Zur Vermeidung dieser Uebelstände räth derselbe daher: 1) Salpetersäure möglichst selten als Lösemittel anzuwenden, 2) dieselbe, wenn sie nicht vermeidbar ist, bei Fällungen durch Schwefelwasserstoff in möglichst kleinem Ueberschufs zu halten, und 3) das Hineinleiten des Schwefelwasserstoffgases nicht länger als eben nöthig fortzusetzen.

X. Ueber das gewöhnliche kohlen saure Ammoniak;

von Hrn. Oscar Figuier.

(Auszug aus dem Journ. de Pharm. Année 1831, p. 237.)

Wie bekannt verbindet sich die Kohlensäure mit dem Ammoniak zu drei verschiedenen Salzen: neutralem, doppelt- und anderthalbfach-kohlensaurem.

Das neutrale kohlen saure Ammoniak besteht aus:

2 At. Ammoniak 43,69

2 At. Kohlensäure 56,31

und wird erhalten, wenn man 2 Vol. Ammoniakgas mit 1 Vol. Kohlensäure, beide wohl getrocknet, mit einander mischt.

Das doppelt-kohlensaure Ammoniak ist zusammengesetzt aus:

2 At. Ammoniak 21,61

4 At. Kohlensäure 55,72

4 At. Wasser 22,67,

und entsteht, wenn reines oder kohlen säurehaltiges Ammoniak mit Kohlensäure gesättigt, oder auch, wenn das folgende Salz der Luft ausgesetzt wird.

Das anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak enthält:

2 At. Ammoniak 28,92

3 At. Kohlensäure 55,91

2 At. Wasser 15,17,

und wird dadurch bereitet, daß man ein Gemenge von

chlorwasserstoffsäurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk erhitzt.

Dieses Salz, welches man auch wohl basisch-kohlensaures Ammoniak genannt hat, wiewohl mit Unrecht, da es vielmehr ein saures Salz ist (aus diesem Grunde auch, wie das Bicarbonat, neutrale Kalksalze unter Aufbrausen niederschlägt), entsteht demnach aus der gegenseitigen Zersetzung zweier neutralen Salze. Dieser sonderbare Umstand hat zu zwei Hypothesen Anlaß gegeben.

Hr. Dulong nimmt in seinen Vorlesungen an, es werde bei der erwähnten Operation mehr kohlensaurer Kalk als chlorwasserstoffsäures Ammoniak zersetzt; in diesem Fall müßte der Rückstand freien Kalk oder ein Oxychlorid von Kalk enthalten.

Die Hll. Henry und Guibourt meinen dagegen in ihrer *Pharmacopée raisonnée*, das chlorwasserstoffsäure Ammoniak und der kohlensaure Kalk zersetzen sich zwar ganz regelrecht, so daß neutrales Chlorcalcium zurückbleibe, aber es entweiche ein Theil des Ammoniaks ungebunden.

Zur Prüfung der ersten Hypothese mengte Hr. Figuier chlorwasserstoffsäures Ammoniak und kohlensauren Kalk einmal in dem Verhältnisse 3:1, ein ander Mal in dem von 1:3, und untersuchte den Rückstand nach Erhitzung dieser Gemenge. Allein beide Mal fand er in demselben nur Chlorcalcium und keinen freien Kalk. Diese Hypothese erwies sich demnach als unhaltbar.

Nun schritt er an die Untersuchung der zweiten. Zu dem Ende erhitzte er ein Gemenge von Salmiak und Kreide in einer Retorte, aus dessen mit Eis umgebener Vorlage, die zur Aufnahme des kohlensauren Ammoniaks bestimmt war, eine gebogene Röhre das etwa entweichende Gas unter eine mit Quecksilber gesperrte Glocke leitete. Es fand sich, daß nur wenig Gas entwich, dagegen aber, daß Wasser überging, welches theils das feste kohlensaure Ammoniak benetzte, theils das in Gasform entwickelte Ammoniak aufgelöst enthielt.

Das Erscheinen des Wassers zeigte das Ungenügende der zweiten Hypothese, lehrte aber auch zugleich den wahren Grund der Entstehung des anderthalbfach-kohlensauren Ammoniaks kennen. Dieser ist folgender:

Wenn chlorwasserstoffsäures Ammoniak und kohlensaurer Kalk, z. B. *drei* Atome von jedem, zusammen erhitzt werden, so zersetzen sie sich gegenseitig vollkommen, und es würden demgemäß, außer *drei* Atomen Chlorcalcium, *drei* Atome neutrales kohlensaures Ammoniak entstehen, wenn nicht zugleich aus dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure und dem Sauerstoff des Kalks *drei* Atome Wasser gebildet würden, welche auf das neutrale Ammoniaksalz, das bekanntlich nur wasserfrei bestehen kann, zersetzend einwirkten. Diese Zersetzung ist von der Art, daß die 3 Atome neutrales kohlensaures Ammoniak, welche 3 At. Ammoniak und 3 At. Kohlensäure enthalten, 1 At. Ammoniak abgeben und dafür 2 At. Wasser aufnehmen, wodurch dann die zu Anfange dieser Notiz gegebene Zusammensetzung herauskommt.

Zusatz. Die Erfahrungen, welche so eben in Kürze mitgetheilt wurden, verdienen es gewiß in sofern, als sie die Aufmerksamkeit auf einem interessanten und häufig vorkommenden Proceß leiten, dessen Erklärung auffallend genug in den meisten Lehrbüchern der Chemie ganz mit Stillschweigen übergangen wird. Dessenungeachtet ist die von Hrn. Figuier aufgestellte Theorie keinesweges neu, vielmehr ganz einerlei mit der, auf welche Hr. R. Phillips bereits im J. 1819 durch seine Analyse des doppel-, und des anderthalbfach kohlensauren Ammoniaks geleitet wurde *). Hr. Ph. hat indess die Gegenwart des Wassers im Destillat und die des neutralen Chlorcalciums in dem Rückstand nicht durch Versuche dargethan, und dieß Verdienst bliebe mithin Hrn. F. Dagegen trifft

*) *Quart. Journ. of Science, T. VII p. 294.*

Letzteren der Vorwurf, daß er (auf wessen Autorität ist nicht gesagt) zu Anfange seines Aufsatzes für das Bicarbonat und das Sesquicarbonat einen Wassergehalt annimmt, der von den unzweifelhaft richtigen Resultaten der Phillips'schen Analysen sehr abweicht, wiewohl er bei Aufstellung seiner Theorie wiederum, wenigstens in Bezug auf das Sesquicarbonat, mit demselben übereinstimmt. Auf 2 At. Ammoniak nimmt er nämlich im Bicarbonat 2 At. oder 12,88 Proc., und im Sesquicarbonat 1 At. oder 8,22 Proc. Wasser; während nach Phillips der Wassergehalt dieser Salze, ebenfalls für 2 At. Ammoniak genommen, respective 4 At. und 2 At. beträgt, also doppelt so groß ist. Um Irrungen zu vermeiden, sind auf S. 357 sogleich die richtigen Verhältnisse gegeben.

Hr. F. erwähnt auch noch der zuerst von Dalton *) beobachteten Thatsache, daß das Sesquicarbonat sich an der Luft unter Verlust von Ammoniak in Bicarbonat verwandelt, legt aber seiner Erklärung dieses Vorganges wieder den unrichtigen Wassergehalt beider Salze zum Grunde, wodurch sie dann natürlich fehlerhaft ausfällt. Betrachtet man die S. 357 angegebene Zusammensetzung der kohlensauren Ammoniaksalze, so ist klar, daß das Sesquicarbonat auf drei verschiedenen Wegen in Bicarbonat übergehen kann, nämlich: 1) durch Verlust von $\frac{1}{2}$ Atom Ammoniak und Aufnahme von 1 At. Wasser; 2) durch Verlust von 1 At. Ammoniak und 1 At. Kohlensäure; 3) durch Aufnahme von 1 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser. Den ersten Fall scheint Hr. Figuier im Auge gehabt zu haben; den zweiten nimmt Hr. Phillips zur Erklärung der Dalton'schen Erfahrung an. Ein Versuch würde entscheiden, welcher von diesen Fällen in Wirklichkeit stattfindet.

P.

*) *Ann. of Phil.* (1820) T. XV. p. 137.