von Nitriten in der Natur.

Wenn ich nicht irre, nehmen die Chemiker an, dass es keine natürlichen Nitrite gebe. Dem ist aber nicht so; denn einmal kommt ein solches Salz im sogenannten Chilispeter und dann auch wohl ohne irgend eine Ausnahme im atmosphärischen Wasser vor.

Was den Chilispeter betrifft, so habe ich sowohl den rohen als gereinigten wiederholt untersucht und ist mir bis jetzt

noch keine Sorte desselben vorgekommen, deren Lösung den SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister nicht merklich stark gebläut, d. h. Nitrit enthalten hätte. Allerdings ist die Menge dieses Salzes im Verhältniss zum Nitrate nur eine äusserst unbedeutende; aber es scheint mir das Vorhandensein desselben eine Andeutung über die Entstehungsweise des südamerikanischen Salpeterlagers zu geben.

Meine neuern Untersuchungen über die Nitrification haben mich mehr als einen Fall kennen gelehrt, in welchem die Bildung eines Nitrites derjenigen eines Nitrates vorausgeht, weshalb ich auch geneigt bin zu vermuthen, dass das erste Stadium der natürlichen Salpeterbildung in der Erzeugung eines salpetrichtersauren Salzes bestehe und erst aus dessen Oxidation ein Nitrat hervorgehe. Eine solche Nitritbildung findet häufig, wie diess in frühern Mittheilungen gezeigt worden, schon bei gewöhnlicher Temperatur dann statt, wenn Ammoniak und gewöhnlicher Sauerstoff unter den Berührungseinfluss gewisser Materien z. B. des Kupfers oder dessen Oxide gestellt werden.

Wenn nun sicherlich die Bildung des riesenhaften Salpeterlagers in Südamerika unter ganz ungewöhnlichen Umständen stattgefunden haben muss und desshalb dieselbe für uns noch ein unlösbares geologisch-chemisches Räthsel ist, so hat doch die Vermuthung: es möchte der zu der Erzeugung des besagten Nitratlagers nöthige Stickstoff von thierischen Substanzen: Guano u. s. w. herkommen, Vieles für sich, und in dieser Hinsicht scheint mir namentlich die Thatsache, dass in dem Chilisalpeter noch Spuren von Ammoniak vorhanden sind, nicht ohne Bedeutung zu sein. Aller von mir bis jetzt untersuchte Salpeter dieser Art, wenn in einem verschlossenen Gefässe mit concentrirter Kali- oder Natronlösung übergossen, bräunt ziemlich rasch darin aufgehängenes feuchtes Curcumapapier, welches beim Trocknen in der Luft wieder seine ursprüngliche gelbe Färbung annimmt. Ferner bilden sich um ein in ein solches Gefäss eingeführtes und mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen bläulich weisse Nebel, welche Reactionen an der Gegenwart von Ammoniak nicht zweifeln lassen.

Das im Chilisalpeter enthaltene Nitrit und Ammoniak könnten möglicher Weise die noch überlebenden Zeugen jenes ersten Stadiums der Bildung des amerikanischen Salpeterlagers sein, welches in der Erzeugung eines Nitrites besteht, zunächst entstanden durch Oxidation des aus thierischen Resten hervorgegangenen Ammoniakes. Bei der Schwierigkeit, Bildungen wie diejenigen des in Rede stehenden Salpeterlagers chemisch zu erklären, hat man sorgfältigst alle Umstände zu beachten, welche zur Lösung des vorliegenden Räthsels führen könnten.

Hinsichtlich des Vorkommens eines salpetrichsauren Salzes in dem atmosphärischen Wasser haben meine darüber bis jetzt angestellten Untersuchungen Folgendes gelehrt. Alles Wasser, welches in Form von Regen oder Schnee im Laufe der letzten sechs Monate in Basel gefallen und mit Hilfe des SO_3 -haltigen Jodkaliumkleisters auf das Sorgfältigste von mir geprüft worden ist, hat ohne irgend eine Ausnahme bald mehr, bald weniger, immer aber nur sehr kleine Mengen eines Nitrites enthalten. Bisweilen enthielt davon ein solches Wasser so viel, dass dasselbe den angesäuerten Kleister sehr bald und tief bläute, manchmal war das Wasser so, dass eine Viertelstunde und mehr verging, bevor sich die Nitritreaction zeigte, während natürlich destillirtes Wasser unter sonst gleichen Umständen keine solche Wirkung hervorbrachte. Bei einem Besuche in Karlsruhe hatte ich unlängst Gelegenheit, den damals dort fallenden Regen zu untersuchen und auch in ihm fanden sich deutliche Spuren eines Nitrites vor.

Liebig und andere Chemiker haben schon längst salpetersaures Ammoniak im Regenwasser nachgewiesen und mit Hilfe des Zinkes lässt sich darin rasch und leicht ein Nitrat nachweisen. Regenwasser, welches so wenig Nitrit enthält, dass dasselbe den damit vermischten SO_3 -haltigen Jodkaliumkleister nur allmählich bläut, verursacht diese Reaction augenblicklich, nachdem es mit einer gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne einige Minuten lang lebhaft zusammen geschüttelt und abfiltrirt worden, in Folge nämlich der unter diesen Umständen bewerk-

stelligten Ueberführung des im atmosphärischen Wasser enthaltenen Nitrates in Nitrit. Kaum wird wohl daran zu zweifeln sein, dass das in solchem Wasser vorkommende salpetrichsaure Salz das Ammoniak zur Basis habe. Meines Dafürhaltens hängt das Vorkommen dieses Nitrites in der Atmosphäre, wenigstens eines Theiles desselben, mit den in ihr fortwährend stattfindenden electrischen Entladungen zusammen, in Folge deren, wie bei dem Cavendish'schen Versuch, aus den Elementen der Luft zunächst NO_2 entsteht (was in einer später folgenden Abhandlung gezeigt werden soll), welches sich mit dem in der Atmosphäre vorhandenen Ammoniak in Nitrat und Nitrit umsetzt, welche Salze vom atmosphärischen Wasser aufgenommen und auf die Erde geführt werden. Kaum ist nöthig ausdrücklich zu bemerken, dass ein Theil des im Regenwasser enthaltenen Nitrates aus Nitrit und atmosphärischem Ozon entstanden.

Bei Uebergabe dieser Abhandlung besprach Herr Pettenkofer seine Versuche, Jodstärke durch verschiedene Stoffe des thierischen Organismus zu entfärben, wodurch sich die gewöhnliche Reaction für die thierischen Gebilde unbrauchbar zeigt.

4) Herr von Martius trug vor:

a) „über den Charakter und die systematische Stellung der beiden Pflanzengattungen *Labatia* Swartz und *Pouteria* Aublet.“

Die Gattung *Labatia* ist zuerst von Swartz¹ beschrieben und zu Linne's Ordo XVIII., *Bicornes*, zwischen *Diospyros* und

(1) Prodr. 32. Flor. Ind. Occ. I. 263. t. 6.