VIII. *Ueber eine eigenthümliche Erzeugungsweise der salpetrichten Säure; von C. Schönbein.*

(Aus d. Monatsbericht d. Akad. Nov. 1856.)

Bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich bekanntlich der Sauerstoff, so wie er in der atmosphärischen Luft enthalten ist oder in den Laboratorien dargestellt wird, völlig gleichgültig sowohl gegen das gasförmige als wässerige Ammoniak, während nach des Verfassers früheren Versuchen der gleiche Sauerstoff, nachdem er den Einfluss der Elektricität oder des Phosphors erfahren hat, d. h. ozonisirt worden ist, die beiden Bestandtheile des Ammoniaks: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, woher es kommt, daß ozonisirter Sauerstoff mit Ammoniak salpetersaures Ammoniak erzeugt.

Die Thatsache, daß der unter dem Berührungseinflusse des Platins stehende Sauerstoff schon in der Kälte eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche er unter sonst gleichen Umständen für sich allein nicht zu verursachen im Stande ist, liefs den Verfasser vermuthen, daß unter Mitwirkung dieses Metalles auch der gewöhnliche Sauerstoff bei niederer Temperatur die Oxydation der Elemente des Ammoniaks bewerkstelligen könnte und nachstehende Angaben werden zeigen, daß dem so ist.

Bringt man mit wässerigem Ammoniak benetzten Platinmohr in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft und zieht man, nachdem diese Substanzen einige Zeit miteinander in Berührung gestanden, besagtes Metallpulver mit destillirtem Wasser aus, so findet sich in dieser Flüssigkeit Ammoniaknitrit vor, wie schon aus der einfachen Thatsache erhellt, daß besagter wässriger Auszug bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. den jodkaliumhaltigen Stärkekleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Hat der mit wässerigem Ammoniak benetzte Platinmohr auch nur eine Minute lang mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer

Luft in Berührung gestanden, so ist während dieser kurzen Zeit doch schon so viel salpetrichtsaures Ammoniak erzeugt worden, daß das Vorhandenseyn desselben durch das angegebene Mittel sich augenfälligst darthun läßt. Je länger die Berührung gedauert, desto größer natürlich auch die Menge des gebildeten Nitrites.

Im Vorbeigehen bemerkt der Verfasser, daß nach seinen Erfahrungen für das Nitrit es kein empfindlicheres Reagens giebt, als den verdünnten Stärkekleister mit einigem Jodkalium versetzt, welches Salz jedoch aus leicht einsehbarem Grunde durchaus frei von Jodat seyn muß. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit auch nur Spuren von Ammoniak-, Natron-, Kalinitrit u. s. w., so wird dieselbe bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das jodkaliumhaltige Stärkewasser augenblicklich auf das Stärkste bläuen, welche Reaction die Nitrate der gleichen Basen nicht hervorbringen. Der Verfasser bemerkt noch, daß die schwach angesäuerten Lösungen des Ammoniaknitrites u. s. w. auch die frische Guajaktinctur sofort bläuen, welche Wirkung die gleich beumständeten Nitratlösungen nicht verursachen.

Dichtes Platin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf Sauerstoff und Ammoniak ein; unter Mithülfe der Wärme erhält man jedoch mittelst Platindrahtes augenblicklich merkliche Mengen Ammoniaknitrites und zwar am bequemsten in folgender Weise:

Führt man das eine zur Spirale aufgewundene und erhitze Ende eines etwas dicken Platindrahtes in eine lufthaltige Flasche ein, welche vorher mit starkem Salmiakgeist ausgespült worden, und hält man über die Spirale einen mit angesäuertem jodkaliumhaltigen Stärkekleister behafteten Papierstreifen, so wird sich letzterer augenblicklich tief bläuen in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden Ammoniaknitrites. In dem Gefäße sieht man während der Anwesenheit des erhitzten Platindrahtes bald weißliche Nebel erscheinen, welche von salpetrichtsaurem Ammoniak herrühren; denn läßt man diese Dämpfe durch etwas destillirtes Wasser aufnehmen, so bläut dieses den angesäu-

ten jodkaliumhaltigen Kleister sofort auf das Tiefste, selbst wenn man die erhitzte Spirale auch nur wenige Sekunden in der Flasche hat verweilen lassen. Durch wiederholtes Einführen der erhitzten Spirale in ein etwas großes Gefäß, dessen Boden mit starkem wässerigem Ammoniak bedeckt ist, und häufiges Schütteln läßt sich in dieser Flüssigkeit bald so viel Nitrit anhäufen, daß man damit alle die übrigen diesem Salze zukommenden Reactionen hervorbringen kann.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher der Platindraht die Nitritbildung einleitet, so liegt sie noch unter der Rothgluth, wie daraus erhellt, daß eine erhitzte Spirale, welche selbst in völliger Dunkelheit kein Glühen mehr zeigt, immer noch die Nitritbildung zu veranlassen im Stande ist. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, daß auch Eisen- und Kupferdrähte die besagte Wirkung hervorbringen, zu welchem Behufe sie jedoch bis zum starken Glühen erhitzt seyn müssen.

Merkwürdiger Weise vermag, ähnlich dem Platin, auch das Kupfer den Sauerstoff zu bestimmen, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak Nitrit zu erzeugen, worüber nachstehende Angaben keinen Zweifel übrig lassen.

Befeuchtet man mit starker Ammoniaklösung in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche fünfzig Grammen fein zertheilten Kupfers, so wie man dasselbe bei der Reduction des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgas erhält, so erwärmt sich bald in merklichem Grade das Metallpulver, und sieht man in dem bedeckten oder verschlossenen Gefäß weißliche Nebel erscheinen, welche nichts anderes als Ammoniaknitrit sind, wie man sich hievon leicht durch folgende Mittel überzeugen kann.

Führt man in das mit solchen Nebeln erfüllte Gefäß einen mit angesäuertem Jodkaliumkleister befeuchteten Papierstreifen ein, so färbt sich dieser rasch blau; hält man nur kurze Zeit das gleiche Gefäß bedeckt mit einer feuchten Glasplatte (oder einem gleichbeschaffenen Uhrglase), so wird deren nach Innen gerichtete Seite darauf gegossenes, mit verdünnter Schwefelsäure versetztes jodkaliumhaltiges

Stärkewasser tief bläuen, oder hängt man mit Wasser benetzte Streifen von Filtrirpapier in dem Reactionsgefäß auf auch nachdem die vorhin erwähnten Nebel verschwunden sind und das Kupferpulver abgekühlt ist, so beladen sich diese Streifen bald mit so viel Ammoniaknitrit, daß ihr wässriger Auszug den angesäuerten jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste bläut.

Wird in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Flasche fein zertheiltes Kupfer mit wässrigem Ammoniak übergossen und das Gefäß luftdicht verschlossen, so findet beim Schütteln eine Gasverschluckung statt, wie man daraus ersieht, daß beim Oeffnen der Flasche unter Wasser in dieselbe die Flüssigkeit einströmt und damit das Gefäß theilweise oder ganz gefüllt wird, je nachdem der Inhalt desselben kürzere oder längere Zeit geschüttelt worden und die Menge des angewendeten Kupferpulvers kleiner oder größer gewesen.

Wendet man anstatt des reinen Sauerstoffgases atmosphärische Luft an, so wird der Sauerstoff derselben unter den erwähnten Umständen natürlich ebenfalls verschluckt und zwar so rasch, daß ein nur mäßig großes Luftvolumen im Laufe weniger Minuten seines Sauerstoffgehaltes vollständig beraubt werden kann. Bringt man z. B. in eine graduirte mit atmosphärischer Luft gefüllte Röhre von 42 Cubikzoll Inhalt fünf Grammen pulverförmigen Kupfers und so viel (etwas schwache) Ammoniaklösung, daß noch 35 Cubikzoll Luft in der Röhre zurückbleiben, so braucht man den Inhalt des luftdicht verschlossenen Gefäßes nur wenige Minuten lang lebhaft zu schütteln, damit beim Oeffnen der Röhre unter Wasser 7 Cubikzoll dieser Flüssigkeit eintreten. Bei Anwendung gehörig großer Mengen Kupferpulvers und lebhaftem Schütteln habe ich selbst einem Cubikfuß Luft im Laufe weniger Minuten allen Sauerstoff entzogen. Wie sich von selbst versteht, erlöschen brennende Körper augenblicklich im Reste der so behandelten Luft, d. h. verhält sich derselbe als Stickgas, und kaum wird nöthig seyn ausdrücklich zu bemerken, daß das bei diesen Versuchen angewendete wässrige Ammoniak sich rasch tief lasurblau färbt.

Der verhältnißmäfsig so grofsen Raschheit wegen, mit welcher unter den erwähnten Umständen der Sauerstoff vom Kupfer und Ammoniak aufgenommen wird, könnten diese Substanzen als Mittel zur Darstellung gröfserer Mengen von Stickgas aus atmosphärischer Luft, wie auch zu eudiometrischen Zwecken dienen.

Was die erwähnte lasurblaue Flüssigkeit betrifft, so ist sie keineswegs nur eine Lösung von Kupferoxydammoniak, sondern enthält auch noch salpetrichsaures Ammoniak, wie aus obiger Angabe sich schon zum voraus erwarten läfst und die nachstehenden Angaben darthun werden.

Wird besagter Flüssigkeit etwas Natronlösung zugefügt, und läfst man das Gemisch einige Zeit sieden, so scheidet sich schwarzes Kupferoxyd aus, und wird beim Filtriren eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Bis zur Trockniß abgedampft, läfst sie einen gelblich weissen noch etwas alkalisch reagirenden Rückstand, welcher, mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt, verpufft, mit Schwefelsäure übergossen, Dämpfe von Untersalpetersäure und Stickoxydgas entwickelt¹⁾, welcher ferner die durch Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung braun färbt, wie auch die mit Vitriolöl versetzte Indigolösung rasch zerstört. Natürlich bläut eine wässrige und mit verdünnter Schwefelsäure übersäuerte Lösung des besagten Rückstandes sowohl den jodkaliumhaltigen Stärkekleister als auch die frische Guajak-tinctur. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dafs in dem besagten Rückstand ein salpetrichsaures Salz enthalten sey, welches kein anderes als Natronnitrit seyn kann, und lassen schliessen, dafs in der lasurblauen Flüssigkeit neben dem Kupferoxydammoniak auch noch Ammoniakni-

1) Hr. Hofrath Wöhler theilte mir diesen Sommer mündlich die Notiz mit, dafs einer seiner Schüler aus der blauen Flüssigkeit, welche er beim Aussetzen von Kupferspänen und wäfsrigem Ammoniak an die Luft erhalten, mittelst Schwefelsäure rothbraune Dämpfe entbunden, die Sache aber nicht weiter verfolgt habe.

tritt vorhanden sey, welches bei Zusatz von Natron unter Bildung von salpetrichsaurem Natron und Ausscheidung von Ammoniak sich zersetzt.

Aus den in dem voranstehenden Aufsätze beschriebenen Thatsachen geht somit hervor, daß unter dem Berührungseinflusse des fein zertheilten Platins und des Kupfers der gewöhnliche Sauerstoff befähiget wird, die Elemente des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu salpetricher Säure, welche letztere mit anderem Ammoniak zu einem Nitrit sich vereinigt.

Die Frage, warum unter den erwähnten Umständen nicht Salpetersäure oder ein Nitrat anstatt der salpetrichen Säure oder eines Nitrites sich bilde, hofft der Verfasser bei einem andern Anlasse beantworten zu können.

IX. *Ueber die Krystallformen des kärntnerschen Vanadinits; von Dr. J. Schabus.*

Es ist bekannt, daß man die Frage, ob das vanadinsaure Bleioxyd dem phosphorsauren oder arsensauren isomorph sey, vor der Auffindung des kärntnerschen Vanadinits nicht entscheiden konnte. Ich war daher sehr erfreut, als mir vor ungefähr zwei Jahren von meinem Freunde Canaval, Kustos des kärntnerschen Landesmuseums, ein Stück des Vanadinits aus den Bleierzgruben vom Obir bei Windischkappel in Kärnten zur krystallographischen Untersuchung eingeschickt wurde.

Die an diesen Krystallen ausgeführten Messungen ergaben die Gröfse der Kante für das als Grundform gewählte Rhomboëder $= 89^{\circ} 44'$, welcher Werth die Isomorphie mit dem Mimetesit ($89^{\circ} 13'$), Pyromorphit ($88^{\circ} 29'$) (Haidinger, in den leicht fälschlichen Anfangsgründen der