Analogie so natürlich geleitet wurde, zuerst ausgesprochen; Hr. Berzelius berechnete sogar die Sauerstoffmenge, welche der Stickstoff und der Wasserstoff enthalten müßten. Chemiker, deren Meinung unzweifelhaft von großem Gewicht in der Wissenschaft ist, haben diese Meinung verworfen, und betrachten Stickstoff und Wasserstoff als einfache Körper. Andere Physiker und Chemiker von ausgezeichnetem Verdienste haben dagegen nicht gewagt sich hierüber auf eine entscheidende Weise auszusprechen. Noch andere endlich halten die Hypothese aufrecht, nach welcher das Ammoniak in seiner Zusammensetzung den Alkalien, Kali, Natron u. s. w. analog ist.

Sobald ich entscheidende Versuche erhalte, werde ich mich beehren die Academie mit ihnen bekannt zu machen.

V. *Beobachtungen über den Jod- und Chlorstickstoff; von Hrn. Sérullas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLII. p. 200.*)

Da einige Chemiker einen Schwefelstickstoff annehmen, ohne die Möglichkeit seiner Existenz erwiesen zu haben, so glaubte ich, daß man diesen Körper, falls er sich erzeugen könnte, erhalten müßte, wenn man Schwefelwasserstoff mit Jodstickstoff in Berührung brächte. Die bekannte -Wirkung des Jods auf den Schwefelwasserstoff machte eine Bildung von Jodwasserstoffsäure und Schwefelstickstoff unter diesen Umständen sehr wahrscheinlich.

Mengt man Jodstickstoff mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff, so tritt die Zersetzung fast plötzlich ein, wie man dies an der reichlichen Fällung einer weißen, wie Schwefelmilch aussehenden, Substanz erkennt. Da keine Gasentwicklung hierbei statt findet, so könnte man glauben, daß die gesuchte Reaction eingetreten sey. Unter-

tersucht man aber die Producte, so findet man nur Schwefel, jodwasserstoffsäures Ammoniak, und einen geringen Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure, herrührend von einer veränderlichen Menge Jod, die oft dem Jodstickstoff beigemengt ist, da ein größerer oder geringerer Theil des letzteren beim Auswaschen zersetzt, also das ungemein wenig lösliche Jod vorwaltend wird.

Die unvermuthete Gegenwart des Ammoniaks unter diesen Umständen ließ glauben, entweder, daß der Jodstickstoff durch das Auswaschen nicht völlig von dem gleichzeitig entstandenen jodwasserstoffsäuren Ammoniak befreit worden war, oder, daß sich, wegen geringer Verwandtschaft des Stickstoffs zum Schwefel, das Ammoniak durch einen Theil des Wasserstoffs der Schwefelwasserstoffsäure wieder erzeugt hatte, oder endlich, daß der Stickstoff möglicherweise unbemerkt entwichen war.

Jedenfalls war es nöthig den Versuch zu wiederholen, mit der Vorsicht, den Jodstickstoff so lange auszuwaschen, bis er das Curcumä nicht mehr röthete, und bis man durch Reagenzien sich die Gewißheit verschafft, daß das Auswaschwasser kein Ammoniak mehr enthielt.

Dieser, vollkommen ausgewaschene, Jodstickstoff wurde, wie vorhin, mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff gemengt. Die Resultate waren den früheren gleich; es wurde kein Gas entwickelt, dagegen Schwefel abgesetzt und jodwasserstoffsäures Ammoniak mit Ueberschufs an Säure gebildet. Bei mehrmaliger Wiederholung gab der Versuch immer dieselben Resultate.

Es muß noch bemerkt werden, daß die bekannten Detonationen des Jodstickstoffs fast immer bald die Schalen, bald die Trichter und Gläser zertrümmerten, bevor die Auswaschungen vollendet waren, und daß mich dies gezwungen haben würde, meine Versuche aufzugeben, wenn ich nicht gefunden hätte, daß der Jodstickstoff, wenn er auf die weiterhin beschriebene Weise bereitet wird, gar nicht oder nur sehr selten detonirt, sobald man ihn

im feuchten Zustande behandelt, wo auch die Detonationen nur schwach sind.

Dafs Ammoniak beständig zum Vorschein kam, war sehr merkwürdig, da man, wegen der stattfindenden Umstände, nur annehmen konnte, entweder, dafs es neu erzeugt oder durch den Schwefelwasserstoff blofs abgeschieden worden sey. Ich habe daher, aufser der fast augenblicklich und ruhig vor sich gehenden Zersetzung des Jodstickstoffs durch Schwefelwasserstoff, noch ein anderes directeres Mittel versucht, um die Reaction in allen ihren Producten zu verfolgen, deren aufmerksame Untersuchung allein die Zweifel in dieser Beziehung heben konnten.

In eine mit Wasser gefüllte Glocke, die umgekehrt auf einen ebenfalls Wasser enthaltenden Teller gestellt war, brachte ich eine gewisse Menge Jodstickstoff, eingeschlagen in Papier, damit nichts verloren gehe. Nun wurde das Ganze gelinde erhitzt. Es entwickelte sich sehr wenig Stickgas, es schied sich Jod ab, und der Jodstickstoff wurde schnell und vollständig zersetzt. Die Flüssigkeit gab, bei Untersuchung mit Reagenzien, Ammoniak.

Derselbe Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur und bei gröfserem Verhältnifs von Wasser wiederholt. Nach einigen Stunden verrieth sich das freie Jod durch eine Färbung der Flüssigkeit; auch trat allmählig eine schwache Gasentwicklung ein. Die filtrirte und eingedampfte Flüssigkeit hauchte, bei Behandlung mit Kalk, Ammoniak aus. Zur vollständigen Zersetzung einer gewissen Menge Jodstickstoff, die im Wasser sich selbst überlassen wurde, bedurfte es eines oder zweier Tage.

Bei andern, auf ähnliche Weise, sowohl in der Kälte als in der Wärme angestellten, Versuchen wurde so viel verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure hinzugesetzt, bis dafs das Wasser, in welchem sich der Jodstickstoff befand, das Lackmuspapier hinlänglich röthete. Die Zer-

setzung geschah in einigen Minuten, auch setzte sich, ohne Gasentwicklung, Jod ab. Das Daseyn des Ammoniaks wurde wie vorhin ermittelt.

Es ist noch zu bemerken, dafs, wenn man bei diesen Versuchen Jodstickstoff, so wie er durch das gewöhnliche Verfahren erhalten wird, anwendet, und man ihn in reinem Wasser erhitzt, oder ihm, selbst in sehr kleinen Portionen, verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure hinzusetzt, sehr starke Zerplatzungen und oft selbst Verpuffungen entstehen, welche die Gefäße zertrümmern. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man den Jodstickstoff durch Vermischung einer alkoholischen Jodlösung mit flüssigem Ammoniak bereitet.

Diese sehr merkwürdige Verschiedenheit läßt sich von mehreren Ursachen ableiten. Erstlich muß der mit Alkohol bereitete Jodstickstoff eine in allen Theilen vollkommnere und deshalb festere Verbindung darstellen, und, da er sich in einem Zustande von außerordentlicher Zertheilung befindet, auch bei Bewegung oder bei einem Druck eine weit geringere Reibung erleiden. Ueberdies weiß man, dafs die Detonation dieser Substanz, wenn sie feucht ist oder sich unter Wasser befindet, nur von Theilchen zu Theilchen geschieht; die Detonationen werden der Masse der einzelnen Theilchen proportional seyn, und diese ist bei dem nach der letzten Vorschrift bereiteten Jodstickstoff unendlich klein gegen die bei dem pulverförmigen Jodstickstoff.

Bis hieher, und vor Allem nach den blofs mit Wasser angestellten Versuchen, hatte ich geglaubt, dafs das Ammoniak schon gebildet in dem Jodstickstoff enthalten sey, dafs also dieser Körper nur ein Jod-Ammoniak *) darstelle, von dem das Ammoniak blofs

*) Eine solche Zusammensetzung schien mir eine Zeit lang um so wahrscheinlicher, als sie die, mit Luft- und Wärmeentwicklung begleitete, Detonation des Jod- und Chlorstickstoffs durch die Analogie mit der bekannten Wirkung des Chlors auf das Ammoniak genügend erklärte.

abgeschieden werde; denn es schien mir unwahrscheinlich, daß gleichzeitig und fast unter gleichen Umständen, d. h. in Wasser, Ammoniak zersetzt und wieder gebildet werden würde, was indess wirklich der Fall ist.

Der Jodstickstoff zersetzt, gleich andern Jodüren, Chlorüren und Bromüren, das Wasser; der Wasserstoff verbindet sich theils mit dem Stickstoff zu Ammoniak, theils mit einer Portion Jod zu Jodwasserstoffsäure; der Sauerstoff dagegen bildet, mit dem übrigen Jod, Jodsäure. In der That findet man in dem Wasser, worin der Jodstickstoff aufbewahrt oder, zur rascheren Erlangung eines Resultats, erhitzt worden ist, jodsaures und jodwasserstoffsäures Ammoniak, auch überdies Jod, herrührend von einer unmittelbaren Zersetzung einer gewissen Menge Jodstickstoff in Jod und Stickstoff.

Schüttet man eine Lösung von kaustischem Kali oder eine Kalkmilch nach und nach in kleinen Portionen zu Wasser, worin sich Jodstickstoff befindet, so bildet sich, unter Freiwerdung von Ammoniak, jodsaures Kali oder Kalk, wobei fast kein Stickstoff entwickelt wird, wenn man nur das Alkali nach und nach vorsichtig hinzuthut. Die reichliche Gasentwicklung, welche vorhin bemerkt worden ist, findet nur dann statt, wenn man das Alkali in Masse und in concentrirter Lösung hinzufügt; daraus entspringt eine Temperaturerhöhung, die hinreichend ist, den Jodstickstoff in Stickstoff und Jod zu zersetzen, auf welches letztere dann das Kali in seiner gewohnten Weise wirkt.

Wie man gesehen, geschieht die Zersetzung des Jodstickstoffs im Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur in kürzerer oder längerer Zeit, dagegen rasch in der Wärme oder auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure. Der letztere Fall schließt die Bildung der Jodwassersäure aus, welche dagegen im ersten Falle, bei alleiniger Anwendung von Wasser, stattfindet.

Die Gegenwart dieser Jodsäure ist leicht zu erweisen, entweder durch schweflige Säure, die, mit der Vor-

sicht, dafs sie nicht in Ueberschuß komme, hinzugesetzt, Jod niederschlägt, oder durch salpetersaures Silber, welches einen ganz in Ammoniak löslichen Niederschlag giebt.

Von der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den Jodstickstoff.

Diese Wirkung ist sehr merkwürdig. Sie giebt zu ganz andern Erscheinungen wie die der Schwefelsäure und Salpetersäure Anlaß, was von der zerstörenden Einwirkung herrührt, welche die beiden letzteren Säuren auf die Jodwasserstoffsäure und deren Verbindungen ausüben.

Schüttet man auf Jodstickstoff, der sich unter Wasser befindet, nach und nach verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so lange bis sie ganz merklich vorwaltet, so verschwindet derselbe schnell und ohne Gasentwicklung. Setzt man nun eine Lösung von kaustischem Kali, bis auch sie in geringem Ueberschuß da ist, hinzu, so schlägt sich der Jodstickstoff wieder nieder. Man kann den letztern abwechselnd verschwinden und wieder erscheinen machen, so wie man entweder Säure oder Kali hinzusetzt; die Umwandlung geschieht so rasch, dafs man sagen würde, es wäre eine bloße Lösung des Jodstickstoffs in der Chlorwasserstoffsäure und eine Sättigung dieser letzteren.

Dem ist aber nicht so. Die Chlorwasserstoffsäure bewirkt, wie die beiden andern Säuren, eine Zersetzung des Wassers, und daraus entstehen auch hier Jodsäure, Jodwasserstoffsäure und chlorwasserstoffsäures Ammoniak. Zugleich reagirt die überschüssige Chlorwasserstoffsäure auf die Jod- und Jodwasserstoffsäure, und scheiden Jod von ihnen ab, das in der Chlor-Jodsäure gelöst bleibt. Das darauf hinzugesetzte Kali setzt Jod und Ammoniak in Freiheit, welche sich nun unter den günstigsten Umständen zur Erzeugung der verpuffenden Substanz befinden. Kohlensaures Natron oder Kali fällen gleichfalls Jodstickstoff aus dieser Lösung, und, wie beim kausti-

schen Kali, macht ein großer Ueberschuß von ihnen den Niederschlag wieder verschwinden.

Man sieht demnach, daß sich, durch die Wirkung und das Hinzutreten der Chlorwasserstoffsäure, der Jodstickstoff in eine ganz ähnliche Verbindung umgewandelt hat, wie die, welche von Hrn. Gay-Lussac *sous-chlorure d'iode* *) benannt worden ist, und hauptsächlich daran erkannt werden kann, daß Alkalien Jod aus ihr fällen. Da diese Verbindung sich hier neben Ammoniak befindet, so macht das hinzugefügte Kali gleichzeitig Jod und Ammoniak frei, und diese bilden augenblicklich wiederum Jodstickstoff. Zugleich entsteht eine gewisse Quantität von jodsaurem und jodwasserstoffsäurem Kali, welche Salze dann, bei einem wechselseitigen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und von Kali, die geeigneten Materialien zum Erscheinen und Verschwinden des Jodstickstoffs hergeben. Das Sub-Chlorür von Jod habe ich schon früher als ein Mittel zur Bereitung des Jodstickstoffs angegeben **).

Folgende Versuche beweisen, daß die Reaction auf die angeführte Weise vor sich gehen muß.

1) In dem Maafse, als man zu Jodstickstoff, der so lange, bis das Waschwasser durchaus nicht mehr das Curcumäpapier röthet, ausgesüßt worden ist, Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, wird dieselbe eine gewisse Zeit lang neutralisirt. Diese Lösung enthält, nach langem Sieden, nur chlorwasserstoffsäures Ammoniak; das jodsaure und jodwasserstoffsäure werden, wie gesagt worden, zersetzt.

2) Schweflige Säure, in sehr geringer Menge der Lösung des Jodstickstoffs in Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, fällt reichlich Jod, ein schon auf Jodsäure deutendes Kennzeichen. Schüttet man, statt der schwefligen

*) *Ann. de chim. T. XCI. p. 50.*

**) *Ann. de chim. et de phys. T. XXII. p. 186.*

Säure, salpetersaures Silber hinein, so bilden sich jodsaures Silberoxyd, Jod- und Chlorsilber.

3) Wenn man jodwasserstoffsäures Ammoniak in sehr kleinen Portionen zu der nämlichen Lösung des Jodstickstoffs in Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so schlägt sich Jod nieder, aber es löst sich augenblicklich wieder auf, bis das Chlorür mit ihm gesättigt ist, wo es dann in Suspension bleibt. Diefs beweist, daß die Jod- und Jodwasserstoffsäure ursprünglich in einem solchen Verhältnisse stehen, daß, wenn die Chlorwasserstoffsäure ihre gegenseitige Zersetzung herbeiführt, diese nicht vollständig wird, sondern Jodsäure in Ueberschuß zurückbleibt.

4) Kali in eine Lösung von jodsaurem und jodwasserstoffsäurem Ammoniak geschüttet, bringt darin keine sichtlichen Veränderungen hervor; wenn man aber zuvor Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, so bildet sich sogleich ein Niederschlag von Jodstickstoff.

5) Endlich kann auch aus einem Gemenge von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure kein Jod durch Kali gefällt werden; wohl aber ist es der Fall, wenn man vorher Jod in dem Gemenge aufgelöst hat. Diefs that Hr. Gay-Lussac, um die Identität eines solchen Gemenges mit einer Lösung von Chlorjod zu erweisen *).

Die erwähnte Wiedererzeugung von Ammoniak bei Gegenwart des wasserstoffgerigen Jods ist dadurch recht merkwürdig, als sie uns eines der bestcharakterisirten Beispiele von jener wechselseitigen und gleichzeitigen Wirkung der Körper giebt, welche wir *doppelte Wahlverwandtschaft* nennen, und welche Verbindungen giebt, die unter andern Umständen in Contact gebracht bei demselben Elemente auf entgegengesetzte Art wirken würden. Denn, wenn im gegenwärtigen Fall die gewöhnliche Verwandtschaft des Jods zum Wasserstoff durch nichts gestört würde, so müßte man Jodwasserstoffsäure und sal-

*) *Annal. de chim. T. XCI. p. 52.*

petrige Säure oder Salpetersäure erhalten; hier aber findet die Wirkung in einer andern Ordnung statt, weil das Streben einer Säure, sich mit einer Base zu verbinden, die Bildung sowohl der Säure als auch der Base bedingt. Diese Säure ist Jodsäure und die Basis Ammoniak.

Man sieht hieraus, weshalb, wie es die Beobachtung gezeigt hat, bei der freiwilligen Zersetzung von stickstoffhaltigen Thier- oder Pflanzenstoffen, Salpetersäure erzeugt wird, wenn sie mit Basen in Berührung stehen, dagegen Ammoniak, wenn die letzteren nicht zugegen sind.

Diesen Satz, den Hr. Gay-Lussac in seiner Anleitung zur Salpeterfabrication in Erinnerung gebracht hat, darf man bei der Anlegung künstlicher Salpeterplantagen nicht aus den Augen setzen.

Bei Untersuchung des Mohrrübensafts und der pectischen Säure hat Hr. Vauquelin neben sehr wichtigen allgemeinen Betrachtungen gezeigt, welche Einwirkung die Basen auf die Umwandlung der Pflanzensäuren in einander und auf deren Reproduction ausüben können *).

Bereitung des Jodstickstoffs.

Am günstigsten zur Bereitung des Jodstickstoffs sind, wie gesagt, die Umstände dann, wenn man Alkohol von 33° B. mit Jod sättigt, und die Lösung, nachdem man sie zur Abscheidung der immer vorhandenen Unreinigkeiten filtrirt oder decantirt hat, mit Ammoniak in großem Ueberschufs versetzt, und falls sie in einer Schale befindlich, mit einem Glasstabe umrührt. Nach Verdünnung mit Wasser setzt sich dann bei Ruhe der Jodstickstoff ab, so dafs man die über ihm stehende Flüssigkeit, mit ein wenig Geschicklichkeit, leicht bis auf die letzte Spur

*) Seitdem hat Hr. Gay-Lussac ungemein interessante Versuche über diesen Gegenstand angestellt, indem er durch diese gezeigt, dafs durch die Wirkung des Kali auf organische Substanzen oxalsaures Kali entsteht. (Man sehe das vorhergehende Heft dieser Ann. S. 171.)

abgießen kann. Hierauf wäscht man den Jodstickstoff so lange aus, bis das Wasser nicht mehr auf Curcumpapier wirkt; er stellt dann einen zarten und schwarzen Teig dar. Das Auswaschen ist mittelst Abgießen bequemer und schneller beendigt, als die mittelst des Filtrums; doch ist man bisweilen zu diesem genöthigt, weil der Jodstickstoff so ungemein fein vertheilt ist, daß sich ein Theil desselben nur sehr langsam absetzt.

Durch die Lösung in Alkohol wird das Jod weit geschickter zur Eingehung der Verbindung als durch den Zustand von mechanischer Zertheilung, welchen es durch das Pülvern erlangt. Ueberdies hat man die, für schärfere Versuche nöthige Gewißheit, daß alles Jod wohl verbunden und das Product rein sey; der bedeutendste Vortheil hiebei besteht aber darin, daß man es gehörig auswaschen und im Wasser umrühren kann, ohne Detonationen befürchten zu dürfen. Selbst das Drücken mit einem Glasstabe, welches den auf gewöhnliche Weise bereiteten Jodstickstoff zum detoniren bringt, ist ohne Wirkung auf ihn *).

Das aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte Jod, mit flüssigem Ammoniak in Berührung gebracht, giebt einen Jodstickstoff, welcher, wie der mit gepülvertem Jod bereitete, bei der geringsten Reibung in Wasser detonirt.

Man hat gesagt, daß sich bei der Bereitung des Jodstickstoffs kein Gas entwickle; vom Gegentheil kann man sich aber überzeugen, wenn man entweder eine alkoholische Lösung von Jod oder gepülvertes Jod mit flüssigem Ammoniak in einer Röhre vermischt, die an einem Ende verschlossen und mit dem andern in eine mit Wasser gefüllte Schale gestellt worden ist. Man sieht dann, von dem ersten Augenblicke an, im obern Theile sehr

*) Gleiche Vorzüge besitzt der Jodstickstoff, welcher nach der im Bd. 90. S. 539. angegebenen Methode bereitet ist. P.

kleine Blasen von Stickgas platzen und an Menge allmählig und rasch zunehmen.

Vom Chlorstickstoff.

Meine Beobachtungen über den Jodstickstoff haben mich veranlaßt, mit dem Chlorstickstoff eben solche Versuche anzustellen, da die Analogie voraussehen liefs, daß man bei letzterem ähnliche Resultate wie bei ersterem erhalten würde. In den Producten, welche der Chlorstickstoff giebt, wenn man ihn bloß mit Wasser oder zugleich mit einem auf letzteres nicht einwirkenden Körper in Berührung bringt, wurden indess beträchtliche Verschiedenheiten beobachtet.

Ich habe eine ziemlich große Menge Chlorstickstoff auf die Weise bereitet, daß ich eine Lösung von 1 Th. chlorwasserstoffsäurem Ammoniak und 15 Th. Wasser lauwarm in mehrere Teller vertheilte und Glocken, gefüllt mit Chlorgas, darüberstürzte. Nach 15 bis 20 Minuten war der Chlorstickstoff fertig, und man hatte nur dafür zu sorgen, von der Lösung nachzugießen, in dem Maasse als sie vermöge der Absorption des Chlors in den Glocken stieg.

Der Chlorstickstoff wurde, nachdem die Glocken mit der Vorsicht, daß nichts durch Erschütterung verloren ging, abgehoben worden, in denselben Tellern, wo er sich gebildet hatte, mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis das Wasser nicht mehr das salpetersäure Silber fällte, um gewiß zu seyn, daß nichts mehr von dem zu seiner Bereitung angewandten Salmiak zurückgeblieben war. Man hielt den Teller mit der Hand so geneigt, daß sich der Chlorstickstoff am untern Theile desselben sammeln mußte, und liefs das Wasser fortwährend über ihn fließen, damit er stets bedeckt war und nicht verdampfen konnte, was sonst, wegen seiner großen Flüchtigkeit, an freier Luft die Sache eines Augenblicks ist.

Von diesem Chlorstickstoff wurden Portionen in grofse Eprouvetten gebracht, die schon etwas destillirtes Wasser enthielten, und die man darauf mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff füllte. Bald machte abgesetzter Schwefel die Flüssigkeit milchig, und ab und zu zeigte sich auf der Oberfläche des Chlorstickstoffs eine Gasblase. Da der Schwefelwasserstoff nicht in hinlänglicher Menge zugegen war, so wurde er erneut, auch wurde, um diesen mit dem Chlorstickstoff gehörig zu vermischen und dessen Zersetzung zu beschleunigen, die obenstehende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit in Bewegung gesetzt, und zwar dadurch, dafs man sie zum gröfsten Theile abgofs und wieder zurückschüttete. Glasstäbe darf man zum Umrühren nicht anwenden, weil die Reibung leicht eine Detonation herbeiführen kann.

Nach dem Verschwinden des Chlorstickstoffs wurde die Flüssigkeit etwas eingedampft und durch Filtriren vom Schwefel befreit; sie enthielt nun chlorwasserstoffsauras Ammoniak und einen Ueberschuß an Säure, welcher der in Freiheit gesetzten Menge Stickstoff proportional war, und der Menge Chlor entsprach, die durch den Schwefelwasserstoff in Chlorwasserstoffsäure umgewandelt worden.

Thomson (dess. Chemie, Th. I.) giebt an, dafs der Chlorstickstoff mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure eine grofse Menge Gas liefere, und, dafs in der Flüssigkeit chlorwasserstoffsauras Ammoniak zurückbleibe.

Der berühmte Entdecker des Chlorstickstoffs wurde bekanntlich durch die schweren Verwundungen, die ihm das wiederholte Zerplatzen seiner Apparate zugezogen hatten, in seiner Untersuchung dieser furchtbaren Substanz unterbrochen, und seitdem haben sich unsere Kenntnisse über dieselbe wenig vermehrt; einige Chemiker haben nur eine Liste von Substanzen gegeben, mit denen der Chlorstickstoff explodirt. Ich habe Gelegenheit genommen, ihn noch mit einigen andern, auch mit einigen der

bereits versuchten Körper in Berührung zu setzen, und habe dabei verschiedene noch nicht beobachtete Resultate erhalten.

1) Unter *reinem Wasser* verschwindet er nach 24 Stunden gänzlich; ein Theil zerfällt in Chlor und Stickstoff, ein anderer dagegen zersetzt Wasser, wodurch Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure entstehen.

2) Mit *kaustischem Kali* bilden sich, unter Entwicklung von Stickgas, salpetersaures Kali und Chlorkalium.

3) *Schwefelwasserstoff*. Die Wirkungsweise desselben, die man zuvor noch nicht kannte, ist vorhin aus einander gesetzt.

4) *Schwefel*. Er löst sich ruhig darin auf, allein man muß nur kleine Mengen auf einmal zu nehmen. In kurzer Zeit bilden sich Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Ammoniak, unter dem Geruch nach Chlorschwefel und unter Entwicklung von Stickgas.

5) *Schwefelkohlenstoff* mit Chlorstickstoff gemischt, wirken langsam auf einander unter Entwicklung von Stickgas, und Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Ammoniak. Dasselbe Gemisch, mit einem hinlänglichen Stück Phosphor versetzt, geräth in lebhaftes Sieden, und zersetzt sich ohne zu detoniren, was auch die III. Berzelius und Marcet beobachtet haben. Die Producte hiebei sind denen gleich, welche aus der Zersetzung des Chlorphosphors in Wasser entspringen, nur entsteht noch Ammoniak.

6) *Selen* bewirkt eine eben so plötzliche und eben so heftige Detonation als der Phosphor.

7) *Gepülvertes Arsenik*. Detönirt auch heftig, mit starkem Lichte.

8) *Arsenige Säure* bewirkt eine ruhige Zersetzung von kurzer Dauer; ein Theil des Chlorstickstoffs verfliegt und ein anderer Theil bildet Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak.

9) *Salpetersaures Silberoxyd* wirkt ziemlich rasch und ruhig, unter Entwicklung eines Gases, das meist aus Chlor und zum kleinsten Theil aus Stickstoff besteht. Hierbei zerfällt ein Theil des Chlorstickstoffs in Chlor und Stickstoff, ohne Zweifel dem Volumen nach in dem Verhältnisse 3:1, wenn nicht das Chlor zum Theil absorbirt worden ist. Bei der Trennung beider Gase, die ich mittelst Kali vornahm, fand ich veränderliche Mengen von Chlor, oft zwei Drittel des ganzen Volumens, je nachdem die Berührung mit dem salpetersauren Silberoxyd längere oder kürzere Zeit gedauert hatte oder durch Umschütteln mehr oder weniger befördert worden war.

Die Abscheidung von Chlor mitten in salpetersaurem Silberoxyd kann auffallend erscheinen; wenn man aber die Glocken, in denen der Proceß vor sich geht, aufmerksam betrachtet, so sieht man, daß das Stickgas, welches von der Zersetzung des in seine Elemente zerfallenen Chlorstickstoffs herrührt, immer eine Portion unzersetzten Chlorstickstoffs mit sich reißt, welche dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit mehr mit dem gebildeten Chlorsilber als mit dem überschüssigen Silbersalze in Berührung bleibt, und hier fortfährt, in Chlor und Stickstoff zu zerfallen. Der mit salpetersaurem Silberoxyd in Berührung stehende Chlorstickstoff zerfällt demnach zum Theil in Chlor und in entweichendes Stickgas; es werden Chlorsilber und Salpetersäure gebildet, zu welcher letzteren noch die vom zersetzten salpetersauren Silberoxyd herrührende hinzukommt. Man findet in der Flüssigkeit weder salpetrige Säure, noch Chloroxydgas, noch Stickstoffoxydulgas.

10) *Silberoxyd* bewirkt eine ziemlich rasche Zersetzung, eine geringe Entwicklung von Stickgas und Bildung von Chlorsilber und Salpetersäure, folglich auch von salpetersaurem Silberoxyd, im Fall das Silberoxyd in Ueberschuß da ist. Die Flüssigkeit, nachdem sie zur

Abscheidung des Chlorsilbers erhitzt und filtrirt worden ist, wird reichlich von Chlorwasserstoffsäure gefällt.

11) *Kupfer-, Kobalt- und Bleioxyd* entwickeln Stickgas, und bilden Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Vom Knallsilber.

Die Silber-Verbindung, welche man durch Uebergießung des Silberoxyds mit Ammoniak bekommt, ist von ihrem Entdecker Berthollet und einigen Chemikern für ein *Silberoxyd-Ammoniak*, von andern dagegen für ein *Stickstoff-Silber* angesehen worden. Nach der ersten Ansicht würde sich das Ammoniak geradezu mit dem Silberoxyd verbinden, nach der letzteren dagegen würde der Wasserstoff des Ammoniaks sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser vereinigen, während der Stickstoff sich zum reducirten Metall begäbe. Nach dem, was wir vom Chlor- und Jodstickstoff wissen, darf man nicht zweifeln, daß dies Knallsilber aus Stickstoff und Silber bestehe.

Ich habe hierüber folgende Versuche angestellt.

1) Gießt man auf unter Wasser befindliches Knallsilber, das mehrere Tage alt ist, einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure, so bilden sich augenblicklich, ohne Gasentwicklung, Chlorsilber und chlorwasserstoffsäures Ammoniak.

2) Unter verdünnter Schwefelsäure läßt das Knallsilber ein wenig Stickgas entweichen; allein der größte Theil desselben wird in schwefelsaures Silberoxyd und schwefelsaures Ammoniak umgewandelt.

3) Durch Schwefelwasserstoff wird es in Schwefelsilber und schwefelwasserstoffsäures Ammoniak verwandelt.

Die meisten dieser Erscheinungen lassen sich nach beiden Ansichten gleich gut auslegen; allein die merkwürdige Entwicklung von Stickgas, welche die Berührung mit Schwefelsäure hervorbringt, erlaubt nicht zu glauben, daß das Ammoniak durch den Einfluß dieser Säure zer-

setzt worden sey. Diefs beweist, daß das Knallsilber eine binaire Verbindung von Silber und Stickstoff ist *), wie es auch Hr. Gay-Lussac schon vor langer Zeit gesagt hat **).

Die hier mitgetheilten Beobachtungen haben Interesse wegen der merkwürdigen und wohl charakterisirten Beispiele von Zersetzung und Wiedererzeugung von Ammoniak; auch vermehren sie unsere noch unvollständige Kenntniß vom Jod- und Chlorstickstoff mit mehreren neuen und beachtenswerthen Thatsachen, durch die einige Punkte der Theorie, über welche uns genaue Angaben fehlen, aufgehellt werden können. Ich habe um so mehr für nützlich gehalten, diese Beobachtungen bekannt zu machen, als es wahrscheinlich ist, daß man diese Untersuchungen, wegen der mit ihnen verbundenen Gefahr, vielleicht in langer Zeit nicht wieder vornehmen wird.

*) Ohne gerade entscheiden zu wollen, welche Ansicht von der Zusammensetzung des Berthollet'schen Knallsilbers die richtige sey, glaube ich doch, kann man einiges Bedenken tragen, Hrn. Serullas in seinem Schlusse aus dem Versuche mit der Schwefelsäure unbedingt beizustimmen. Erstlich hat, wie mir scheint, die Wasserzersetzung, welche man in der Hypothese, daß das Knallsilber ein Stickstoffsilber sey, annehmen muß, um die Entstehung von schwefelsaurem Silberoxyd und schwefelsaurem Ammoniak zu erklären, eben keine große Wahrscheinlichkeit, und zweitens setzt eine Stickgasentwicklung, wie sie Hr. Serullas beobachtet haben will, voraus, daß, sich bei der Bereitung des Knallsilbers *Wasserstoffgas* entwickle, was meines Wissens nicht beobachtet worden ist. Wird aber bei der Bereitung des Knallsilbers *kein* Wasserstoff entwickelt, so kann es nur eine der beiden Zusammensetzungen: $\text{NH}^3 + 3\text{Ag}$ oder NAg^3 besitzen, und dann wird, bei seiner Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure, entweder kein Gas entwickelt oder ein Gemenge von Stickgas und *Wasserstoffgas*, niemals aber Stickgas allein. Die beiden Ansichten von der Zusammensetzung des Knallsilbers stehen einander fast eben so gegenüber, wie die alte und neue Theorie von der Salzsäure, und über ihre Richtigkeit können solche Versuche, wie Hr. S. sie angestellt hat, nicht entscheiden, eben so wenig als ähnliche Versuche etwas über die Theorie der Salzsäure entschieden haben. P.

**) *Ann. de chim. T. XLI. p. 117.*