Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Versuche über die Einwirkung des Salmiaks auf einige schwefelsaure Salze und auf Silber,

von

A. VOGEL in München.

Wenn man eine concentrirte Auflösung von grünem Eisen-Vitriol mit einer ebenfalls concentrirten Auflösung von Salmiak zu gleichen Raumtheilen vermengt, so bilden sich nach 24 Stunden durchsichtige Krystalle von hellgelber Farbe. Wird das Gemeng der beiden Flüssigkeiten, anstatt es stehen zu lassen, ins Kochen gebracht, so setzt sich sogleich eine bedeutende Menge von ockergelbem Pulver zu Boden, welche letztere Erscheinung bei der Auflösung des schwefelsauren Eisens, wenn sie für sich und ohne Salmiak bis zum Aufkochen erhitzt wird, obwohl in einem viel geringern Grade, ebenfalls stattfindet. Dieser gelbe, mit hinreichendem Wasser gewaschene, ockerartige Niederschlag verhält sich wie reines Eisenoxyd ohne Gehalt an Schwefelsäure.

Die oben erwähnten, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigten Krystalle sind sehr hart, durchsichtig, gelblichweiss und im Wasser viel weniger auflöslich als der grüne Vitriol selbst. Wenn sie in einer Glasröhre an der Weingeist-Flamme schnell erhitzt werden, so blähen sie schwach auf, ohne zu schmelzen, nehmen dann eine mattweisse Farbe an und verlieren ihre Durchsichtigkeit; hiebei entweicht, ausser dem Wasser, anfangs freies und zuletzt schwefelsaures Ammoniak. Bei einer Temperatur von $+ 50^{\circ}$ R. verlieren die Krystalle ihr Wasser und ihre Durchsichtigkeit nicht; aber bei einer Temperatur nahe am Kochpunkte des Wassers, werden sie undurchsichtig, ohne jedoch in Staub zu zerfallen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entsteht

kein Aufbrausen, aber sie treten der hinzugefügten Säure nach und nach ihr Krystallwasser ab und werden undurchsichtig.

Die Auflösung des durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes ist vollkommen farblos; durch blausaures Eisen-Kali entsteht in derselben ein bläulicher, beinahe weisser Niederschlag; auch die Gallustinctur wird davon nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit schwarz. Neutrales kohlensaures Kali giebt einen grauweißen Niederschlag, eben so Ammoniak und Kali; durch Einwirkung des letztern wird daraus Ammoniak entwickelt. Salpetersaures Silber schlägt kein Chlorsilber aus der Auflösung nieder, nur wird das Silber aus dem angewendeten Reagens nach einiger Zeit mit einem Ueberzug vom blauen ins weisse metallisch reducirt, woraus sich ergibt, dass sich in den Krystallen keine Hydrochlorsäure befindet und dass das im Wasser aufgelöste Salz folglich als ein schwefelsaures Eisen-Oxydul-Ammoniak zu betrachten ist.

Da in dem krystallisirten Salz keine Hydrochlorsäure enthalten ist, so handelt es sich darum, auszumitteln, was aus der im Salmiak gebundenen Hydrochlorsäure geworden sein könne. In Freiheit wird sie nicht gesetzt, denn beim Abdampfen der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit entwickelt sich aus derselben kein hydrochlorsaures Gas, auch wurde die Lackmустinctur von der Mutterlauge nicht stärker geröthet, als von der Auflösung des zu den Versuchen angewendeten schwefelsauren Eisens.

Bei dieser gegenseitigen Zersetzung bildet sich indessen auch kein Eisen-Chlorid, vielmehr ein Salz mit zwei Basen, in welchem die Hydrochlorsäure durch Ammoniak und Eisen-oxydul neutralisirt ist. — Wenn also der Salmiak einen Theil seines Ammoniaks an das sich bildende krystallisirte schwefelsaure Eisenammoniak abtritt, so nimmt er dafür aus dem grünen Vitriol gerade soviel Eisenoxydul wieder auf, als er bedarf, und bildet ein neutrales Doppelsalz, nämlich: das hydrochlorsaure Eisenoxydul-Ammoniak, welches in der Mutterlauge bleibt.

Beim Verdampfen der Mutterlauge und durch Abkühlen derselben krystallisirt diess letztere neben dem überflüssigen Salmiak, wovon es sich mechanisch leicht trennen lässt. Es zeigt sich in sehr harten, durchsichtigen Octaedern von urangelber Farbe; mit concentrirter Schwefelsäure braust es auf und entwickelt hydrochlorsaures Gas; ebenso wird, durch einen

Zusatz von Kalk. Ammoniak daraus entwickelt. An der Luft erleidet es keine Veränderung, wird nicht feucht und verwittert auch nicht in einer sehr trocknen und warmen Luft. Beim Erhitzen in einer Glasröhre, sublimirt sich Salmiak und es bleibt Eisenoxyd zurück. In Wasser ist es leicht auflöslich, aber nicht in Weingeist. Die wässerige Auflösung verhält sich zu den Reagentien als ein hydrochlorsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

Schwefelsaures Kupfer.

Wenn man in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer etwas Salmiak bringt, so nimmt die blaue Flüssigkeit augenblicklich eine smaragdgrüne Farbe an. Werden concentrirte kalte Auflösungen von Salmiak und Kupfer-Vitriol zu gleichen Raumtheilen mit einander vermengt, so entsteht ebenfalls eine grüne Flüssigkeit, und schon nach einer halben Stunde bilden sich bläulichweisse Krystalle, woraus sich ergibt, dass das entstandene Salz in Wasser weniger auflöslich ist, als die beiden angewendeten Salze einzeln genommen. Nach 24 Stunden Ruhe hat sich die Menge der Krystalle bedeutend vermehrt, und nun haben sie auch an Umfang sehr zugenommen. Die Bildung von grössern Krystallen findet aber auch dann statt, wenn man das Gemeng der beiden erwähnten Flüssigkeiten einige Minuten lang aufkochen und dann wieder abkühlen lässt.

Die entsandenen Krystalle sind von bläulichweisser Farbe; wenn aber durch ein zu lang anhaltendes Kochen nach dem Abkühlen etwas Kupfer-Vitriol mit angeschossen sein sollte, so ist dasselbe, durch seine azurblaue Farbe, von den bläulichweissen Krystallen leicht zu unterscheiden und zu trennen.

In warmer, trockner Luft verlieren sie ihr Krystallwasser und werden undurchsichtig; mit concentrirter Schwefelsäure brausen sie nicht auf, sondern werden nur durch den Verlust ihres Krystallwassers weiss; eine Auflösung der Krystalle in Wasser wird durch salpetersaures Silber nicht getrübt, woraus sich ergibt, dass keine Hydrochlorsäure darin enthalten ist.

In einer Glasröhre an der Weingeistflamme erhitzt, schmilzt das scharf ausgetrocknete Salz, und wird grün, wobei Wasser und schwefelsaures Ammoniak entweichen. Nach dem Erkalten nimmt es wieder eine weisse Farbe an. Es ist weniger auflöslich im Wasser, als der blaue Vitriol; vom kochenden

Wasser erfordert es $1\frac{1}{2}$ Theil, aus welcher heißen Auflösung sich beim Abkühlen sogleich Krystalle absetzen.

Wenn man die, von dem schwefelsauren Kupfer-Ammoniak abgegossene Flüssigkeit noch weiter abdampft, so bilden sich zeissiggrüne, an der Luft unveränderliche Krystalle, welche sich wie hydrochlorsaures Kupfer-Ammoniak verhalten.

Schwefelsaures Mangan

Durch das Vermengen concentrirter Auflösungen von schwefelsaurem Mangan und Salmiak entstehen nach Verlauf von einigen Tagen keine Krystalle, wenn man die gemengten Flüssigkeiten aber etwas abdampft und dann wieder abkühlen lässt, so bilden sich sehr harte, weisse Krystalle, welche weder dem Salmiak noch dem schwefelsauren Mangan ähnlich sind. Sie haben eine gelblichweisse Farbe, und sind durchscheinend. Bei 60 bis 70° Wärme verlieren sie zum Theil ihr Krystallwasser und werden undurchsichtig. In einer Glasröhre erhitzt, entweicht das Wasser und schwefelsaure Ammoniak. Von Hydrochlorsäure sind die gereinigten Krystalle vollkommen frei. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit enthält das andere Doppelsalz, bestehend aus Hydrochlorsäure, welche durch Manganoxyd und Ammoniak neutralisirt ist.

Man sieht, dass die drei erwähnten schwefelsauren Salze, aus Eisen, Kupfer und Mangan, durch Salmiak nicht vollkommen, sondern nur zur Hälfte zersetzt werden können, wobei sich das Ammoniak aus dem Salmiak, in zwei Theile theilt und zur Entstehung zweier Doppelsalze Veranlassung giebt, wovon das schwefelsaure schwerer auflöslich ist und zuerst krystallisirt.

Der Salmiak, welcher einen Theil seines Ammoniaks abgetreten hat, nimmt gerade soviel Metalloxyd, als er verloren, wieder auf, und bildet damit das andere Doppelsalz, in welchem die Hydrochlorsäure mit dem Ammoniak und dem Metalloxyd verbunden ist. Die auf die angegebene Weise dargestellten schwefelsauren Doppelsalze verhalten sich übrigens eben so, wie diejenigen welche sich bilden, wenn man nach Berzelius und Mitscherlich die Vitriole durch schwefelsaures Ammoniak zersetzt, oder als wenn man aus den genannten schwefelsauren Metallsalzen die Hälfte des Oxyds durch Ammoniak niederschlägt.

Die übrigen schwefelsauren, in Wasser auflöflichen Metallsalze verhalten sich wahrscheinlich zum Salmiak wie die hier untersuchten aus Eisen, Kupfer und Mangan.

Vom Gips ist es nachgewiesen, dass er im Wasser, welches Kochsalz oder Salmiak enthält, auflöslicher ist, als im reinen Wasser. Als ich Gipspulver mit Salmiakauflösung kochte, liess sich diese grössere Auflöslichkeit desselben zwar wahrnehmen; allein als die klare Auflösung des Gipses in Salmiak-Wasser abgedampft und der Salmiak durch Erhitzen davon sublimirt war, blieb reiner Gips zurück, welcher keine Spur von hydrochorsaurem Kalk enthielt.

Der schwefelsaure Baryt wird durch Kochen mit Salmiakwasser weder aufgelöst noch zersetzt.

Schwefelsaures Blei.

Wenn man eine verdünnte Auflösung von Salmiak nur einige Minuten lang mit schwefelsaurem Blei in Berührung lässt und dann die Flüssigkeit filtrirt, so ist sie bleihaltig, aber durch Aufkochen des schwefelsauren Bleies mit der Salmiakauflösung wird die Quantität des Bleies in derselben noch viel beträchtlicher. Wird das künstliche, hinreichend gewaschene, schwefelsaure Blei mit einer verdünnten Salmiakauflösung gekocht, und die Flüssigkeit noch kochend heiss filtrirt, so trübt sie sich während des Erkaltens und es setzen sich glänzende Krystalle von Chlorblei zu Boden; in der, von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit, ist nun schwefelsaures Ammoniak enthalten.

Wenn man etwas schwefelsaures Blei zu wiederholten Malen mit einer Quantität Salmiakauflösung kocht, und die Flüssigkeit jedesmal abgiesst, so gelangt man endlich dahin, das schwefelsaure Blei gänzlich zu zersetzen, woraus Chlorblei und schwefelsaures Ammoniak entstehen.

Die Bildung des Chlorblei's ist vorzüglich bedeutend beim ersten Aufkochen; allmählig geht die Zersetzung des schwefelsauren Bleies, so wie diess mehr basisch wird, schwächer von statten; in der 5ten und 6ten Aufkochung mit frischen Quantitäten Salmiakwasser wurden durch Hydrothionsäure noch Blei und durch salzsauren Baryt noch Schwefelsäure ange-

zeigt, was immer auf eine schwache Auflöslichkeit des schwefelsauren Bleies hindeutet. —

Salmiak auf Silber

Die Erscheinung, dass salmiakhaltige Mixturen die silbernen Löffel, wenn sie nicht gleich wieder gereinigt werden, schwarz machen, war schon vor langer Zeit von den Aerzten, so wie von Laien, beobachtet worden und Herr Dr. Wetzlar in Hanau hat dieselbe einer besondern Aufmerksamkeit gewürdigt. Er betrachtet den schwarzen Ueberzug im silbernen Löffel als ein Subchlorid des Silbers, welches in kaustischem Ammoniak auflöslich sein soll, und ist der Meinung, dass der schwarze Fleck auf *reinem* Silber nicht entsteht, sondern nur dann zum Vorschein kommt, wenn man ein Stück Kupfer in die Salmiakauflösung auf das Silber legt, und dass folglich der schwarze Ueberzug des silbernen Geschirres nur eine Folge des mit dem Silber legirten Kupfers ist *).

Um diese Versuche zu wiederholen, verschaffte ich mir ganz reines Silber und liess es in Blättchen schlagen, denn das im Handel vorkommende Blattsilber enthält zuweilen Spuren von Kupfer. Mit diesem reinen Silber machte ich folgende Versuche **): Silberblättchen mit einer verdünnten oder concentrirten Auflösung von Salmiak übergossen und in einer damit angefüllten, wohl verschlossenen Flasche, in der Dunkelheit aufbewahrt, oder auch dem Tageslicht ausgesetzt, erleiden in mehreren Monaten hinsichtlich ihres metallischen Glanzes keine merkliche Veränderung, obgleich sich in der Flüssigkeit immer schwache Spuren von Silber aufgelöst befinden.

Wird der Versuch aber so angestellt, dass man die mit der Salmiakauflösung bedeckten Silberblättchen der Luft aussetzt, so verliert das Silber allmählig seinen metallischen Glanz und verschwindet nach einigen Tagen grösstentheils und hinterlässt nur eine geringe Menge eines grauen Staubes, welcher leicht schmelzbar ist und sich wie Chlorsilber verhält.

*) Siehe Schweigger's Journal der Chemie und Physik. Bd. 52. S. 473. —

**) Dass das wässrige Kupferchlorid und Eisenchlorid das reine Silber augenblicklich schwarz machen, ist eine Thatsache, welche schon von Lebaillif und Smithson wahrgenommen wurde. —

Das Silber wird schneller angegriffen und aufgelöst, wenn man die, mit der Salmiakauflösung zerriebenen Silberblättchen in einen Glaskolben bringt, welcher einen sehr flachen Boden hat, so dass das Silber von der Flüssigkeit kaum bedeckt ist; man verschliesst den Kolben nicht hermetisch, wodurch der Zweck erreicht wird, dass die Luft Zutritt behält und dass sich das Wasser der Salmiakauflösung doch nicht so leicht verflüchtigt, denn in einem offenen Gefässe verdampft das Wasser zu schnell, der Salmiak krystallisirt, indem er vegetirend in die Höhe steigt, wodurch die Einwirkung auf das Silber gänzlich aufgehoben wird.

Wenn die Silberblättchen in der Salmiakauflösung grösstentheils verschwunden sind, so verhält sich die Flüssigkeit wie folgt: An ihrer Neutralität hat sie keinen Verlust erlitten und ammoniakalische Eigenschaften waren darin nicht wahrzunehmen. Wird sie mit einigen Tropfen destillirtem Wasser vermengt, so entsteht eine bedeutende Trübung und es setzt sich ein weisser Niederschlag zu Boden, welcher in Salpetersäure unauflöslich ist, sich aber in Ammoniak gänzlich auflöst; der Sonne ausgesetzt, wird der weisse Niederschlag bald schwarz und verhält sich ganz wie Chlorsilber; auch wird in der, von den Silberblättchen abgegossenen Salmiakauflösung durch Hydrothionsäure ein schwarzer Niederschlag hervorgebracht.

Wenn die concentrirte silberhaltige Auflösung mit so vielem Wasser versetzt ist, dass durch einen neuen Zusatz von Wasser kein fernerer Niederschlag mehr erfolgt, so wird die klar abgegossene Flüssigkeit durch Hydrothionsäure doch noch schwarz gefällt, aber durch Zusatz von Hydrochlorsäure lässt sich die Gegenwart des Silbers nicht darinnen nachweisen. Es folgt hieraus, dass sich in der concentrirten Salmiakauflösung eine beträchtliche Menge Chlorsilber befindet, wovon die grösste Menge durch Wasser niedergeschlagen wird, dass aber in einer verdünnten auch noch Spuren davon enthalten sind.

Uebrigens löst sich das, aus dem salpetersauren Silber, durch Kochsalz oder durch Hydrochlorsäure frisch niedergeschlagene Chlorsilber in einer concentrirten Auflösung von Salmiak vollkommen klar auf und wird daraus durch Zusatz von Wasser grösstentheils wieder niedergeschlagen. Die concentrirte silberhaltige Salmiakauflösung setzt zwar, wenn con-

centrirte Hydrochlorsäure hinzugefügt wird, Krystalle ab, welche indessen, durch Zusatz von Wasser, wieder aufgelöst werden; aber mit dem Verschwinden dieser Krystalle bildet sich ein weisser, pulverartiger, in Salpetersäure unauflöslicher Niederschlag, welcher an der Sonne schwarz wird, und sich wie Chlorsilber verhält.

Dass die Hydrochlorsäure in der concentrirten Salmiakauflösung einen krystallinischen Niederschlag bildet, ist nur dem Umstand zuzuschreiben, dass die Säure der Flüssigkeit Wasser entzieht, und folglich den Salmiak abscheidet, wie diess auch der Fall ist, wenn eine concentrirte Auflösung von salzsaurem Baryt mit Hydrochlorsäure, Salpetersäure oder mit zerflossenem salzsauren Kalk versetzt wird, wodurch sich salzsaurer Baryt absetzt, welcher in einer hinreichenden Menge Wasser gänzlich wieder auflöslich ist.

Dass nun in der Salmiakauflösung Silber enthalten ist, unterliegt, nach den angegebenen Resultaten, wohl keinem Zweifel; es bleibt aber noch auszumitteln, in welchem Zustande es sich darinnen befindet. Da bei einem gelinden Erwärmen der Salmiakauflösung mit Silber, Spuren von Ammoniak frei werden (denn das im Kolben über der Flüssigkeit aufgehängte Curcuma-Papier wird schwach bräunlich), so lässt es sich denken, dass auch die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch werden könnte, und somit wäre denn die Möglichkeit vorhanden, dass das Chlorsilber hier, vermittelst des abgeschiedenen Ammoniaks aufgelöst sein könnte; allein wenn man die Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhält, wodurch jede etwa frei gewordene Spur von Ammoniak verflüchtigt werden müsste, so wird doch die Flüssigkeit dadurch nicht im Geringsten getrübt, und es setzt sich kein Chlorsilber ab. Es scheint demnach, dass das Chlorsilber als solches in der neutralen Salmiakauflösung enthalten ist, aus welcher es aber grösstentheils, wie wir schon gesehen haben, durch Wasser wieder herausgeschlagen werden kann.

Wird die silberhaltige Salmiakauflösung bis zur Trockne abgedampft, und dann der Salmiak sublimirt, so bleibt das Chlorsilber zurück. Die Quantität des Chlorsilbers in dem silberhaltigen Salmiak ist indessen nicht zu gross, dass man die Verbindung als ein Doppelsalz betrachten könnte; auch scheint der

Silbergehalt keinen Einfluss auf die Krystallform des Salmiaks zu haben, denn die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen Krystalle, welche von denen des reinen Salmiaks nicht merklich verschieden sind; nur wird ein silberhaltiger Salmiak, wenn man ihn mit Hydrothionsäure benetzt, schwarz und in Wasser löst er sich nicht vollkommen auf, indem sich hier Chlorsilber absetzt.

Dass die Chloride mit alkalischer Basis eine Spur von Chlorsilber aufzulösen im Stande sind, ist schon von Gay-Lussac und Liebig, so wie von H. Rose nachgewiesen worden; wie weit diess mit dem Salmiak der Fall ist, habe ich noch durch folgende Versuche auszumitteln gesucht.

Wenn man eine kalte und concentrirte Auflösung von Salmiak mit einer ebenfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silber in kleinen Portionen versetzt, so entsteht im Berührungspuncte der beiden Flüssigkeiten ein weisses Pulver, welches durch Umrühren wieder verschwindet; man kann noch lange Silbersalz zufügen, bis dass endlich der Niederschlag sich nicht wieder auflöst, sondern schwebend in der Flüssigkeit bleibt und ihr ein milchiges Ansehen giebt. Wird letztere trübe Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so verschwindet der Niederschlag gänzlich, ein Beweis, dass das Chlorsilber in einer heissen Salmiakauflösung noch auflöslicher ist, als in einer kalten.

In einer kochenden concentrirten Salmiakauflösung kann man eine nicht unbedeutende Menge frisch gefälltes Chlorsilber auflösen. Lässt man die kochende Flüssigkeit, welche das Maximum von Chlorsilber aufgenommen hat, in einem verschlossenen Kolben an einem dunklen Orte langsam erkalten, so scheidet sich beim Abkühlen ein Theil Chlorsilber in kleinen undurchsichtigen Nadeln wieder ab, ein anderer bleibt aber darin aufgelöst.

Obgleich das Freiwerden des Ammoniaks aus der Salmiakauflösung, ohne Erwärmen derselben, wie wir weiter oben gesehen haben, nur wenig bemerkbar wird, so ist die Entwicklung des Ammoniaks doch viel bedeutender, wenn der Versuch bei einer hohen Temperatur angestellt wird. Zu dem Ende wurde auf den Boden einer Glasröhre etwas trockner Salmiak gebracht, und auf eine gewisse Entfernung in der horizontal liegenden Röhre ein Stück reines Silber. Letzteres

wurde vermittelt einer Weingeistlampe erhitzt, bis die Glasröhre sich erweicht, alsdann wurde durch eine andere Lampe der Salmiak erwärmt, um die Dämpfe desselben über das erhitzte Silber zu treiben. Es entwickelte sich nun aus der Mündung der Glasröhre viel Ammoniakgas, und ein in die Röhre gehaltenes Curcuma-Papier wurde sehr braun. —

S c h l u s s.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich:

- 1) Dass bei der Zersetzung des schwefelsauren Eisens, Kupfers und Mangans der Salmiak sein Ammoniak nur zum Theil an die genannten schwefelsauren Salze abtritt, und dafür eben so viel Oxyd wieder aufnimmt, als zu seiner Neutralisation nöthig ist, woraus zwei ammoniakalische metallische Doppelsalze entstehen, wovon das eine mit Schwefelsäure zuerst krystallisirt, während das andere mit Hydrochloresäure in der Mutterlauge bleibt.
 - 2) Dass der Gips und der schwefelsaure Baryt durch Salmiak keine Zersetzung erleiden.
 - 3) Dass das schwefelsaure Blei durch Salmiak gänzlich zersetzt wird, woraus schwefelsaures Ammoniak und Bleichlorid entstehen.
 - 4) Dass das reine Silber, in einer concentrirten Salmiakauflösung, beim Zutritt der Luft, fast gänzlich aufgelöst wird, und dass die Gegenwart des Kupfers zu dieser Einwirkung nicht nothwendig ist.
 - 5) Dass sich hierbei Chlorsilber bildet, welches in der Salmiakflüssigkeit aufgelöst bleibt.
 - 6) Dass die concentrirte Salmiakauflösung eine bedeutende Menge Chlorsilber auflöst, welches durch Wasser grösstentheils daraus niedergeschlagen wird.
 - 7) Dass die concentrirte kochende Salmiakauflösung noch mehr Chlorsilber auflöst, wovon sich durch langsames Abkühlen ein Theil wieder in kleinen Krystallen abscheidet.
 - 8) Endlich, dass aus den Salmiakdämpfen, wenn sie auf heisses, nicht glühendes Silber geleitet werden, eine beträchtliche Menge Ammoniak in Freiheit gesetzt wird.
-