

felsäure, in welcher  $\frac{1}{2}$  At. Sauerstoff durch  $\frac{1}{2}$  Doppelatom Chlor vertreten wäre. In diesem Falle enthielte die Verbindung  $\frac{1}{3}$  Vol. Schwefel, 1 Vol. Chlor und  $2\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff, und das berechnete Gewicht des Dampfes wäre 7,414. Man mag indessen irgend ein wahrscheinliches Verdichtungsverhältniss hiervon annehmen, so würde die erhaltene Zahl nicht mit dem gefundenen Resultate übereinstimmen, woraus sich wohl die Folgerung ergibt, dass man das schwefelsaure Schwefelchlorid wie bisher für eine Verbindung von Schwefelsäure und einem nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorid zu halten habe.

Das schwefelsaure Schwefelchlorid kann auf eine weit einfachere Weise, als es früher angegeben wurde, bereitet werden, wenn man Chlorschwefel unmittelbar mit guter Nordhäuser Schwefelsäure mengt und das Gemenge bei gelinder Hitze der Destillation unterwirft. Man erhält es auf diese Weise mit Schwefelsäurehydrat verunreinigt, von welchem es durch erneuerte Destillationen getrennt werden kann.

Wenn man in sehr wenig Chlorschwefel eine sehr grosse Menge von wasserfreier Schwefelsäure leitet, so erhält man eine blaue Verbindung. Da wahrscheinlich der Chlorschwefel eine Auflösung von Schwefel in einem noch nicht isolirt dargestellten Chloride des Schwefels,  $S\text{Cl}_2$  ist, so rührt die blaue Farbe der Verbindung von diesem aufgelösten Schwefel her, da bekanntlich der Schwefel mit vieler wasserfreier Schwefelsäure eine blaue Auflösung giebt.

## CVII.

*Ueber einige neue Reactionen, welche durch den Platinschwamm hervorgebracht werden.*

Von

FR. KUHLMANN.

(Compt. rend. T. VII, p. 1197.)

Ich habe einige Untersuchungen über die Salpeterbildung angestellt; es haben mich dieselben bewogen, die Theorie dieser Erscheinungen von einem neuen Gesichtspuncte aus darzustellen. Die schöne Entdeckung Döbereiner's der Eigenschaft des Platinschwammes, die Verbindung eines Gemenges von Sauer-

stoff und Wasserstoff zu vermitteln, ist mit Recht als eine der kostbarsten Entdeckungen angesehen worden, welche seit langer Zeit in der Wissenschaft gemacht worden sind. Ein Jeder kann die Ausdehnung vorhersehen, welche einst eine so ausserordentliche Wirkung erlangen wird; deshalb muss man erstaunt sein über die kleine Zahl von neuen Thatsachen, welche seit den 16 Jahren, dass Döbereiner diese Entdeckung gemacht hat, aufgefunden worden sind.

Die zahlreichen Versuche, von denen ich reden will, scheinen mir von der Art, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine Frage zurückzuführen, welche so sehr vernachlässigt worden ist, und welche, wie ich glaube, eine reiche Ausbeute an schönen Resultaten darbietet.

1) Wird Ammoniak, mit Luft gemengt, bei einer Temperatur von 300° ungefähr, über Platinschwamm geleitet, so wird es zersetzt und der darin enthaltene Stickstoff auf Kosten des Sauerstoffes der Luft vollständig in Salpetersäure umgewandelt.

2) Cyan und atmosphärische Luft erzeugen unter denselben Umständen dieselbe Säure und Kohlensäure.

3) Das in irgend einer Verbindung enthaltene Ammoniak verhält sich ganz wie freies Ammoniak.

4) Freier Stickstoff konnte in keinem Falle mit dem Sauerstoffe verbunden werden, *aber alle stickstoffhaltenden Verbindungen gehen unter dem Einflusse des Platinschwammes in Salpetersäure über.*

5) Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd, salpetrige und Salpetersäure verwandeln sich, mit einer hinreichenden Quantität Wasserstoff gemengt, durch Contact mit dem Platinschwamme in Ammoniak, und oft ohne Hülfe der Wärme. Die Einwirkung wird so heftig, dass sie sehr häufig eine starke Explosion herbeiführt. Der ganze Stickstoffgehalt dieser Oxyde und dieser Säuren vereinigt sich mit dem Wasserstoffe zu Ammoniak. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bildet damit salpetersaures Ammoniak.

6) Cyan und Wasserstoff bilden Ammoniak als cyanwasserstoffsäures Salz.

7) Stickstoffoxyd im Ueberschuss und ölbildendes Gas bilden beim Hinüberstreichen über heissen Platinschwamm, ausser

Wasser und Stickstoff, Ammoniak, mit Cyanwasserstoff und Kohlensäure verbunden.

8) Stickstoffoxyd mit einem Ueberschusse von Aetherdampf bildet unter denselben Umständen Ammoniak, mit Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure verbunden; zugleich erzeugt sich Wasser, übildendes Gas, und Kohle setzt sich ab.

9) Freier Stickstoff konnte mit freiem Wasserstoffe nicht verbunden werden, *aber alle stickstoffhaltigen Verbindungen gaben mit freiem Wasserstoffe oder Kohlenstoffe Ammoniak.*

10) Bei diesen letzten Reactionen wurde durch den Kohlenstoff, sei er mit Wasserstoff oder Stickstoff verbunden gewesen, Cyanwasserstoffsäure gebildet.

11) Alle gasförmigen oder verdampfbaren Metalloide vereinigen sich ohne Ausnahme unter dem Einflusse des Platinschwammes mit dem Wasserstoffe.

12) Die Dämpfe von Essigsäure gehen, mit Wasserstoff gemengt, völlig in Essigäther und Wasser über, und zwar schon bei einer wenig erhöhten Temperatur. Eine höchst merkwürdige Thatsache ist die, dass, wenn man statt des Platinschwammes Platinschwarz anwendet, die Einwirkung ungleich weniger kräftig ist, wenigstens in den meisten Fällen; gerade entgegengesetzt, wie man vermuthen sollte. Um Salpetersäure hervorzubringen, ist diese Einwirkung so gut wie Null; sehr schwach ist sie für die Erzeugung des Ammoniaks, und niemals kommt das Platinschwarz zum Erglühen, wie diess bei dem Schwamme der Fall ist. Für die Umwandlung der Essigsäure in Essigäther ist im Gegentheile die Einwirkung des Platinschwarzes viel lebhafter und findet schon bei der gewöhnlichen Temperatur statt.

Wir dürfen uns nicht wundern, dass wir bei der Anwendung einer Kraft, die uns noch so wenig bekannt ist und welche ein berühmter Chemiker mit dem Namen der *katalytischen Kraft* bezeichnet hat, nicht leicht den Erfolg unserer Versuche vorhersehen konnten.

Durch die angeführten Thatsachen habe ich die Möglichkeit nachgewiesen, künstlich und nach Belieben Salpetersäure, also auch salpetersaure Salze, darzustellen, ohne der langsamen Procedur der Salpeterbildung sich bedienen zu müssen.

Wenn unter den gegenwärtigen Umständen die Umwand-

lung des Ammoniaks in Salpetersäure, mittelst des Platinschwammes und der Luft, noch von keinem ökonomischen Interesse zu sein scheint, so kann es doch leicht in der Folge dahin kommen, dass diese Umwandlung eine gewinnreiche Fabrication begründet.

Man kann mit Sicherheit behaupten, dass die Kenntniss der Erscheinungen, welche ich festgestellt habe, das Land vollkommen beruhigen kann über die Schwierigkeit, ja sogar die Unmöglichkeit, sich in einem Seekriege die nothwendige Menge Salpeter zu verschaffen, und es dahin bringen kann, die alte Art der Verproviantirung des Staates mit Salpeter zu verlassen.

Die Ammoniakbildung mit irgend einer Oxydationsstufe des Stickstoffes schien mir besonders geeignet, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Manufacturbesitzer zu fesseln.

Eine wichtige Thatsache, welche die Wissenschaft jetzt erlangt hat, ist die, dass immer, wenn sich Stickstoff in irgend einer Verbindung dem Einflusse des Platinschwammes ausgesetzt, mit einem Ueberschusse von Sauerstoff oder Wasserstoff befindet, er in Salpetersäure oder Ammoniak übergeht.

Der Verf. weist im Folgenden noch auf eine Anzahl technischer Anwendungen hin, welche die Verfolgung dieser Reaction hervorrufen könnte. Wir unterlassen nicht, an die Fabrication der Schwefelsäure auf ähnlichem Wege, über welche Hr. Prof. Magnus vor längerer Zeit Versuche angestellt hat, dabei zu erinnern; so rufen wir auch die Stelle in Berzelius's *Lehrb. der Chemie*, 2. Lief., Bd. 2. p. 50, den Lesern in das Gedächtniss zurück, wo es heisst: „Mit Wasserstoffgas gemengt und der Einwirkung frisch geglühten Platinschwammes ausgesetzt, wird das Gemenge (von Stickoxydgas und Stickgas) allmählig in Wasser und Ammoniak verwandelt, dadurch, dass sich der Wasserstoff mit beiden Bestandtheilen des Gases vereinigt und mit dem einen Wasser, mit dem anderen Ammoniak bildet.

D. Red.