ANNALEN

DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1829, VIERTES STÜCK.

- I. *Ueber einige Produkte, welche durch die Zersetzung mehrerer Salze mittelst Chlor erhalten werden; von Justus Liebig.*
-

Die Art, auf welche chemische Verbindungen durch Chlor zerlegt werden, so wie die Produkte, die daraus hervorgehen, sind bis jetzt kaum der Gegenstand einer besonderen Untersuchung gewesen. Ich habe der Wirkung des Chlors einige Verbindungen unterworfen, und glaube, daß die Resultate interessant genug sind, um die Aufmerksamkeit auf ihre Anwendung zur Prüfung bestimmter Mischungsverhältnisse rege zu machen.

Die Verbindungen des Chlors mit Alkalien sind ferner der Gegenstand mehrerer Discussionen gewesen. Nach der einen Ansicht sind es Verbindungen von chloriger Säure mit Oxyden nach der andern Verbindungen von Chlor mit denselben Körpern. Darnach oxydiren diese Verbindungen entweder durch den Sauerstoff der chlorigen Säure, oder durch den Sauerstoff des Oxyds, oder durch eine Wasserzerlegung.

Die erste Ansicht wird dadurch unterstützt, daß man jederzeit in diesen bleichenden Chlorverbindungen die Gegenwart von Chlormetallen nachweisen kann, deren Entstehung die Bildung einer Oxydationsstufe des Chlors bedingen muß. Die andere stützt sich hauptsächlich auf

die Art, wie sie von Säuren und selbst durch die schwächsten zersetzt werden, so daß keine Chlorverbindung mehr zurückbleibt. Die feste Verbindung, welche das Chlor mit Wasser eingeht, scheint überdies Verbindungen mit andern Oxyden zuzulassen.

Die Erklärung, welche Berzelius über die Zersetzung dieser Chlorverbindungen durch Säuren gegeben hat, ist eben so wahrscheinlich, als es gewiß ist, daß nach dem Glühen eines Gemenges von Phosphorcalcium und phosphorsaurem Kalk reiner Kalk zurückbleibt. Seine neuesten Versuche, so sehr auch dadurch die ältere Ansicht an Wahrscheinlichkeit verliert, beweisen dennoch nicht unbedingt das Bestehen einer chlorigen Säure, indem mit Hülfe einiger, gerade nicht unwahrscheinlichen, Voraussetzungen alle Erscheinungen, die er beobachtet hat, sich nach beiden Ansichten erklären lassen; ich glaube, daß die folgenden Versuche im Stande sind, einer dieser Ansichten den Vorzug zu sichern.

Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali, so wird die Kohlensäure unter Aufbrausen ausgetrieben, und es bildet sich das bleichende sogenannte Chlorkali. Diese Thatsache ist zum wenigsten auffallend, wenn man zugiebt, daß ein einfacher Körper die Verbindung einer Säure von ihrer Base aufzuheben vermag, um sich mit der letzteren zu verbinden; allein die Verwandtschaft der Kohlensäure zum kohlensauren Kali, wird schon in der Siedhitze theilweise aufgehoben, und es läßt sich denken, daß eine, wenn auch nur schwache Verwandtschaft, dieselbe Wirkung hervorbringen kann.

Leitet man aber Chlorgas durch eine Auflösung von essigsaurem Kali, so ist der Vorgang ganz der nämliche. Das Chlor wird von diesem Salze in großer Menge absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und durch Zusatz von Salzsäure, oder einer andern starken Säure, wird daraus, unter heftigem Aufbrausen, Chlorgas entbunden.

Diese Flüssigkeit besitzt das bleichende Vermögen des Chlors im höchsten Grade, und genau den Geschmack des Wasserstoffhyperoxyds; sie verdickt den Speichel, allein sie bringt auf der Haut den charakteristischen weissen Fleck nicht hervor, welcher dem Wasserstoffhyperoxyd eigenthümlich ist, und mit Silberoxyd entwickelt sie kein Sauerstoffgas. Bei der Absorption des Chlorgases durch essigsaures Kali bemerkt man keine Erscheinung, welche die Zersetzung der Essigsäure begleitet haben würde, namentlich keine Entwicklung von Kohlensäure.

Erhitzt man diese Flüssigkeit unter einer Quecksilberwanne, so entwickelt sich kein Sauerstoffgas, eben so wenig als bei dem Erhitzen einer Auflösung von sogenannten Chlorkali oder Chlorkalk, oder der bleichenden Flüssigkeit, die bei der Bereitung des chlorsauren Kali's aus kohlenisaurem Kali zurückbleibt; ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dafs beim Erhitzen der letzteren nur Kohlensäure nebst etwas Chlor entbunden wird. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so erhält man freie Essigsäure, nebst wenig Chlorgas; bei der Concentration krystallisirt daraus Chlorkalium, allein dieses Salz wird beim Erhitzen mit Salzsäure gelb und entwickelt Chloroxydulgas; ein Beweis, dafs sich bei der Zersetzung der bleichenden Verbindung chlorsaures Kali bildet. Die Mutterlauge enthält essigsaures Kali und reagirt sauer. In offenen Gefäfsen entwickelt sich Chlorgas, und die bleichende Eigenschaft verliert sich nach einigen Tagen völlig.

Dieses Verhalten scheint mir für die Annahme einer chlorigen Säure in den Bleichsalzen beweisend zu seyn, denn nur eine solche kann die Verwandtschaft der Essigsäure zum Kali im Gleichgewichte halten; es kann nicht auffallen, dafs in dieser Verbindung eine so leicht zersetzbare Säure, wie die chlorige Säure ist, neben freier Essigsäure bestehen kann, wenn man erwägt, dafs das neutrale essigsaure Bleioxyd durch Kohlensäure ebenfalls

theilweise zersetzt wird, und zwar so, daß man nachher durch Destillation freie Essigsäure daraus erhält.

Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von oxydirt salzsaurem Kali bis zur Sättigung, so wird ebenfalls eine viel größere Menge Chlorgas absorbirt, als ein gleiches Volumen Wasser aufgenommen haben würde. Daß dieses Chlorgas in die Zusammensetzung des Salzes eingegangen ist, beweist der Umstand, daß Säuren unter Aufbrausen eine Entwicklung dieses Gases verursachen; allein die Quantität des gebildeten chlorigsauren Salzes steht in Verhältniß zu der Menge des oxydirt salzsauren Kali's, welches bekanntlich im Wasser sehr schwer auflöslich ist. Die Flüssigkeit verliert die Eigenschaft zu bleichen durch Stehen an der Luft nach einigen Stunden, oder durch Erhitzen; nach dem Erhitzen schlägt sie aber aus salpetersaurem Silberoxyd reichlich Chlorsilber nieder. Ich muß dabei bemerken, daß alles Chlorgas zu diesen und folgenden Versuchen durch Wasser geleitet wurde, um es von anhängender Salzsäure zu befreien.

Ich habe versucht, die besondere Oxydationsstufe des Chlors, welche man aus chlorsaurem Kali mit Vitriolöl erhält, mit Kali zu verbinden. Allein die Hitze, welche nöthig war, um dieses Gas durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali zu treiben, verursachte eine Explosion, wodurch die Retorte zersprengt wurde; ich habe aber bemerken können, daß die alkalische Flüssigkeit Lackmuspapier bleichte, so wenig sie auch von dem Gase aufgenommen haben mochte.

Eine Auflösung von chlorsaurem Kali verhielt sich nach der Sättigung mit Chlorgas wie Chlorwasser; Säuren verursachen kein Aufbrausen, und an offener Luft bei gelindem Erhitzen verlor sich die bleichende Eigenschaft sehr schnell, und die rückständige Flüssigkeit trübte nur sehr schwach das salpetersaure Silber.

Welche Oxydationsstufe des Chlors in diesen Sal-

zen enthalten sey, läßt sich durch directe Versuche kaum entscheiden, da es noch nicht gelungen ist, diese Salze rein darzustellen, und ihre leichte Zersetzbarkeit große Schwierigkeiten bei ihrer Untersuchung in den Weg legt. Das Verhalten mehrerer oxydirbaren Substanzen, gegen die chlorigsauren Salze, könnte vielleicht darüber einiges Licht verbreiten. Bringt man nämlich feuchtes Schwefelblei oder eine Auflösung von Schwefelbaryum in eine Auflösung von chlorigsaurem Kalk, so werden diese Verbindungen augenblicklich in schwefelsaure Salze verwandelt, und zwar, wenn die Flüssigkeit kein freies Chlor enthält, ohne Entwicklung von Chlor, ohne Abscheidung von Schwefel und ohne daß Baryt oder Blei in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Es ist klar, daß wenn die chlorige Säure 3 Atome Sauerstoff enthält, diese nebst dem Sauerstoff der Base genau hinreichen, um ein Schwefelmetall in ein schwefelsaures Salz zu verwandeln. Bringt man Jod in eine Auflösung von chlorigsaurem Kalk, so verwandelt es sich in kurzer Zeit in weiße federförmige Krystalle von jodsaurer Kalk, es entwickelt sich aber dabei beständig Chlorgas; dieselbe Entwicklung bemerkt man bei der Fällung von neutralem schwefelsauren Manganoxydul durch chlorigsauren Kalk, während sich Manganhyperoxydul bildet. Jodquecksilber bewirkt zwar in dem chlorigsauren Kalk keine Entwicklung von Chlor, allein indem es zersetzt wird, schlägt sich Quecksilberoxyd nieder, selbst wenn die Flüssigkeit freies Chlor enthält.

Diese Thatsachen geben, in Beziehung auf den Sauerstoffgehalt der chlorigen Säure, keine Gewissheit, sie sind aber vermögend, die Annahme von 3 Atomen Sauerstoff wahrscheinlicher zu machen.

Schwefelcyanmetalle und Chlor. Leitet man durch eine weite Glasröhre trocknes Chlorgas über trocknes Schwefelcyan Silber, so wird es ohne Beihülfe von Wärme unter Erhitzung zersetzt; es wird zinnoberroth durch seine

ganze Masse hindurch, und es destillirt Chlorschwefel ab. Beim Erhitzen wird es gelbroth, und es sublimirt sich in der Glasröhre eine Substanz von derselben Farbe. Die Zersetzung des Schwefelcyansilbers ist nie vollständig, und die Menge des Sublimats sehr gering; es löst sich im Wasser und in den Säuren, aufser Salpetersäure und Vitriolöl, nicht auf.

Wird der Sublimat mit Kalium zusammengeschmolzen, entsteht eine Feuererscheinung mit Entwicklung eines brennbaren Gases; es bleibt eine leichtflüssige Salzmasse, welche sehr auflöslich im Wasser ist und Eisenoxydsalze blutroth färbte.

Das bei der Bildung dieses Sublimats erhaltene Destillat war größtentheils Chlorschwefel, allein enthielt dabei noch eine Schwefelcyanverbindung und Chlorcyan (*perchlorure*). Durch Erhitzen mit Wasser erhält man nämlich eine Flüssigkeit, welche Eisenoxydsalze blutroth färbt, und beim Abdampfen Krystalle von Cyansäure.

Zu einer vollständigen Untersuchung war der Sublimat nie hinreichend, und ich glaubte meinen Zweck bei der Anwendung von Schwefelcyanblei besser erreichen zu können.

Das Schwefelcyanblei ist, wie es mir scheint, noch nicht untersucht, wenigstens unterscheiden sich die Verbindungen, welche ich darstellte, wesentlich von denen, die beschrieben sind; man hält es für leichtlöslich. Ich zweifle nicht, daß das von Porret und Brandes untersuchte ein saures Salz gewesen sey.

Vermischt man eine Auflösung von Bleizucker mit Schwefelcyankalium, so entsteht kein Niederschlag; nach einiger Zeit, und besonders schnell nach starkem Schütteln, bilden sich aber in der Flüssigkeit eine Menge gelber glänzende Krystalle, die beständig an Größe zunehmen. Sie sind in kaltem Wasser kaum auflöslich, verlieren aber durch starkes Auswaschen ihren Glanz; nach dem Kochen mit Wasser reagirt die Flüssigkeit sauer,

und es bleibt ein gelbes Pulver zurück, welches im Wasser ganz unauflöslich ist.

Ich habe diese gelben Krystalle anfänglich für ein basisches Salz gehalten, und da dergleichen Schwefelcyanverbindungen noch nicht bekannt sind, so habe ich es einer Untersuchung werth gehalten.

Durch Glühen in einer Glasröhre bläht sich dieses Salz heftig auf, es sublimirt Schwefel, und es entweicht Schwefelkohlenstoff; es bleibt poröses vollkommen metallisch glänzendes Schwefelblei zurück. Mit Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, zersetzt es sich plötzlich mit großer Heftigkeit, es verwandelt sich in krystallinisches schwefelsaures Bleioxyd, ohne daß dabei Schwefel abgeschieden wird; vermischt man aber die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Blei- oder Barytsalzen, so entstehen starke Niederschläge.

1,105 dieses gelben Salzes lieferten, auf die angegebene Weise mit Salpetersäure zersetzt, 1,03 schwefelsaures Bleioxyd. Berechnet man darnach seine Zusammensetzung, so erhält man in 100 Theilen:

nach dem Versuch	nach der Rechnung
Schwefelcyan 36,19	35,87
Blei 63,81	64,13
<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, daß es Schwefelcyanblei ist.

Vermischt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich ein häufiger weißer, käsiger Niederschlag, welcher beim Trocknen pulverig und gelblich wird. Man erhält denselben Körper, wenn man die beiden Salze im neutralen Zustande mit einander vermischt, und gleich darauf Ammoniak zusetzt.

Erhitzt man diesen Niederschlag trocken in einer

Glasröhre, so zersetzt er sich, ohne daß sich Schwefel sublimirt; es entwickeln sich dabei Gasarten, welche durch Kalkwasser geleitet darin einen Niederschlag hervorbringen, ein Beweis, daß diese Verbindung Sauerstoff enthält. Im Wasser ist dieses Salz vollkommen unauflöslich, durch Salpetersäure wird es aber eben so schnell zersetzt wie das vorige; die von dem gebildeten schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit fällt aber nunmehr die Blei- und Barytsalze nicht, im Gegentheil wird darin durch Schwefelsäure ein geringer Niederschlag hervorgebracht.

1,21 von diesem Salz wurden mit Salpetersäure gekocht, und nach vollendeter Zersetzung einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Das gebildete schwefelsaure Bleioxyd wog geglüht 1,328 Gr. In 100 Theilen enthält es mithin 74,958 Blei.

Betrachtet man es als eine Verbindung von Schwefelcyanblei mit Bleioxyd, so besteht es nach der Analyse aus:

$$\begin{array}{r} 59,639 \text{ Schwefelcyanblei} \\ 40,361 \text{ Bleioxyd} \\ \hline 100,000. \end{array}$$

Der Rechnung nach würde es zusammengesetzt seyn aus:

$$\begin{array}{r} 59,124 \text{ Schwefelcyanblei} \\ 40,876 \text{ Bleioxyd} \\ \hline 100,000. \end{array}$$

Diese beiden Verbindungen des Blei's mit Schwefelcyan gaben mir durch Chlor zersetzt keine besseren Resultate als das Schwefelcyansilber, im Gegentheil erhielt ich von dem rothen Sublimat keine Spur, sondern nur Chlorschwefel und Chlorcyan (*perchlorure*).

Schwefelcyankalium und Chlor. Schmilzt man trocknes Schwefelcyankalium in einem Strom von trockenem

Chlorgas, so bläht sich dieses Salz heftig auf, wird gelb und undurchsichtig, seine Flüssigkeit verliert sich immer mehr, nach Maafsgabe als die Zersetzung vorwärts schreitet, bis dafs es zuletzt fest wird; es destillirt wie bei den vorhergehenden Zersetzungen Chlorschwefel und Chlorcyan über; allein in einem gewissen Zeitpunkte erhebt sich ein dicker rother Dampf, der sich an dem oberen Theil des Gefäßes in Gestalt einer rothen, an manchen Stellen gelbrothen Masse anlegt.

Sie läßt sich in Gestalt von Blättchen, die keine Spur von Krystallisation zeigen, von dem Gefäße ablösen, und besitzt einen starken Geruch nach Chlorcyan, der sich aber beim Erhitzen an der Luft verliert. Sie ist im Wasser unauflöslich und wird von Säuren, außer Salpetersäure, nicht zersetzt; in Vitriolöl löst sie sich auf, wird aber beim Verdünnen wieder abgeschieden. Die verschieden gefärbten Stellen scheinen darauf hinzudeuten, dafs diese Substanz zwei verschiedene feste Verbindungen enthält; dieß bestätigt auch ihr Verhalten zum Aetzkali.

Uebergießt man nämlich diese Substanz feingepulvert mit Aetzkali, so färbt sie sich dunkelroth, und das Kali löst nichts oder nur wenig davon auf; gießt man die alkalische Flüssigkeit ab, und spült den Rückstand mit etwas Weingeist ab, so löst er sich alsdann beim Uebergießen mit reinem Wasser zum Theil auf, während ein anderer Theil, ohne Zweifel eine höhere Schwefelungsstufe, in Gestalt von gelben Flocken zurückbleibt.

Mit Kalium erhitzt, verbindet er sich damit unter einer starken Feuererscheinung, es entwickelt sich dabei ein brennbares Gas, man erhält eine leichtflüssige, gelbe Salzmasse, die bei weiterem Erhitzen roth wird; die Salzmasse löst sich leicht im Wasser auf, und fällt Bleiaufösungen schwarz. Salzsäure Eisenoxydauflösung wird dadurch ebenfalls schwarz niedergeschlagen, der Niederschlag löst sich durch zugesetzte Salzsäure nur theilweise auf, indem die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe annimmt;

das Unaufgelöste ist hellblau, wird aber an der Luft zu Berlinerblau.

Mit Kupferoxyd geglüht, entwickelt sich ein Gasgemenge, welches Stickgas, Kohlensäure und schweflige Säure enthält, nach Entfernung der letzteren durch braunes Bleioxyd absorbirt Aetzkali davon $\frac{2}{3}$. Ich habe bei zwei andern Versuchen 193 und 186 Volumen Kohlensäure auf 300 Vol. dieses Gases erhalten, es enthielt aber in beiden Fällen Salpetergas; man kann, wie ich glaube, darnach annehmen, daß das Verhältniß des Stickstoffs zum Kohlenstoff in dieser Substanz dasselbe ist wie in dem Cyan.

Nach diesen Versuchen wäre dieser Körper eine Verbindung von Schwefel mit Cyan, welche mehr Schwefel enthält, als das Radical der Schwefelblausäure.

Zur Bestimmung der Quantität des Schwefels wurden 0,305 dieser Substanz mit der 10fachen Menge kohlen-saurem Kali, und mit der 10fachen Menge Salpeter in einer Platinschaale so lange roth geglüht, bis daß das Ganze ruhig wie Oel floß. Die Salzmasse wurde alsdann im Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salzsaurem Baryt die Schwefelsäure niedergeschlagen.

Das Gewicht des schwefelsauren Baryts, welcher mehrmals mit Salzsäure ausgekocht worden war, um ihn von anhängenden salpetersauren Salzen zu befreien, betrug 1,501; darnach enthielte diese Substanz 67,9 Proc. Schwefel.

Diese Schwefelmenge ist größer als der Schwefelgehalt des Radicals der Schwefelblausäure, und zu klein für ein Doppelt-Schwefelcyan.

Ich habe eine neue Portion dieser Substanz der Wirkung von einem Strom trocknen Chlorgases unter gelinder Erwärmung unterworfen; es destillirte Chlorschwefel ab, ihre Farbe wurde mehr rothgelb, und erschien, besonders nach dem Reiben, citronengelb.

0,445 davon auf's Neue mit Salpeter und kohlen-
saurem Kali verpufft, lieferten 1,85 schwefelsauren Baryt.
Nach dieser Analyse bestände sie aus:

57,05 Schwefel
42,95 Cyan
<hr/>
100,00.

Diese Schwefelmenge ist immer noch gröfser als die des Radicals der Schwefelsäure, und in der That beweist auch ihr Verhalten gegen Kali, dafs diese Substanz noch nicht ganz rein ist; es bleiben nämlich nach der Behandlung mit Aetzkali und nachherigem Uebergiefsen mit Wasser noch einige unauflösliche gelbe Flocken zurück.

Gegen Kalium verhielt sie sich wie die vorhergehende schwefelhaltigere Verbindung, es entwickelte sich bei der Vereinigung mit Kalium immer ein brennbares Gas, und die rückbleibende Salzmasse erwies sich als ein Gemenge von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und Cyankalium.

Das bei der Verbindung dieser beiden Körper mit Kalium freiwerdende Gas kann durchaus kein Wasserstoff seyn, oder keinen Wasserstoff enthalten; das Schwefelcyankalium war frisch geschmolzen, und das Chlor wurde, ehe es mit diesem in Berührung kam, zuerst durch Wasser und nachher durch eine 2 Fufs lange, sehr weite Glasröhre geleitet, welche mit Chlorcalcium angefüllt war.

Erhitzt man diese Substanz trocken in einer Glasröhre, so sublimirt sich im Anfange etwas Schwefel, und es entwickelt sich Cyangas und Schwefelkohlenstoff; sie wird heller gelb, und scheint sich alsdann unverändert zu verflüchtigen, sie verschwindet beim Glühen ohne sich zu schwärzen. Dieselbe Zersetzung tritt nur theilweise ein, wenn sie mit Kalium zusammengeschmolzen wird, das Kalium ist lange flüssig, ehe die Verbindung beider vor sich geht, und in dem Augenblick, wo diefs geschieht, bemerkt man meistens schon sublimirten Schwefel; das

neue Produkt, welches entsteht, muß deshalb ein Gemenge mehrerer seyn.

Ich glaube, daß dieser Körper, wenn er nicht das Radical der Schwefelblausäure selbst ist, demselben dennoch sehr nahe steht.

Das Verhalten dieser Substanz gegen Kalium und Kali mußte mich nothwendig auf die gelbe Substanz aufmerksam machen, die sich bei der Zersetzung der Schwefelblausäure an der Luft aus derselben niederschlägt, und die man, nach der Angabe von Wöhler, durch Kochen einer Auflösung von Schwefelcyankalium mit verdünnter Salpetersäure in größerer Menge erhält. Hr. Wöhler hat sich mit einer Untersuchung derselben beschäftigt, und, was ihr Verhalten zu beweisen scheint, sie für eine Verbindung von Schwefel mit Schwefelblausäure gehalten.

Vermischt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit concentrirter Salpetersäure, so schlägt sich nach kurzer Zeit sehr viel Salpeter nieder; gießt man die darüberstehende Flüssigkeit ab und erhitzt sie gelinde, so kommt sie plötzlich von selbst in's Kochen, es entsteht ein heftiges Aufbrausen unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäure, und es schlägt sich ein gelber flockiger Körper nieder, dessen Menge beständig zunimmt.

Nimmt man mehr als 3 Th. Salpetersäure auf 1 Th. Schwefelcyankalium, so geht die Zersetzung vor sich, ohne daß sich die geringste Menge von der gelben Substanz bildet. Das beste Verhältniß ist 1 Schwefelcyankalium, 3 Wasser und 2 bis $2\frac{1}{2}$ Salpetersäure von 1,43.

Die von diesem gelben Körper abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält Ammoniak. Der Bildung von Kohlensäure und Ammoniak scheint demnach die Erzeugung von cyaniger Säure vorausgegangen zu seyn; zu gleicher Zeit schlägt sie die Barytsalze stark nieder. Man mag die Auflösung des Schwefelcyankaliums oder die Salpetersäure bei der Bereitung dieser Substanz so verdünnt als nur mög-

lich nehmen, so erzeugt sich doch immer neben derselben Schwefelsäure.

Der gelbe Körper läßt sich ebenfalls und viel sicherer und vortheilhafter darstellen, wenn man Chlorgas durch eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium leitet. Sogleich, wenn die ersten Blasen Chlorgas in diese Auflösung treten, bildet sich ein gelber Niederschlag, der beständig zunimmt; dieß geschieht aber nur dann, wenn das Schwefelcyankalium kein kohlen-saures Kali enthält, welches nach der gewöhnlichen Methode, wenn man Wein-geist zur Scheidung beider anwendet, leicht geschieht. Man verfährt deshalb bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums besser, wenn man, nachdem das Eisencyankalium mit Schwefel zusammengeschmolzen und im Wasser wieder aufgelöst ist, das Eisenoxydul zum Theil mit kohlen-saurem Kali, und nachher vollständig mit Schwefelammonium fällt, die Flüssigkeit abdampft und bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelcyanammoniums schmilzt; kürzer ist es aber immer, wenn man das, kohlen-saures Kali enthaltende, Schwefelcyankalium mit Salzsäure neutralisirt.

Man erhitzt die Auflösung des Schwefelcyankaliums, ehe das Chlorgas hineingeleitet wird, damit das sich bildende Chlorkalium die Röhre nicht verstopft.

Bei einer starken Verdünnung bildet sich der gelbe Körper nicht, die Farbe desselben fällt um so mehr in's Rothgelbe, je concentrirter die Auflösung ist.

Der gelbe Niederschlag backt bei dem Trocknen stark zusammen, er fühlt sich weich an und fürbt sehr stark ab, er hält das Wasser beim Trocknen äußerst hartnäckig zurück. Sein Verhalten stimmt so genau mit dem der beschriebenen Schwefelcyanverbindungen überein, daß man beide schon darnach für identisch zu halten geneigt ist.

Erhitzt man diese Substanz vollkommen trocken in einer Glasröhre, so sublimirt sich Schwefel; es entwik-

kelt sich Cyangas, welches man an seinem Geruch erkennt, und Schwefelkohlenstoff, der sich theils verdichtet, theils gasförmig entweicht. (Bei kleineren Quantitäten verdichtet er sich nicht, seine Gegenwart läßt sich aber nachweisen, wenn man die entweichenden Gasarten entzündet, es erzeugt sich nämlich bei dem Verbrennen derselben eine Menge schwefliger Säure). Sie wird heller gelb, und scheint sich beim Glühen unverändert zu sublimiren. Ist sie feucht, so entwickelt sich neben dem Schwefel kohlen-saures Ammoniak; der Rückstand ist alsdann schwarz, und verglimmt an der Luft genau so, wie es Wöhler angegeben hat.

Mit Kalium zusammengeschmolzen sind die Erscheinungen wieder völlig analog. Ein Theil der Substanz ist zersetzt, ehe das Kalium darauf zu wirken anfängt; es entweicht ebenfalls ein brennbares Gas. Die Verbindung ist gelblich und wird bei weiterem Schmelzen roth; im Wasser aufgelöst, fällt sie die Eisenoxydsalze schwarz, der Niederschlag verschwindet aber durch Salzsäure nur zum Theil, und hinterläßt, indem sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt, einen bläulichen, an der Luft blau werdenden Niederschlag von Berlinerblau.

Ich habe selbst einmal beim Zusammenschmelzen mit Kalium, wo die weitere Schmelzung nach der Vereinigung vermieden wurde, eine Salzinasse erhalten, welche die Eisenoxydsalze dunkelroth färbte, und die Blei- und Silbersalze nicht schwärzte.

Hr. Wöhler hat gefunden, daß diese Substanz mit Kali übergossen sich dunkelgelb färbt, und nach Entfernen des Alkali's durch Waschen mit Weingeist sich nachher im Wasser zu einer neutralen Verbindung auflöst; ich habe zuweilen einen Rückstand erhalten, der mir von dem früher erwähnten durchaus nicht verschieden erschien. Er hat ferner ausgemittelt, daß diese Substanz Stickstoff und Kohlenstoff in demselben Verhältniß wie das Cyan enthält. Durch gelindes Erhitzen im trocknen Chlorgase

wird der gelbe Körper in seinen Eigenschaften nicht verändert; beim Glühen hingegen verwandelt er sich in Chlorschwefel und Chloreyan (*perchlorure*), aber nicht vollständig, sondern es bleibt ein gelber Rückstand.

Jeder Zweifel über die gleiche Zusammensetzung des gelben Körpers mit der Schwefelcyanverbindung, die man aus dem Schwefelcyankalium durch Chlor erhält, wird, wie es mir scheint, durch die Analyse vollkommen widerlegt.

Der gelbe Körper wurde durch ein Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Kali verbrennt, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salzsaurem Baryt die Schwefelsäure bestimmt.

Schwefels. Baryt.

I.	0,143	gaben	0,585	entsprech.	in 100 Th.	56,15	Schwefel
II.	0,111	-	0,452	-	- - -	55,858	-
III.	0,452	-	0,985	-	- - -	55,842	-

Das Radical der Schwefelblausäure würde der Rechnung nach bestehen aus 100 Theilen aus:

55,09 Schwefel
54,91 Cyan

Diese Analysen beweisen, daß der gelbe Körper eine gleiche Zusammensetzung mit dem Radical der Schwefelblausäure besitzt.

Alle Versuche, welche zeither in der Absicht angestellt sind, um das Radical der Schwefelblausäure zu isoliren, beweisen, daß es ein sehr wenig flüchtiger fester Körper seyn muß, denn im entgegengesetzten Fall würde es einem Berzelius und Davy im Verlauf der Untersuchungen, welche beide über die Schwefelcyanverbindungen angestellt haben, nicht entgangen seyn.

Das Verhalten des gelben Körpers gegen Kali scheint der Annahme, daß er das Radical der Schwefelblausäure sey, für welche seine Zusammensetzung spricht, nicht günstig zu seyn; allein man weiß wenig mehr, als daß diese

Verbindungen existiren, und man hat Ursache daran zu zweifeln, daß er sich mit dem Kali ohne Zersetzung vereinige. Der folgende Versuch beweist augenscheinlich, daß seine Zusammensetzung verändert wird. Wenn man nämlich die Verbindung, welche entsteht, wenn man den gelben Körper mit Kali übergießt, mit Weingeist auswäscht, so vermindert sich seine Quantität um mehr als die Hälfte; filtrirt man den Weingeist von dem Rückstande ab und vermischt ihn mit Eisenoxydsalzen, so werden diese tief dunkelroth gefärbt.

Erhitzt man den gelben Körper mit dem ersten Schwefelkalium, welches man durch Fällung von Schwefelbaryum mittelst kohlensaurem Kali erhält, so löst er sich darin vollständig auf; setzt man nun Salzsäure zu, so schlägt sich Schwefel nieder, und man erhält nach dem Filtriren eine wasserklare Flüssigkeit, welche Eisenoxydsalze dunkelroth färbt. Erhitzt man dieses Schwefelbaryum mit einem Ueberschuß von dem gelben Körper, so wird es vollständig zersetzt, so daß die von dem Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit die Bleisalze nicht mehr schwärzt; bei dem Fällern bemerkt man eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Vermischt man diese Flüssigkeit mit einer Eisenoxydauflösung, so wird sie ebenfalls tief dunkelroth gefärbt, und bleibt eine Zeit lang vollkommen klar; bald darauf trübt sie sich aber und es bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Ich habe geglaubt, daß dieser Niederschlag von der Gegenwart von kohlensaurem Kali in dem Schwefelkalium herrühre, welches eine gewisse Portion von dem gelben Körper aufgelöst haben würde, allein bei der Anwendung von Schwefelbaryum, anstatt des Schwefelkaliums, erhielt ich dasselbe Resultat. Dieses Verhalten stimmt durchaus nicht mit der Annahme einer geschwefelten Schwefelblausäure überein, obgleich die Entwicklung von Schwefelwasserstoff dafür spricht, daß es eine Säure ist, die sich mit Kali verbindet; diese Säure wird aber durch die Zersetzung des

des gelben Körpers durch Kochen mit Wasser erst gebildet, wovon man sich leicht durch Lackmuspapier überzeugen kann.

Gegen einen Wasserstoffgehalt spricht sein Verhalten im Chlorgas, und hauptsächlich die vollkommene Gleichheit mit der aus Schwefelcyankalium dargestellten Substanz, die keinen Wasserstoff enthalten kann; die Entwicklung eines brennbaren Gases bei seiner Verbindung mit Kali kann aus dieser Ursache nicht als Grund für die Annahme eines Wasserstoffgehaltes angesehen werden. Unter einer guten Luftpumpe getrocknet und mit allen Mafsregeln der Vorsicht behandelt, bemerkte ich übrigens, wenn er mit Kupferoxyd verbrennt wurde, immer Spuren von Wasser, dessen Quantität aber bei weitem nicht hinreichend war, um einen Wasserstoffgehalt darin anzunehmen.

Ich habe von 0,3 Gr. $\left\{ \begin{array}{l} 0,011 \\ 0,017 \\ 0,009 \end{array} \right.$ 0,026 Wasser erhalten.

Nimmt man nun an, dafs er eine Verbindung von Schwefelblausäure mit Schwefel ist, so müfste diese Quantität 0,029 und noch mehr betragen, weil es beinahe unmöglich ist, das Kupferoxyd absolut von Wasser zu befreien

Unter allen Umständen ist aber die Voraussetzung unzulässig, dafs er eine Verbindung von Schwefel mit Cyan sey, die mehr Schwefel enthalte, als das Radical der Schwefelblausäure.

Nach der Zersetzung des Schwefelcyankaliums durch Chlorgas bleibt das gebildete Chlorkalium gemengt mit einer hellgelben Substanz zurück, die man durch wiederholtes Auskochen mit Wasser rein erhält. Sie ist ohne Zweifel durch Zersetzung des Schwefelcyans entstanden, und identisch mit der hellgelben Substanz, die nach dem

Erhitzen des Schwefelcyans, bis sich kein Schwefel mehr sublimirt, zurückbleibt; sie ist im Wasser vollkommen unauflöslich, scheint aber durch anhaltendes Kochen etwas verändert zu werden.

Vollkommen trocken mit Kalium erhitzt, entsteht eine starke Feuererscheinung, man erhält eine schmelzbare Salzmasse, aus welcher sich beim Glühen einige Gasarten entwickeln; löst man die im Wasser auf, so schlägt sie das salzsaure Eisenoxyd braun nieder, durch Zusatz von Salzsäure wird aber der Niederschlag wieder aufgelöst und die Flüssigkeit wird grau, zuweilen auch roth. In beiden Fällen schlägt sich aber daraus nach einiger Zeit Berlinerblau nieder.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre bemerkt man keinen Schwefel, die Substanz verkohlt sich nicht, man bemerkt den Geruch des Cyans, und beim Glühen verflüchtigt sie sich ohne Rückstand.

Mit Kupferoxyd verbrennt, lieferte sie ein Gasgemenge, welches 3 Stickstoff auf 4 Kohlensäure enthielt; ich konnte aber niemals die Bildung von Stickstoffoxydgas vermeiden. Mit Salpeter verbrennt, enthält der Rückstand Schwefelsäure; die Quantität des entsprechenden Schwefels beträgt aber noch nicht 6 Proc. vom Gewichte dieser Substanz, so dafs man wohl schliessen kann, dafs er nicht zu ihrer Zusammensetzung gehöre.

Mit Salpetersäure gekocht, wird dieser Körper, wie wohl schwer, zersetzt; dampft man die Säure bis beinahe zur Trockne ab und giefst Wasser hinzu, so bleibt ein weifser Rückstand, welcher getrocknet pulverig ist; er löst sich in heifsem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in Flocken wieder ab; sein Verhalten gegen Kalium scheint darzuthun, dafs er Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthält.

Kali löst ihn leicht auf; setzt man zu dieser Auflösung Essigsäure, so wird die Flüssigkeit opalisirend, und nach einigen Tagen dick wie Gallerte. Seine Auflösung

im Wasser wird durch Ammoniak in weissen, schleimigen Flocken gefällt.

Erhitzt man den gelben Körper, den man aus Schwefelcyankalium auf nassem Wege erhält, in Chlorgas, so bleibt ebenfalls, nachdem der Chlorschwefel und das Chlorcyan abdestillirt ist, eine hellgelbe Substanz zurück, die sich in ihrem Verhalten genau wie diese verhält *).

Schwefelcyanäther. Bei diesen Schwefelcyanverbindungen will ich eine neue Aetherart beschreiben, welche ich im Verlauf dieser Arbeit erhalten habe. Sie unterscheidet sich von den bekannten Aetherarten hauptsächlich dadurch, dafs sie Stickstoff und Schwefel enthält.

Man erhält diesen Aether, wenn man 1 Schwefelcyankalium mit 2 Schwefelsäure und 3 Alkohol von 80 Procent destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich beim Vermischen mit Wasser ein ölartiger Körper ab, welcher dem Gewichte nach ungefähr $\frac{3}{4}$ von dem Gewicht des Schwefelcyankaliums beträgt. Er sammelt sich anfänglich auf der Oberfläche des Wassers; durch fortgesetztes Waschen mit frischem Wasser von beigemischtem Aether und Alkohol befreit, sinkt er aber in der Gestalt eines farblosen oder gelblichen Oels zu Boden.

Dieser Aether besitzt einen äufserst starken Geruch

*) Hr. Lassaigue hat vor Kurzem eine besondere Verbindung des Schwefels mit Cyan beschrieben, deren Verhalten, wenn sie wirklich das ist, wofür er sie zu halten geneigt ist, im hohen Grade auffallend erscheint; ich habe versucht mir diese Verbindung zu verschaffen, und habe Chlorschwefel, welcher über Chlorcalcium destillirt worden war, mit ganz trockenem Cyan mehrere Monate lang in Berührung gelassen, aber bis jetzt noch keine Spur von diesen Krystallen erhalten. Befeuchtet man gepulvertes Cyanquecksilber mit etwas Wasser und giefst Chlorschwefel hinzu, so entsteht bei gelindem Erwärmen ein starkes Aufbrausen, und es entwickelt sich sehr reines Cyangas; nimmt man mehr Wasser, so entwickelt sich neben dem Cyangas eine grofse Menge schwefliger Säure, allein man bemerkt eben so wenig die Bildung dieses eigenthümlichen Körpers.

nach Stinkasand oder Löffelkraut, der sich an Alles hartnäckig anhängt, was mit ihm in Berührung gekommen ist; obgleich er im Wasser nicht auflöslich ist, so theilt er dennoch demselben seinen Geruch im hohen Grade mit. Sein Geschmack ist seinem Geruch sehr ähnlich, aber nicht scharf, sondern etwas süßlich und pfeffermünzartig. Im Alkohol ist er leicht auflöslich; er entzündet sich leicht und brennt unter Bildung von schwefliger Säure mit blau-rother Flamme; er siedet bei 66—72° C.

Der neue Aether, so wie seine Auflösung in Weingeist reagirt nicht auf Pflanzenfarben; eine concentrirte Kalilauge, so wie Ammoniak, zersetzen ihn nicht, eben so wenig wird seine Auflösung in Alkohol durch Kali verändert; es ist mir überhaupt nicht gelungen, die Gegenwart von Schwefelblausäure in diesem Aether nachzuweisen.

Wenn er über Chlorcalcium rectificirt worden ist, so behält Kalium in demselben seinen Glanz, wenigstens eine Zeit lang; nach einigen Stunden bedeckt es sich aber mit einer gelben Rinde, die beim Sieden des Aethers zunimmt. Diese gelbe Verbindung ist im Wasser sehr leicht löslich, sie färbt Eisenoxydsalze dunkelroth; ein Beweis, daß sich Schwefelcyankalium gebildet hat.

Vermischt man ihn mit concentrirter Salpetersäure, so wird er unter sehr heftiger Erhitzung, die zuweilen bis zur Entzündung geht, zersetzt. Bei verdünnter Salpetersäure entwickelt sich eine Menge salpetriger Säure, und die Säure schlägt alsdann die Barytsalze nieder. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, wird der Aether weiß und undurchsichtig; bei dem Erhitzen entwickelt sich viel schweflige Säure, und das Vitriölöl wird braun und trübe.

Mit Chlor zersetzt er sich, ohne seine Form zu verändern, und absorbirt davon eine große Menge; es entwickelt gasförmige Salzsäure, und man bemerkt den Geruch des Chlorschwefels. Gießt man etwas Wasser hinzu

und leitet noch mehr Chlorgas in die Flasche, so verschwindet der Geruch des Chlorschwefels, und es kommt ein sehr durchdringender Geruch nach Chlorcyan (*perchlorure*) zum Vorschein. Die Flüssigkeit besitzt einen sauren Geschmack, der hintennach beissend rettigartig ist und fällt die Barytsalze.

Der stinkende Geruch des Aethers verschwindet völlig, allein dem Ansehn nach ist er durch das Chlor nicht verändert worden. Der obige Körper, in welchen er verwandelt ist, scheint Chlorkohlenstoff zu seyn, welcher Chlorcyan in Auflösung enthält, wenigstens schmeckt er wie das letztere.

Jod löst sich in diesem Aether leicht, und, wie es scheint, ohne Veränderung auf. Der Aether färbt sich tief braunroth; durch Schütteln mit Wasser reagirt er nicht sauer und durch Kalilauge wird ihm das Jod sogleich entzogen, und der Aether scheidet sich farblos und mit seinem eigenthümlichen Geruch wieder ab.

Schwefel löst sich in dem kochenden Aether beinahe in jeder Quantität auf; so wie die Flüssigkeit etwas abgekühlt ist, scheidet sich aber ein großer Theil in flüssigen Zustande wieder ab, und bei völligem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer weissen, strahligen, nadelförmigen Masse, die sich nach und nach in einzelne große, ziemlich durchsichtige Krystalle von Schwefel verwandelt.

Phosphor löst sich ebenfalls in der Wärme darin auf, und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Nach dem Verhalten dieses Aethers gegen Chlor und Kalium ist er eine Verbindung von Schwefelcyan mit Kohlenwasserstoff; und was diese Meinung unterstützt, ist der Umstand, daß man jederzeit bei seiner Darstellung die Bildung von schwefliger Säure bemerkt. Diefß beweist, daß das Kalium des Schwefelcyanalkaliums sich nicht auf Kosten des Wassers in dem Alkohol, sondern auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt.

Cyanigsaurer Silberoxyd und Chlor. Leitet man

Chlor durch cyanigsaures Silberoxyd, welches im Wasser vertheilt ist, so bildet sich gleich von Anfang an Kohlensäure, welche in Bläschen entweicht, es erzeugt sich Chlorsilber, und die Flüssigkeit enthält Ammoniak. Der Theorie nach hätte sich bei dieser Zersetzung die von Serullas entdeckte Cyansäure bilden müssen.

Leitet man trocknes Chlorgas über trocknes cyanigsaures Silberoxyd, welches in einer weiten Glasröhre enthalten ist, die mit einem Ballon in Verbindung steht, so wird es beim Erhitzen vollständig zerlegt; es destillirt eine klare, farblose Flüssigkeit über, welche an der Luft raucht, weiß und fest wird. Durch Zusatz von Wasser entsteht ein Aufbrausen; ein Theil des gebildeten weißen Körpers löst sich nicht im Wasser auf, und weder in dem Aufgelösten, noch in dem Rückstand läßt sich Ammoniak entdecken. Bei dieser Anwendung von vollkommen trocknen Substanzen erhält man nie ein Produkt, welches mit Cyansäure Aehnlichkeit besitzt. Leitet man aber feuchtes salzsäurefreies Chlorgas über feuchtes cyanigsaures Silberoxyd, so geht die Zersetzung rasch und unter Erwärmung vor sich; es entwickeln sich beim Erhitzen mit Heftigkeit eine Menge weißer Dämpfe, welche sich in Gestalt eines flockigen Pulvers oder einer weißen festen Rinde in dem Ballon anlegen; es erzeugt sich dabei keine Spur von der erwähnten rauchenden Flüssigkeit.

Spült man diese Substanz mit etwas kaltem Wasser ab und löst sie alsdann in heißem Wasser auf, so erhält man nach dem Abdampfen weiße glänzende Krystalle. Zuweilen setzt sich dabei eine weiße flockige Substanz ab, welche die Krystalle trüb und undurchsichtig macht, allein durch Wiederauflösung erhält man sie rein und glänzend.

Diese Krystalle stimmen in ihrem Verhalten vollkommen mit der von Serullas entdeckten Cyansäure überein; sie lösen sich eben so schwer wie diese in kal-

tem Wasser auf, ihre Auflösung bewirkt in salpetersaurem Silberoxyde einen in Salpetersäure wieder auflöslichen Niederschlag. Mit Kalium zusammengeschmolzen, erhält man eine Salzmasse, welche, wenn die Menge des Kaliums gering war, sich in Salpetersäure mit Aufbrausen und dem Geruch der cyanigen Säure auflöst; bei viel Kalium schlägt sie saure Auflösungen von Eisenoxydsalzen blau nieder. Mit Kupferoxyd geglüht, erhält man ein Gasgemenge, welches 2 Kohlensäure auf 1 Stickgas enthält. Ich habe ferner Gelegenheit gehabt, diese Substanz mit einer Portion Cyansäure zu vergleichen, welche Hr. Serullas selbst dargestellt hat, und die ich Hrn. Gay-Lussac verdanke; auch die physischen Eigenschaften beider stimmen vollkommen überein.

Bei einem dieser Versuche erhielt ich keine Cyansäure, sondern einen weissen flockigen Körper, welcher im Wasser viel auflöslicher war, als diese; ich habe ihn anfänglich für kohlenensaures Ammoniak gehalten, allein Säuren verursachten damit kein Aufbrausen; seine Auflösung im Wasser besafs einen säuerlichen, schrumpfenden Geschmack, und wurde durch Ammoniak in weissen Flocken niedergeschlagen. Durch Behandlung des gelben Körpers, welcher nach der Zersetzung des Schwefelcyankaliums durch Chlor bei dem Chlorkalium zurückbleibt, mit Salpetersäure, erhält man, wie ich erwähnte, eine Substanz von weifser Farbe, die ein ähnliches Verhalten zeigt.

Giebt es, wie Serullas vermuthet, eine Verbindung von 2 Cyan mit 3 Chlor, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs eine entsprechende Oxydationsstufe wird dargestellt werden können, und es ist möglich, dafs sie in diesem weissen Körper, wenn er es nicht selbst ist, enthalten seyn kann.

Die Entstehung der Cyansäure auf diesem Wege beweist nicht nur die Richtigkeit ihrer Zusammensetzung, sondern auch die Genauigkeit der Analysen, welche

Wöhler und Serullas von der cyanigen und der Cyansäure geliefert haben.

Cyanigsaurer Kali liefert, durch Chlor unter gleichen Umständen zersetzt, ähnliche Produkte, nur in geringerer Menge; es erzeugt sich aber dabei *jederzeit* eine gewisse Quantität von dem erwähnten weissen Körper.

Knallsaures Silberoxyd und Chlor. Leitet man Chlorgas in knallsaures Silberoxyd, welches mit Wasser stark befeuchtet ist, so wird es gelb; es wird eine große Menge Chlorgas absorbirt, und nach vollendeter Zersetzung bemerkt man einen gelben öligen Körper, welcher auf dem Chlorsilber schwimmt, durch Schütteln mit mehr Wasser aber zu Boden sinkt.

Diese Substanz besitzt einen äusserst durchdringenden Geruch, welcher die Augen sehr schmerzhaft afficirt; der Geschmack ist durchdringend scharf und brennend, und lähmt beinahe die Zunge.

Schüttet man das Ganze mit dem Chlorsilber in eine Retorte und destillirt es, so geht noch vor dem Sieden des Wassers ein farbloser ölicher Körper über, der wenig von seinem früheren Geruche verloren hat; man bemerkt bei dem Erhitzen mit Wasser eine Gasentwicklung. Dieses farblose Oel entwickelt, unter Wasser aufbewahrt, beständig Gasblasen, ist im Weingeist leicht auflöslich in Alkalien aber gar nicht. Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung dieses Körpers Kali, und hernach eine Eisenoxydauflösung und eine Säure, so färbt sie sich grün.

Diese Eigenschaften beweisen, dass das gelbe Oel mit dem Körper in eine Klasse gehört, welchen Serullas durch die Wirkung des Chlors auf feuchtes Cyanquecksilber im Sonnenlicht erhalten hat. Ueber seine Zusammensetzung wage ich kein Urtheil zu fällen, indem seine Wirkung auf die Respirationsorgane mir alle weiteren Versuche untersagte.

Bei der Zersetzung des Knallsilbers durch Chlor wird, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt

habe, keine Chlorsäure gebildet, auch entbindet sich dabei keine Kohlensäure. Der Sauerstoff des Silberoxyds und der Knallsäure muß deshalb entweder in die Zusammensetzung des gelben Oels eingegangen seyn, oder es muß sich Wasserstoffhyperoxyd gebildet haben; in letzterem Fall würde sich beim Erhitzen Sauerstoff entwickeln, was ich nicht beobachtet habe.

Das Verhalten des Knallsilbers im Chlorgas giebt über die Art, wie die Bestandtheile der Knallsäure vereinigt sind, eben so wenig Licht, wie alle früheren Versuche; es könnte darnach eine Verbindung von cyansaurem Silberoxyd mit Cyansilber, oder von dem letzteren und Silberhyperoxyd seyn.

Gegen die letztere Hypothese spricht offenbar die Bildung des Knallsilbers, und gegen die erstere der Umstand, das Cyansilber in cyansaurem Kali nicht auflöslich ist, welches dem Bestehen von knallsauren Silberoxyd-Alkalien gemäß geschehen müßte.

Durch Kochen von cyanigsaurem Silberoxyd mit Cyansilber wird zwar etwas von diesem aufgelöst, allein es scheidet sich beim Erkalten, als cyanigsaures Silberoxyd wieder ab.

Es schien mir nur noch ein Fall möglich zu seyn, welcher die verschiedenen Eigenschaften der Verbindungen der cyanigen Säure und der Knallsäure erklären würde, und dieß wäre die Voraussetzung, daß das Knallsilber cyanigsaures Silberoxydul sey. Eine niedrigere Oxydationsstufe des Silbers, als das Silberoxyd, ist zwar bis jetzt noch nicht bekannt; allein die Existenz niedrigerer Cyan- und Chlorverbindungen, als das Cyan und Chlorsilber ist, so wie die Versuche von Faraday und Proust, scheinen dem Vorhandenseyn eines Silberoxyduls nicht zu widersprechen. Der reducirenden Wirkung des Alkohols auf die Silbersalze ließe sich die Bildung des Silberoxyduls zuschreiben. Ich habe überdieß schon früher gezeigt, daß, wenn man durch Knallsilber eine zur völligen

Zersetzung unzureichende Menge Schwefelwasserstoff leitet, sich cyanige Säure entwickelt; dies beweist nicht allein der unverkennbar durchdringende Geruch, sondern auch die Bildung weißer Nebel, wenn man Ammoniak in die Nähe des Glases bringt.

Diese Voraussetzungen beweisen immer noch nicht, daß das Knallsilber Silberoxydul enthalte, und die folgenden Versuche lehren aufs Klarste, daß die auffallenden Eigenschaften der Knallsalze in der Zusammensetzung der Säure zu suchen sind. Uebergießt man nämlich Knallsilber mit den niedrigsten Schwefelungsstufen des Kaliums und Ammoniums, welche man durch Zersetzung des Schwefelbaryums mittelst kohlen-sauren Kali oder Ammoniak erhält, so läßt sich die Abscheidung des Silberoxyds so vollkommen bewerkstelligen, daß die Flüssigkeit weder durch Salzsäure getrübt, noch durch Silbersalze geschwärzt wird.

Die Verbindungen der Knallsäure mit Kali oder Ammoniak, die man auf diese Weise erhält, sind vollkommen neutral, und besitzen genau den Geschmack der cyanichtsauren Salze. Vermischt man sie frisch bereitet mit salpetersaurem Silberoxyd, welches freie Säure enthalten darf, so erhält man einen weißen Niederschlag, welcher wiederhergestelltes Knallsilber ist; enthält die Flüssigkeit freies Schwefelkalium, so ist der Niederschlag schwarz oder grau, erhitzt man ihn aber mit Kali und gießt die alkalische Flüssigkeit in eine saure Silberauflösung, so erhält man ganz weißes Knallsilber.

Durch Behandlung von cyansaurem und cyanigsau-rem Silberoxyd mit metallischem Silber, oder durch die Anwendung von reducirenden Mitteln, wie schwefligsaurem Ammoniak etc., habe ich ebenfalls kein Knallsilber aus dem cyansauren Silberoxyd erhalten.

Die Verbindung der Knallsäure mit Ammoniak liefert keinen Harnstoff; sie läßt sich eben so wenig wie die mit Kali ohne Zersetzug abdampfen.

Harnsäure und Chlor. Zur Darstellung der Harnsäure habe ich mich des Schlangenkoths bedient. Erhitzt man vollkommen trockne Harnsäure in trockenem Chlorgase, so erhält man eine außerordentliche Menge cyaniger Säure und Salzsäure. Die Harnsäure verschwindet bis auf einen geringen kohligen Rückstand. In trockenem Chlorgas verändert sie sich in gewöhnlicher Temperatur nicht; ist sie aber befeuchtet, so schwillt sie auf, entwickelt unter Aufblähen Kohlensäure und cyanige Säure. Sie ist beim Uebergießen mit Wasser nun vollständig darin auflöslich, und ihre Auflösung enthält Salzsäure, Ammoniak und viel Sauerklee- oder Oxalsäure. Die Gegenwart der letzteren bei dieser Zersetzung ist schon länger bekannt, allein wenn sie hier ein Produkt ist, so ist dieß der einzige Fall, wo die Oxalsäure durch die Wirkung des Chlors auf einen organischen Körper erzeugt wird.

Die Vermuthung, daß die Harnsäure aus der Verbindung einer organischen Säure, wie Oxalsäure oder Ameisensäure, mit cyaniger Säure und Ammoniak entstehen könne, wird nach der Entdeckung des künstlichen Harnstoffs nicht mehr zu sonderbar erscheinen; wenigstens habe ich in dieser Beziehung einige Versuche angestellt, die, obgleich dabei keine Harnsäure erhalten worden ist, dennoch eine solche Meinung wohl zu unterstützen vermögend sind.

Reibt man krystallisirte Oxalsäure mit trockenem cyanigsauren Kali zusammen, so bemerkt man anfänglich einen starken Geruch nach Blausäure, der aber bald von dem durchdringenden Geruch der cyanigen Säure verdrängt wird. Durch Zusatz von wenig Wasser bläht sich die Masse heftig auf, und es entwickelt sich jetzt neben der cyanigen Säure Kohlensäure. Gießt man mehr Wasser hinzu, so löst sich nicht, wie man vermuthen sollte, alles vollständig auf, sondern es bleiben eine Menge weißer Flocken zurück, welche selbst in siedendem Wasser unauflöslich sind.

Dieser weiße Körper ist im trocknen Zustande pulvrig, und wird durch Säuren, selbst durch verdünnte Salpetersäure, nicht zersetzt; beim Glühen wird er zerstört und entwickelt dabei den Geruch des Cyans. In Ammoniak und Kali ist er auflöslich, bei seiner Auflösung im letzteren entwickelt sich kein Ammoniak. Versetzt man die letztere mit Essigsäure, so scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle von saurem cyansaurem Kali ab; die Flüssigkeit wird durch salzsauren Kalk getrübt.

Die Auflösung des weißen Körpers in Kali liefert bei dem Abdampfen kurze, platte, 4seitige Nadeln oder Tafeln von cyansaurem Kali. Mit Kalium zusammengesmolzen, erhält man eine Salzmasse, welche saure Eisenoxydauflösungen blau niederschlägt; es scheint, nach diesen Versuchen, eine chemische Verbindung von Klee- säure mit Cyansäure zu seyn.

Cyanigsaures Kali wird von aufgelöster Kleesäure zersetzt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das Verhalten dieses weißen Körpers besitzt einige Aehnlichkeit mit dem des Blasenoxyds (*cystic oxyde*); es wäre wohl werth gewesen, einige vergleichende Versuche mit demselben anzustellen, allein es stand mir von diesem seltenen Körper nichts mehr zu Gebote.

Uebergießt man gepulvertes cyanigsaures Kali mit concentrirter Essigsäure, so bläht sich die Masse bei der Zersetzung heftig auf; nach einiger Zeit gesteht sie zu einem festen weißen Brei. Gießt man Wasser hinzu, so bleibt ebenfalls ein weißer Rückstand, der sich aber nach und nach, und besonders in der Wärme, vollständig auflöst. Neutralisirt man die Flüssigkeit, welche der Theorie nach blos essigsaures Kali und Ammoniak (aus der Zersetzung der cyanigen Säure entstanden) enthalten sollte, mit Kali, und dampft ab, so erhält man eine bedeutende Menge von cyansaurem Kali. Ich halte dies Verfahren zur Darstellung des cyansauren Kali's selbst für vortheilhaft, wenigstens für bequemer, als wenn man Chlorcyan anwen-

det; man könnte das cyansaure Kali mit salpetersaurem Silber fällen, das cyansaure Silber mit Salzsäure zerlegen, und durch Abdampfen daraus die Cyansäure darstellen.

Bei der Zersetzung des cyanigsauren Kali's bemerkt man wohl die Entwicklung von Kohlensäure und cyaniger Säure, allein den Geruch nach Blausäure habe ich nicht wahrgenommen.

Purpursäure und Chlor. Die Darstellung dieser Säure an und für sich ist ein Gegenstand, welcher mehr Aufmerksamkeit verdient, als ich ihm schenken konnte. Die Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure weicht nämlich ganz und gar von den gewöhnlichen Erscheinungen ab, welche die Zersetzung eines organischen Körpers durch Salpetersäure begleiten. Erhitzt man Harnsäure mit ganz verdünnter Salpetersäure, so entsteht ein starkes Aufbrausen; die geringe Menge Salpetergas, welche man bemerkt, steht durchaus nicht im Verhältniß zu der Quantität Kohlensäure, die entweicht. Unmittelbar nach dem Aufhören des Aufbrausens hat sich noch keine Purpursäure gebildet, denn durch Zusatz von Ammoniak wird sie nicht roth, die Flüssigkeit enthält aber Ammoniak; kocht man sie aber nur einige Minuten lang, so bewirkt in Ueberschuß zugesetztes Ammoniak eine dunkelrothe Färbung, und beim Abdampfen erhält man daraus das durch sein Farbenspiel so sehr ausgezeichnete purpursaure Ammoniak.

Nach Prout's Analyse läßt sich die Harnsäure als eine Verbindung von cyaniger Säure mit Wasserstoff, und die Purpursäure als eine Verbindung von Cyansäure mit demselben Körper betrachten. Ich habe aber durch Chlor aus der Purpursäure durchaus keine Cyansäure darstellen können, obgleich sie leicht von demselben zersetzt wird; ich glaube mithin, daß die Analyse derselben eine Wiederholung verdient.

Weinsteinsäure, Benzoësäure und Bernsteinsäure werden von Chlor auf nassem Wege kaum zersetzt; nur die

Essigsäure scheint durch Chlor eine Veränderung zu erleiden. Nachdem einige Stunden lang Chlorgas durch concentrirte Essigsäure geleitet worden war, entwickelte sich beim Erhitzen derselben ein sehr starker, die Augen sehr schmerzender Geruch. Ich habe versucht, diesen flüchtigen Körper durch Destillation daraus darzustellen, aber nichts wie Essigsäure erhalten, die durch beigemischtes Chlor die Eigenschaft besaß, Pflanzenfarben zu bleichen. Der Theorie nach sollte sich aus Essigsäure, durch die Einwirkung des Chlors, Bernsteinsäure erzeugen, und wenn die Analysen beider Säuren richtig sind, so sollte man es auch erwarten können. Ich war auch überrascht, zu sehen, daß die Essigsäure, durch welche Chlorgas geleitet worden war, nach der Sättigung mit Ammoniak die Eisenoxydsalze dunkel braunroth färbte; allein ich fand, daß diese Eigenschaft allen auflöslichen essigsauren Salzen zukommt. Sie theilt dieselbe ferner mit der schwefligen Säure und mit den schwefligsauren Salzen; die letzteren verwandeln dabei die Eisenoxydsalze jederzeit in Oxydulsalze.

Wasserfreies essigsaures Silberoxyd wird durch trocknes Chlor augenblicklich und unter Erhitzung zerlegt; die hiebei entstehenden Produkte sind aber alle gasförmig. Eben so verhält sich ameisensaures, bernsteinsaures und weinsteinsaures Silberoxyd.

Zucker, Gummi und Stärke werden durch Chlor oder durch chlogigsaure Salze sehr schwer zersetzt. Ich habe durch Auflösungen dieser Körper 8 Stunden lang unausgesetzt Chlorgas geleitet, aber kaum $\frac{1}{2}\%$ war davon zersetzt; ich habe kein anderes Produkt als Kohlensäure dabei wahrgenommen. Trockner Zucker, Stärke oder Gummi werden in feuchtem oder trockenem Chlorgase, selbst bei einer Temperatur von 100° , nicht verändert; der Zucker allein nahm, ohne seine Form zu verändern, in feuchtem Chlorgas einen starken Geruch nach Salzäther an. Cyansilber, so wie Cyanblei, werden durch

Chlor bei Gegenwart von Wasser in Cyan, welches entweicht, und in Chlormetalle zerlegt; so lange die Cyanmetalle noch nicht vollständig zerlegt sind, bemerkt man nicht die Entstehung von Chlorcyan.

Vermischt man eine Auflösung von Cyanquecksilber mit chlorigsaurem Kalk, so bleiben die Flüssigkeiten anfangs klar; nach einigen Secunden oder Minuten bilden sich aber weißse Wolken, die sich schnell verbreiten; es entsteht ein heftiges Aufbrausen, und es entweicht Stickstoff, Kohlensäure und etwas Cyan. Eine Oxydationsstufe des Cyans bildet sich dabei nicht; der weißse Niederschlag ist kohlenaurer Kalk. Die Wirkung des Chlors auf feuchtes Cyanquecksilber ist durch die Versuche von Serullas bekannt. Reines Berlinerblau mit einer Auflösung von chlorichtsaurer Kalk erhitzt, wird schnell unter Aufbrausen zerlegt. Die Flüssigkeit ist neutral, besitzt eine braunrothe Farbe, und schlägt die Eisenoxydulsalze blau nieder; sie giebt abgedampft Krystalle von chlorsaurem Kali, ein Beweis, daß Kali in dem Berlinerblau enthalten ist.

Nachschrift. In dem Augenblicke, wo die so eben geschlossene reichhaltige Abhandlung dem Drucke übergeben werden soll, erhalte ich, auf Veranlassung einer früheren Mittheilung von mir, ein Schreiben von Hrn. Liebig, worin derselbe mich ersucht, noch die folgenden Zeilen zur allgemeinen Kenntniß zu bringen.

»Ich habe die Absicht gehabt alle zeitherigen Untersuchungen über die Harnsäure zu wiederholen, habe aber diese Arbeit eingestellt, seit ich durch Sie in Erfahrung gebracht, daß Hr. Prof. Wöhler, ohne von diesem Vorhaben etwas zu wissen, sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt. Ich begnüge mich zu bemerken, daß Hr. Prof. Wöhler die brenzliche Harnsäure für Cyansäure erkannt hat; ein Resultat, welches ich bestä.

tigen kann, obgleich es für mich leicht wäre zu beweisen, daß ich vor Empfang dieser Nachricht darauf gekommen bin, und auf einem Wege, der ohne Zweifel gänzlich verschieden ist von dem, welchen Prof. Wöhler eingeschlagen hat.“

Indem ich hier diese Zeilen, dem Wunsche ihres Verfassers gemäß, der Oeffentlichkeit übergebe, darf ich wohl hinzusetzen, daß dieselben wesentlich in Rücksicht auf ein größeres Publicum geschrieben sind, welches, unbekannt mit dem freundschaftlichen Verhältnisse zwischen den HH. Prof. Liebig und Wöhler, vielleicht in den mannigfaltigen Berührungen der Arbeiten dieser ausgezeichneten Chemiker eine Absichtlichkeit zu erblicken glauben könnte, die in der That beiderseits nicht vorhanden ist. Prof. Wöhler wird, sobald es seine Muße erlaubt, die angefangene Arbeit vollenden, und, wie wir hoffen, findet sich auch dann Hr. Prof. Liebig veranlaßt, die seinige wieder aufzunehmen, von deren Fortsetzung wir nur die interessantesten Resultate erwarten können.

P.

II. *Ueber die Veränderungen, welche Metalle bei Erhitzung in Ammoniakgas erleiden.*

Wovon die Veränderungen abhängen, welche die Metalle in ihren physicalischen Eigenschaften durch Erhitzung in Ammoniakgas erleiden, sagt Hr. Despretz in einer der Pariser Academie überreichten Uebersicht seiner Arbeiten, weiß man noch nicht. Ich habe gefunden, daß dabei eine beträchtliche Abnahme der Dichte stattfindet, und daß das Eisen dabei bis an 11 Procent Stickstoff aufnimmt. Sehr oft entweicht das Gas, im Moment, wo es sich mit dem Metall verbindet, und, wenn man den Versuch bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur anstellt, bleiben die Theilchen dieses Metalls gesondert zurück. Cohäsion, Dichte und Verhalten zum Licht sind dann nothwendig verändert.