

402. E. A. Grete: Ueber die Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die Frage, ob die Salpetersäure quantitativ in Ammoniak übergeführt werden könne, ist schon von so vielen Seiten experimentell zu beantworten gesucht, dass es fast überflüssig scheinen dürfte, sich abermals mit ihr zu befassen. Ueberblickt man die Resultate der zahlreichen Versuche in dieser Richtung, so ist der weitaus grössere Theil derselben negativ ausgefallen, während unter andern letzthin von Eder ¹⁾ hervorgehoben wurde, dass es nur unter bestimmten Bedingungen und Vorsichtsmassregeln gelingt, die Salpetersäure in alkalischer Lösung mit Zink und Eisen vollständig in Ammoniak überzuführen. Dagegen war es eine allgemein anerkannte Thatsache, dass durch Glühen mit Natronkalk bei weitem nicht aller Stickstoff als Ammoniak erhalten wird. Die grosse Umständlichkeit der bisher anzuwendenden Bestimmungsmethoden bei Anwesenheit höherer Oxydationsstufen des Stickstoffs bewogen mich, etwas eingehender das Verhalten der Salpetersäure beim Glühen mit Natronkalk unter verschiedenen Umständen zu studiren. Zunächst suchte ich durch Zusatz von Eisen- und Zinkfeile zum Natronkalk ähnliche Bedingungen herzustellen, wie sie sich für die Reduction in alkalischer Lösung bewährt haben sollen. Jedoch ging aus zahlreichen Versuchen das Resultat hervor, dass die gewünschte Reduction auf diesem Wege selbst nicht einmal bei Anwesenheit grosser Mengen organischer Substanzen annähernd quantitativ von Statten geht. Nur ein einziges Mal unter 20 Analysen wurde in reinem Salpeter 13.65 pCt. N statt 13.85 pCt. gefunden; alle übrigen für N gefundenen Zahlen bleiben unter 13 pCt. Es geht daher, wie schon bekannt, durch nascirenden Wasserstoff bei Glühhitze immer nur ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak über, ein Vorgang, der sich nach E. Schulze's Bemerkung ²⁾ bei Anwesenheit von nur wenigen Procenten Salpeter im innigen Gemenge mit organischen Substanzen (wie in Pflanzensäften) bis zum quantitativen steigern kann. Für alle Substanzen mit irgend höheren Salpetergehalt musste aber ein anderes Reductionsmittel versucht werden und ich wählte dazu, gestützt auf einige Beobachtungen, die ich an dieser Stelle übergehen will, Schwefelwasserstoff. Dessen Handhabung wäre nun allerdings eine schwierige gewesen, wenn sich nicht im Xanthogenat ein vortreffliches Mittel dargeboten hätte, den Schwefelwasserstoff im statu nascendi nach Belieben zu verwenden.

Die Reduction des angewandten reinen Salpeters ging im Gemisch mit Xanthogenat und Natronkalk so glatt beim Glühen vor

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 303 u. 311.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 389.

sich, dass fast genau die geforderte Menge Stickstoff 13.85 pCt. als Ammoniak gefunden wurde. Ob das bei der Reaction ebenfalls auftretende Mercaptan von wesentlichem Einfluss ist, habe ich noch nicht festgestellt; dagegen gaben Schwefelmetalle mit Natronkalk und nasirenden Wasserstoff bis jetzt nicht sehr günstige Resultate.

Von grösstem Interesse muss es natürlich sein, auch organische Nitroverbindungen auf dieselbe Weise zu reduciren, und ich hoffe darüber bald Ausführlicheres nebst analytischen Belegen mittheilen zu können.

403. E. A. Grete: Ueber die Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Substanzen.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von Hornabfällen und Wolle machte ich die Erfahrung, dass der Forderung einer weitgehenden Zerkleinerung oft nur mit den grössten Opfern an Zeit und Mühe genügt werden kann. Es schien mir daher wünschenswerth, sich nach einer Methode umzusehen, die das gewünschte Ziel möglichst rasch und vollkommen erreichte. Von chemischen Mitteln musste conc. Natronlauge ausgeschlossen werden, da sie während der Lösung zur Entwicklung einer kleinen Menge Ammoniak Veranlassung gab. Von ausgezeichnetem Erfolge war dagegen die Anwendung von conc. Schwefelsäure begleitet. Bekanntlich wird schon in Düngerfabriken die lösende Kraft der Schwefelsäure für organ. Substanzen ausgenutzt und ich fand, dass sie für die Zerkleinerung von Wolle, Horn, Leder u. s. w. mit Zuhülfenahme von Wärme bei quantitativen Bestimmungen vortreffliches leistet. Ueberschüssige Schwefelsäure wird durch Natronkalk leicht in Gyps übergeführt, wodurch die Masse vollkommen trocken wird. So einfach diese Operation an und für sich ist, so erlangt sie dadurch eine weitergehende Bedeutung für die Untersuchung aller stickstoffhaltigen organischen Substanzen überhaupt, weil die Analysen nach obiger Vorbereitung ausgeführt, gewöhnlich höhere Zahlen für Stickstoff lieferten, was besonders für die Eiweisskörper von grösster Wichtigkeit ist. Ebenso haben verschiedene Analysen der Eiweisskörper mit Xanthogenat und Natronkalk bedeutend höhere Zahlen ergeben, eine Thatsache, deren genaueres Studium mich in der nächsten Zeit beschäftigen wird.

Zürich, 22. Juli 1878.

Agriculturchemische Controlstation.