setzung aufzuhören. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit blieb ein süßer zuckerhaltiger Syrup, aus welchem sich allmählig Krystalle absetzten, welche Rohrzucker zu sein schienen. Mit Hefe gab der Syrup eine heftige Gährung und ein alkoholhaltiges Product. Ausserdem schienen sich noch zwei Producte zu bilden, die nicht näher untersucht wurden. Die ganze Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin scheint übrigens eine Aehnlichkeit mit der Wirkung der Hefe auf Zucker zu haben, d. h. den sogen. Contactwirkungen (Wirkungen katalytischer Kraft nach Berzelius) anzugehören.

Die Blätter des Kirschlorbeers, welche ein dem Bittermandelöl ähnliches Oel liefern, scheinen nach den Versuchen der Verf. ebenfalls Amygdalin zu enthalten, es muss aber unentschieden bleiben, durch welche Materie die Zersetzung desselben bedingt wird. Die Bildung des Senföls verdiente unter gleichem Gesichtspuncte, wie das der bittern Mandeln untersucht zu werden. Endlich halten es die Verf. für wahrscheinlich, dass es für Asparogin, Caffoin, Harnstoff Körper gebe, welche sich zu denselben ähnlich verhalten, wie das Emulsin zu Amygdalin, weil bei veränderter Darstellungsweise dieser Körper sie oft unter den Händen verschwinden, ohne dass ihre Gegenwart in einem andern Producte nachweisbar ist

II.

Ueber eine neue aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehende Säure und ihre Verbindungen.

Von

J. PELOUZE.

(Ann. d. chim. t. 60. p. 151.)

H. Davy hat die wichtige Beobachtung gemacht, dass das Salpetergas (Stickstoffoxyd) von einem Gemenge von Kali oder Natron und einem schwefligsauren Alkali absorbirt wird, und dass daraus eine eigenthümliche Substanz entspringt, deren Hauptkennzeichen darin besteht, bei Berührung mit Säuren Stickstoffoxydul zu entwickeln *). Davy hielt die Gegenwart

*) Revue britannique, 1802. — Berzelius, Traité, t. II. p. 50.

des freien Kalis oder Natrons für nothwendig zur Absorption des Stickstoffoxyds durch die schwefligsauren Salze, und da er überdiess bemerkte, dass diese neuen Verbindungen durch Säuren nicht Stickstoffoxyd, sondern Stickstoffoxydul entweichen liessen, so betrachtete er sie als gebildet aus diesem letzteren Gase und Alkali, daher er ihnen dann auch den Namen *Nitro-oxyde* von Kali und Natron gab. Vergebens suchte er analoge Verbindungen mit Ammoniak, Baryt, Strontian und Kalk darzustellen. Um das Verschwinden des Stickstoffoxyds zu erklären, setzte Davy voraus, Kali und Natron, obwohl unfähig das bereits gebildete Gas zu absorbiren, seien doch fähig es im Entstehungs Augenblick aufzunehmen und sich mit ihm zu verbinden, durch das Spiel der Verwandtschaften, welche diess Salpetergas zersetzen und es in Stickstoffoxydul verwandeln.

Weiter dehnte der berühmte englische Chemiker seine Beobachtungen nicht aus. Die von ihm erhaltenen Salze waren nicht frei von den begleitenden fremdartigen Stoffen, und daher konnte er sie weder analysiren, noch ihre Haupteigenschaften untersuchen.

Wenn man in eine mit Stickstoffoxyd gefüllte Eprouvete, nachdem sie einige Minuten einer Kälte von -15° bis 20° C. ausgesetzt worden, eine bis zu ihrem Frostpunct erkaltete wässrige Lösung von schwefligsaurem Ammoniak hineinbringt, so nimmt das Gas allmählig an Volum ab; und wenn man von Zeit zu Zeit die Eprouvete aus der Kältemischung zieht und schüttelt bis die gefrorne Masse flüssig geworden ist, man auch diese Operation mehrmals wiederholt, so wird das Stickstoffoxyd vollständig vom schwefligsauren Salze absorbirt, und es bildet sich dadurch ein neues, sehr merkwürdiges Salz, auf welches ich in einem Augenblick wieder zurückkommen werde.

Lässt man das Stickstoffoxyd, statt bei -15° C., bei Nullgrad, oder besser in gewöhnlicher Temperatur auf das schwefligsaure Salz einwirken, so ist der Vorgang ein ganz anderer. Das Stickstoffoxyd wird zwar noch vollständig zerstört, allein auch ersetzt durch die Hälfte seines Volums an Stickstoffoxydul, und statt des neuen Salzes erhält man neutrales schwefelsaures Ammoniak.

Ich weiss nicht, dass die Chemie einen einzigen ähnlichen Fall darböte, d. h. ein Beispiel von so verschiedenen

Reactionen bei so nahe an einander und so weit in der Thermometerscale nach unten liegenden Temperaturen. Wahrscheinlich wird man in Zukunft noch mehrere Thatsachen der Art kennen lernen, und mittelst Kältemischungen dahin gelangen, Verbindungen darzustellen, die, obwohl wenig stabil, doch in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften sehr bestimmt sind.

Wenn man, nachdem das Stickstoffoxyd vollständig vom schwefligsauren Salz absorbirt ist, die Lösung in gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so zersetzt sich das neue Salz allmählig, lässt reines Stickstoffoxydul entweichen, und die Flüssigkeit enthält nichts als schwefelsaures Ammoniak. Das Volum des neuen Gases findet sich genau halb so gross als das des angewandten Stickstoffoxyds.

Wegen ihrer Instabilität erlaubte die neue Substanz kaum eine gründliche Untersuchung, denn bei Null verwandelt sie sich schon in Stickstoffoxydul und schwefelsaures Ammoniak; in der gewöhnlichen Temperatur zersetzt sie sich rasch, und bei $+40^{\circ}$ C. mit Ungestüm und heftigem Aufbrausen. Ueberdiess ist es, besonders im Sommer, nicht leicht, mit Gasen in Kältemischungen zu experimentiren. Ich musste also eine andere Bereitungsweise ersinnen, und fand sie durch folgende Betrachtung: „Das Salz kann das nicht sein, wofür es Davy gehalten, d. h. keine Verbindung von Stickstoffoxydul und Alkali, denn, weil es möglich ist, sie mit einem neutralen schwefligsauren Salz zu erhalten, so müsste die schwellige Säure, welche durch das Stickstoffoxyd von seiner Basis abgeschieden, und durch die Absorption der Hälfte des Sauerstoffs des letzteren Gases in Schwefelsäure verwandelt wurde, sie unfehlbar zersetzen und daraus eine Entwicklung von Stickstoffoxydul entspringen; allein andererseits hat Davy diese Verbindungen, obwohl unrein, durch Gemenge von schwefligsauren Salzen und freiem Alkali erhalten; es muss also dieses Alkali die Stabilität der fraglichen Salze erhöhen, und dadurch wird es wahrscheinlich, das man sie durch eine Abänderung des Davy'schen Verfahrens rein erhalten werde.“

Wirklich ist diess der Fall. Die Gegenwart eines freien Alkalis verzögert die Zersetzung der besagten Verbindungen in einer merkwürdigen Weise, und liefert zugleich ein Mittel,

sie mit Leichtigkeit zu bereiten. Nach einigen Proben, deren Anführung hier unnöthig sein würde, bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, welches mir am besten gelungen ist.

Man macht eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, mischt sie mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Volums an Ammoniakflüssigkeit, und lässt dann mehrere Stunden lang Stickstoffoxyd hineinstreichen. Der Versuch lässt sich bequem in einer Woolf'schen Flasche anstellen. Das Gas, welches in der ersten Flasche nicht von der Flüssigkeit absorbirt worden, wird es in der zweiten und dritten. Nach und nach setzt sich eine bedeutende Anzahl schöner Krystalle ab, von gleicher Art mit denen, welche in niederer Temperatur mit neutralem schwefligsaurem Ammoniak erhalten werden. Man wäscht sie mit zuvor erkalteter Ammoniakflüssigkeit ab, welche, ausser dass sie ihre Zersetzung verzögert, den Vorzug hat, sie weniger als Wasser zu lösen. Nachdem die Krystalle getrocknet sind, bringt man sie in eine wohl verschliessbare Flasche, wo sie sich dann nicht mehr verändern. Auf ähnliche Weise lassen sich die entsprechenden Salze von Kali und Natron bereiten.

Ehe ich zur Untersuchung dieser neuen Classe von Körpern übergehe, will ich einen Versuch anführen, der auf ihre Zusammensetzung das hellste Licht wirft.

Lässt man eine starke Lösung von ätzendem Kali in eine graduirte Röhre treten, die ein Gemeng von zwei Volumen Stickstoffoxyd und einem Volumen schwefliger Säure enthält, so findet sich nach einigen Stunden kein Gasrückstand. Steht das Stickstoffoxyd zur schwefligen Säure in einem grösseren Verhältniss als dem von 2 : 1, so bleibt über der Flüssigkeit ein nicht absorbirter Gasrückstand; und andererseits, wenn man weniger als die angezeigte Menge von Salpetergas anwendet, so findet man das neue Salz immer gemischt mit schwefligsaurem Kali. Kurz die beiden Gase, das Stickstoffoxyd und die schweflige Säure, reagiren niemals anders auf einander, als in dem Volumenverhältniss 2 : 1.

Leicht kann man sich überzeugen, dass das schwefligsaure Salz dabei verschwindet, und ersetzt wird durch ein Salz von einer neuen Säure. Denn einerseits wird das rothe schwefelsaure Mangan, in die Reactionsröhre gebracht, nicht zersetzt;

96 Pelouze, üb. Säur. a. Stickst., Schwef. u. Sauerst.

und andererseits zeigt eine schwefelsaure Indiglösung, durch ihre Permanenz, die Abwesenheit von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen. Und wenn man ein Barytsalz in die Flüssigkeit schüttet, den darin entstandenen Niederschlag sammelt, ihn mehrmals mit Kaliwasser wäscht und darauf mit Salpetersäure behandelt, so löst er sich gänzlich, zum Beweise, dass kein schwefelsaures Salz gebildet ward.

Diese Versuche, im Verein mit der vollständigen Absorption des Stickstoffoxyds durch ein neutrales schwefligsaures Salz bei einer Kälte von -15° C. liessen mir keinen Zweifel an der Zusammensetzung dieser neuen Salze übrig. Zwei Volumen schwefliger Säure reagiren nämlich auf vier Volumen Stickstoffoxyd und ein Atom Alkali (Kali, Natron oder Ammoniak), und erzeugen dadurch eine neue Säure, bestehend aus zwei Atomen Stickstoff, einem Atom Schwefel und vier Atomen Sauerstoff. Diese Vermuthung ist durch die directe Analyse der Salze bestätigt worden. Ich nenne diese Säure *Stick-schwefelsäure* (*Acide nitrosulfurique*) und ihre Salze *stick-schwefelsaure* (*Nitrosulfates*).

Stickschwefelsaures Ammoniak.

Das stickschwefelsaure Ammoniak ist ein weisses Salz von stechendem und schwach bitterem Geschmack, der nichts mit dem der schwefligsauren Salze gemein hat. Es ist ohne Wirkung auf rothes oder blaues Lackmuspapier, krystallisirt in mehr oder weniger abgeplatteten Prismen mit rhombischer Basis und verschiedenartiger Zuspitzung.

Es ist unlöslich in Alkohol, heissem wie kaltem, leichtlöslich in Wasser, und darin sich zersetzend, desto rascher, je höher die Temperatur; das Wasser enthält dann schwefelsaures Ammoniak, während Stickstoffoxydgas entweicht. Alkohol fällt die wässrige Lösung dieses Salzes. Bei 110° C. hält es sich noch, allein ein wenig darüber zersetzt es sich mit einer Explosion, herrührend von einer raschen Entwicklung des Stickstoffoxyds. Auf glühende Kohlen geworfen, verbrennt es mit Funkensprühen.

Alle Säuren entwickeln daraus sogleich Stickstoffoxyd und führen es in schwefelsaures Ammoniak über; mit gasför-

miger Kohlensäure geschieht diese Zersetzung langsam, rasch dagegen mit der in Wasser gelösten.

Ich sagte vorhin, dass alle Alkalien die Stabilität der Nitrosulfate erhöhten; diess findet indess bei dem des Ammoniaks nur bis zu einem gewissen Grade Statt. Dieses Salz, mit concentrirtem Aetzammoniak versetzt, zersetzt sich noch sehr sichtlich, wiewohl weit langsamer, als in reinem Wasser, und giebt überdiess dieselben Producte.

Diese Zersetzung stimmt wohl mit dem überein, was man beobachtet, wenn man ein Gemeng von 2 Volumen Stickstoffoxyd und einem Volume schwefliger Säure in eine Glocke mit Ammoniakflüssigkeit bringt. Die Absorption ist hierbei nie vollständig, wie sie es beim Kali ist; beständig hat man einen Rückstand von Stickstoffoxydulgas, und wenn man durch das von mir angezeigte Verfahren stickschwefelsaures Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhält, so rührt diess davon her, dass die Bildung desselben rascher vor sich geht, als seine Zersetzung. Man sieht daraus die Möglichkeit, dass ein Körper innerhalb einer gewissen Zeit in derselben Temperatur sich bilden und halten kann, in welcher er sich zersetzt.

Die ausnehmende Beweglichkeit der Elemente des stickschwefelsauren Ammoniaks, und die Stabilität, welche ihm die Alkalien geben, liessen es mich nicht für unmöglich halten, dass dieses Salz Zersetzungserscheinungen von gleicher Ordnung wie die zeigen würde, welche Hr. Thénard beim oxydirten Wasser beobachtet hat. Und wirklich ist dem so. Viele Körper, welche das Wasserstoffhyperoxyd zersetzen, ohne etwas aufzunehmen oder abzugeben, zersetzen eben so die stickschwefelsauren Salze. Platinschwamm, Silberoxyd, metallisches Silber, Kohlenpulver, Manganoxyd gehören hierher; vor allen die beiden ersten Körper wirken mit ausserordentlicher Schnelligkeit auf das stickschwefelsaure Ammoniak.

Ich habe mich überzeugt, dass diese merkwürdige Erscheinung, wie bei dem oxydirten Wasser, von einer Wirkung der Gegenwart (*action de présence*) herrührt, und dass niemals etwas anderes entsteht, als eine blosse Umwandlung des stickschwefelsauren Ammoniaks in Stickstoffoxydul und schwefelsaures Ammoniak. Das Silberoxyd wird nicht reducirt, denn wenn man es wäscht, nachdem es eine grosse Menge des Sal-

98 Pelouze, üb. Säure a. Stickst., Schwef. u. Sauerst.

zes zersetzt hat, löst es sich gänzlich in Salpetersäure, ohne Entwicklung röthlicher Dämpfe.

Es war interessant zu versuchen, ob man durch Hineinschüttung von stickschwefelsaurem Ammoniak in Salze mit in Wasser unlöslichen Oxyden als Basen, Metall-Nitrosulfate erhalten werde. Ich stellte die Versuche mit zuvor bis auf einige Grade unter 0° erkalteten Flüssigkeiten an, und erhielt dabei folgende Resultate: Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zink-, Kupfer- und Eisenoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd, und Chromchlorür, erzeugten, durch Entweichen von Stickstoffoxydul, ein lebhaftes Aufbrausen, und zugleich bildete sich schwefelsaures Ammoniak, welches sich, ohne Trübung zu verursachen, mit diesen Lösungen mischte. Mit essigsäurem Bleioxyd fand auch ein Aufbrausen Statt, aber auch Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd.

Es würde gewiss schwer sein, die wahrscheinliche Ursache dieser sonderbaren Erscheinungen aufzufinden; allein gerade weil sie gegenwärtig unerklärbar sind, scheinen sie mir die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen; und überdiess ist nichts mehr geeignet, die Neugierde zu erregen, als zu sehen, wie ein Salz durch blosse Berührung mit einem Körper, der ihm nichts abtritt und auch nicht das Geringste nimmt, sich mit ansserordentlicher Schnelligkeit in neue Substanzen verwandelt, inmitten welcher das Agens, welches diese so heftigen Perturbationen bewirkt, chemisch passiv bleibt.

Schon kennt man zwei Substanzen, das oxydirte Wasser und den Wasserstoffschwefel, als begabt mit der Eigenschaft, sich durch den Einfluss einer blossen Wirkung der Gegenwart zu zersetzen. Nicht mit Stillschweigen kann ich eine andere Thatsache übergehen, welche die Nitrosulfate noch mehr dem oxydirten Wasser näher bringen. Es ist die, dass die Salze, gemengt mit Alkalilösungen, aufhören, von denselben Körpern zersetzt zu werden, welche sie so rasch zersetzen, wenn sie in reinem Wasser gelöst sind.

Das stickschwefelsaure Ammoniak enthält ein Atom Wasser. Seine Formel ist $N_2H_6 \cdot SN_2 O_4 + H_2 O$.

Stickschwefelsaures Kali. Es ist weiss, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, von schwach bitterem Geschmack, ohne Geruch und ohne Wirkung auf Reagenspapiere. Es kry-

stallisirt in unregelmässigen sechsseitigen Prismen, ähnlich dem Salpeter. Bei 110° bis 115° C. zersetzt es sich nicht und verliert auch nichts an Gewicht; ein wenig darüber, gegen 130° C. wird es aber zerstört; allein statt in Sulfat und Stickstoffoxydul zu zerfallen, wie das stickschwefelsaure Ammoniak, giebt es Stickstoffoxyd aus und einen Rückstand von schwefelsaurem Kali.

Die schwächsten Säuren dagegen entwickeln Stickstoffoxydulgas daraus.

Platinschwamm, Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Manganoxydul, Bariumchlorid, essigsaures Blei zersetzen es, dabei neutrales schwefelsaures Kali und Stickstoffoxydul bildend. Diese Reactionen zeigen sich jedoch weit langsamer als beim stickschwefelsauren Ammoniak. Ich habe in allgemeiner Weise gesagt, dass die Stabilität des stickschwefelsauren Kalis grösser sei als die des entsprechenden Ammoniaksalzes; sie ist es sogar in dem Grade, dass man siedendes Wasser als Reinigungsmittel für dieses Salz gebrauchen kann. Man zersetzt dadurch nur eine geringe Menge, und wenn man die aus der Lösung sich absetzenden Krystalle mit sehr kaltem Wasser wäscht, so befreit man sie leicht von dem anhängenden schwefelsauren Kali.

Das Salz ist wasserfrei, besteht aus einem Atom Kali und einem Atom Stickschwefelsäure, gemäss der Formel $\text{Ka N}_2 \text{SO}_4$. Durch Analyse wurden daraus erhalten 20 Stickstoffoxydul und 80 schwefelsaures Kali.

Das stickschwefelsaure Natron ist weit löslicher. Es schien mir im Allgemeinen dieselben Eigenschaften wie das Kalisalz zu haben, und da es überdiess schwierig zu bereiten ist, habe ich kein besonderes Studium von demselben gemacht.

Zum Schlusse dieses Aufsatzes bleibt mir noch übrig, zwei Hauptgesichtspunkte zu erörtern, unter welchen man, meiner Meinung nach, die Constitution der Nitrosulfate auffassen kann. Enthalten sie eine eigenthümliche Säure, gebildet aus zwei Atomen Stickstoff, einem Atom Schwefel und vier Atomen Sauerstoff, oder sind es Sulfate, verbunden mit Stickstoffoxydul, das etwa eine Rolle wie von Krystallisationswasser spielt? Die erste Hypothese scheint mir den Vorzug zu verdienen, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Nitrosulfate werden nicht von *Barytwasser* gefällt. Wenn Stickstoffoxydul gleichsam als Krystallwasser in diesen Salzen enthalten wäre, würde es wahrscheinlich die Sulfate nicht bis zu dem Grade abändern, dass sie ihre charakteristische Eigenschaft, die Fällbarkeit durch Baryt, verlieren.

2) Stickschwefelsaures Kali giebt, blos durch Erwärmung, eine Entwicklung von Stickstoffoxyd und einen Rückstand von schwefligsaurem Kali. Wenig Wahrscheinlichkeit hat es, dass das Stickstoffoxydul bei einer Temperatur von 140° C. in Stickstoffoxyd übergehen könnte, vor allem, wenn es den ihm fehlenden Sauerstoff von einem so stabilen Salze, wie das schwefelsaure Kali, nehmen müsste. Ueberdiess hat Erfahrung mich belehrt, dass Stickstoffoxydul ohne Wirkung auf dieses Salz ist, bei dieser sowohl wie bei höherer Temperatur. Ich füge noch hinzu, dass, wenn die Wirkung der Wärme auf das stickschwefelsaure Ammoniak an die Präexistenz des Stickstoffoxyduls in diesen Salzen glauben lassen könnte, die ganz abweichenden Producte der Zersetzung des stickschwefelsauren Kalis durch dasselbe Agens, bei derselben Schlussfolge, zu der Annahme führen muss, das letztere Salz sei schwefligsaures Kali, vereint mit Stickstoffoxyd.

Ich ziehe es vor, in der Thätigkeit der Wärme eine zerstörende Kraft zu sehen, deren Wirkung veränderlich ist, wie die Natur der Substanzen, auf welche sie ausgeübt wird. Die Frage scheint mir durchaus dieselbe zu sein, wie die bei den salpetrigsauren oder unterschwefligsauren Salzen, aus welchen es auch noch nicht möglich war, salpetrige oder unterschweflige Säure zu ziehen; nur enthält die Stickschwefelsäure, statt zwei Elemente, deren drei, was übrigens auch nicht ohne Beispiel ist in der Chemie.

Ich habe gesucht diese Säure zu isoliren, und sie direct, ohne Einfluss von Basen, darzustellen; noch bin ich nicht dahin gelangt, allein im Laufe meiner Versuche habe ich Gelegenheit gehabt, eine sonderbare Thatsache zu beobachten, die mit Allem, was man bisher über die Theorie der Schwefelsäure-Bildung geschrieben hat, im Widerspruch steht, die nämlich, dass Stickstoffoxyd und schweflige Säure Schwefelsäure zu bilden vermögen, ohne dass Zutritt von Luft oder Sauerstoff dazu nöthig sei. Der Versuch ist leicht zu machen, und ich

habe ihn mehrmals gemacht. Zweihundert Maass Stickstoffoxyd und hundert Maass schwefliger Säure, gemengt und in gewöhnlicher Temperatur einige Stunden lang in einer graduirten Röhre mit einer kleinen Menge ausgekochten Wassers stehen gelassen, verwandeln sich in reine Schwefelsäure und geben dabei 100 Maass Stickstoffoxydul zum Rückstand. Das ist das Resultat. Was die Theorie anlangt, so bin ich zu glauben geneigt, dass sich erst Stickschwefelsäure bildet, und dass sich diese hierauf in gleicher Weise wie ihre Salze, nur noch mit grösserer Leichtigkeit, zersetze.

Die Theorie, oder vielmehr die Theorien von der Schwefelsäurebildung, wie man sie bisher aufgestellt, müssen also eine bedeutende Abänderung erleiden, denn es ist unmöglich, dass sich nicht eine gewisse Menge von Stickstoffoxydul in den Bleikammern bilde. Seit langer Zeit bin ich mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt, und ich hoffe bald die Resultate davon mittheilen zu können.