concentrirt wird, 2 bis 3 Tausendtheile des Gewichts der Säure schwefelsaures Ammoniak zu bringen. Das Salz löst sich auf und die Operation geht ihren gewöhnlichen Gang fort.

Die Stickstoffverbindungen, mit welchen die Schwefelsäure des Handels verunreinigt ist, sind die Ursache der Zerstörung der Platinkessel zum Concentriren der Säure; ihrer Gegenwart muß man die Veränderung zuschreiben, welche der Indigo erleidet, wenn seine Auflösung mit gelben Materien vermischt ist, die sich mit reiner Säure nicht bilden. Auch die Reinigung der Oele soll mit nitröser Schwefelsäure weniger gut von Statuten gehen.

Chlorwasserstoffsäure, die durch Zersetzen von Kochsalz mit solcher Schwefelsäure bereitet wird, muß nothwendig Chlor enthalten, was in vielen Fällen nachtheilig ist. Diese und mehr andere Nachtheile, die ich übergehe, werden nicht mehr existiren, wenn man sich des neuen hier vorgeschlagenen Reinigungsverfahrens bedienen wird *).

Ueber die Wirkung des Ammoniakgases auf glühende Kohlen;

von
Langlois.

In den meisten chemischen Werken findet man die Angabe, daß durch Hinüberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen Cyanwasserstoffsäure sich bilde. Thénard giebt an, daß, nach Clouet, Stickgas und Kohlenwasserstoff sich bilden, und eine in Wasser lösliche Substanz, die nach bittern Mandeln riecht und die man für Blausäure hielt. Liebig schreibt diese Entdeckung Scheele zu, die Abhandlungen dieses berühmten Chemikers geben aber diese Reaction nicht an, man findet darin nur, daß durch Erhitzen eines Gemenges von Sal-

*) Journ. de Pharm. XXVII, 271.

miak Holzkohlen und Pottasche bis zum Rothglühen, Cyankalium gebildet werde.

Obgleich die Vorstellung, Ammoniakgas und Kohlen zugleich bei einer hohen Temperatur auf einander wirken zu lassen, über ein halbes Jahrhundert hinaufsteigt, so ist der Versuch doch nie wiederholt worden. Die Bildung der Blausäure unter diesen Umständen scheint mir eine interessante, der Bestätigung werthe Thatsache.

Eine mit Kohlen gefüllte Porcellanröhre wurde in einen Reverberirofen gelegt; das eine Ende dieser Röhre stand mit einem Apparate in Verbindung, in welchem Ammoniakgas entwickelt und durch gebrannten Kalk getrocknet wurde; das andere Ende der Röhre stand mit einer Uförmig gebogenen Röhre in Verbindung, die mit einer Mischung aus Eis und Salz umgeben und so gebogen war, daß sie das Gas unter mit Wasser oder Quecksilber gefüllte Klocken leiten konnte. Als hierauf die Porzellanröhre hinreichend erhitzt war, liefs ich ohngefähr eine Stunde lang trocknes Ammoniakgas durch dieselbe strömen. Während dieser ganzen Zeit entwickelte sich ein brennbares Gas, was nur von einer sehr geringen Menge Ammoniak begleitet war. Die als Recipient dienende Uförmig gebogene Röhre enthielt in ihrem untern Theile eine Menge kleiner prismatischer Krystalle, deren Menge 15 Grm. betragen mochte. Die Untersuchung ergab, daß diese Substanz keine Cyanwasserstoffsäure, sondern cyanwasserstoffs. Ammoniak sei. Eisensalze wurden dadurch blau gefällt. Kali entwickelte daraus Ammoniak und verdünnte Schwefelsäure Blausäure. Sie erscheint sehr flüchtig, schwärzt sich nach einigen Tagen, und um so schneller, je wärmer die Temperatur ist. In einem Glase eingeschlossen zwischen Eis gestellt, hält sie sich einige Zeit unzersetzt und scheint beständiger als das nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltene cyanwasserstoffs. Ammoniak.

Die Ursache der Bildung des cyanwasserstoffs. Ammoniaks mittelst Kohle und Ammoniakgas konnte erst

richtig erkannt werden nach der Analyse des Gases, welches sich während der Bildung des cyanwasserstoffs. Ammoniaks entwickelt. Die genaueste Untersuchung ergab, daß dasselbe reines Wasserstoffgas ist. Es ist also irrig, nach Clouet anzunehmen, daß dieses Gas ein Gemisch von Stickstoff und von Kohlenwasserstoff sei.

Da wir nun die Producte der Reaction des Ammoniaks auf glühende Kohlen kennen, so wird es auch möglich sein, über ihre Bildung uns Rechenschaft zu geben; doch glaube ich, daß die Molekular-Constitution der Cyanwasserstoffsäure, wie sie bis jetzt angenommen wurde, nicht genau sein mag. Da man diese Säure stets erhält, wenn Cyan und Wasserstoff im Entstehungszustande zusammenkommen, so ist es natürlich, anzunehmen, daß das Cyan hier dieselbe Rolle spiele, als die Salzbilder in den Wasserstoffsäuren. Indessen führen die hier beobachteten Thatsachen zu der Ansicht, daß ein Wasserstoffazotür, im Zustande wo es aus einer Verbindung tritt, sich auch mit Kohlenstoff vereinigen und Cyanwasserstoffsäure bilden kann, ohne daß die Bildung eines binären Moleküls von Stickstoff und Kohlenstoff vorhergegangen sei. Wir können folglich annehmen, daß ein Verhältniß Ammoniak $N_2 H_6$ bei seiner Berührung mit glühenden Kohlen sich in $N_2 H_2 + H_4$ umändere, und daß die 4 At. Wasserstoff, gleich 2 Aequivalenten, durch 2 Aequivalente Kohlenstoff ersetzt werden, um Cyanwasserstoffsäure, $N_2 H_2 C_2$, zu bilden, die sofort mit einem Verhältniß unzersetzten Ammoniaks sich verbindet. In diesem Falle würde also der Kohlenstoff einen Theil des Wasserstoffs des Ammoniaks substituiren, wie das Chlor den Sauerstoff in den Metalloxyden, wenn diese der Einwirkung des Chlors unterworfen werden. Es ist ohne Zweifel, daß das Ammoniak im Ueberschuß vorhanden sein muß, wenn die Cyanwasserstoffsäure unter diesen Umständen sich bilden soll.

Ich glaube nicht, daß die Bildung des cyanwasserstoffs. Ammoniaks unter diesen Umständen leichter sich

erklären läßt, wenn man seine Zusammensetzung als Ammonium-Cyanür annimmt. Es müßte dann ein Äquivalent Ammoniak völlig zersetzt werden, der Stickstoff mit dem Kohlenstoff sich verbinden, von den 6 At. Wasserstoff würden 4 frei werden und 2 sich mit einem Verhältniß Ammoniak verbinden, um dasselbe zu Ammonium umzuändern. Auf diese Weise scheint die Reaction aber zu complicirt, um der Ausdruck der Wahrheit sein zu können.

Durch das Hinüberströmen von Ammoniakgas über glühende Kohlen erhält man in kurzer Zeit eine Menge cyanwasserstoffs. Ammoniak. Dieses Verfahren ist einfach und ich möchte es den andern Methoden vorziehen. Das so erhaltene Salz scheint mir, wie schon bemerkt, beständiger zu sein, als das, welches man durch Sättigen wasserleerer Blausäure mit Ammoniakgas erhält.

Durch Chlor wird das Salz unter lebhafter Wärme-Entwicklung zersetzt; es entstehen chlorwasserstoffs. Ammoniak und gasförmiges Chlorcyan, welches ich sammelte und verdichtete, indem ich es in einem mit einer kalmachenden Mischung umgebenen Recipienten aufnahm. Gegen Brom verhält sich das Salz ebenso, wie gegen Chlor.

In Wasser löst sich das cyanwasserstoffs. Ammoniak leicht auf und scheint dabei nicht unmittelbar zersetzt zu werden, wie Liebig angiebt; ich glaube selbst, daß es das einzige Mittel ist, das Salz einige Zeit unzersetzt zu erhalten. Es ist sehr leichtlöslich in Alkohol, aber weniger in Aether. Es ist ein sehr heftiges Gift; 5 Centigrm. in Wasser gelöst wurden einem Kaninchen gegeben, welches unmittelbar darauf einen Schrei ausstieß und aufhörte zu leben. Einem Hunde mittler Größe liefs man 1 Decigrm. geben, das Thier schüttelte sich einige Secunden, fiel hin und war bald todt. Nach der heftigen Wirkung dieses Salzes auf Thiere möchte ich glauben, daß das Ammoniak nicht wohl mit Erfolg als Gegengift für Blausäure angewandt werden kann. Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche

gemacht, die mir beweisen, daß das Ammoniak bloß durch seine reizenden Eigenschaften wirkt.

Gay-Lussac hat zuerst das cyanwasserstoffs. Ammoniak dargestellt, aber wegen der großen Flüchtigkeit dieses Salzes dessen Zusammensetzung nicht bestimmt. Liebig führt an, daß es aus 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Base bestehe. Da das von mir dargestellte Salz unter andern Bedingungen erhalten worden war, so wollte ich versuchen, ob es dieselbe Zusammensetzung habe. Gleich nach der Bereitung gab ich das Salz in ein fest verschlossenes Glas, welches genau gewogen wurde. Aus diesem Glase nahm ich eine kleine Menge des Salzes, welches in Wasser aufgelöst wurde. Durch Wiederwägen des Glases erfuhr ich das Gewicht des aufgelösten Salzes. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln brauchte ich keinen von der Flüchtigkeit des Salzes veranlaßten Verlust zu fürchten. Die Auflösung des cyanwasserstoffs. Ammoniaks wurde mit einer Auflösung von salpeters. Silber behandelt, wodurch sogleich ein weißer Niederschlag von Cyansilber entstand. Die Flüssigkeit war durch Salpetersäure schwach gesäuert. Es gaben:

I.	0,090	Grm. Salz	0,260	Grm. Cyansilber.
II.	0,082	„ „	0,245	„ „
III.	0,170	„ „	0,515	„ „

Das Mittel dieser Versuche ergiebt, daß 0,114 Grm. cyanwasserstoffs. Ammoniak 0,340 Cyansilber geben, die 0,068 Cyanwasserstoffsäure entsprechen. Nach diesen Versuchen besteht mithin das Salz aus:

1	Aeq. Cyanwasserstoffsäure	..	342,389
1	„ Ammoniak		214,478
			<hr/> 556,867.

Die Formel ist daher $N_2 H_6, C_2 N_2 H_2^*)$.

*) Annales de Chim. et de Phys. 3. Ser. I, 111.