

II.

Neue Untersuchungen über die Ammoniakverbindungen.

Von

AMAND BINEAU.

*(Ann. de Chim. et de Phys. März 1839. p. 251.)**Verbindungen der Cyanchlorüre mit Ammoniak.*

Die Cyanchlorüre zeigen eines der merkwürdigsten Beispiele von isomeren Substanzen. Die Analyse weist bei ihnen nicht nur die Identität der Elementarzusammensetzung, welche die Isomerie ausmacht, nach, sondern ausserdem führt auch die Art, wie sie sich bilden und sich verhalten, auf die Annahme einer gleichen Identität in der Verbindungsart ihrer Elemente. In beiden Verbindungen betrachtet man in der That den Kohlenstoff und Stickstoff als zu Cyan vereinigt, und das Cyan so, als spiele es die Rolle eines einfachen Körpers gegen das Chlor. Die Aehnlichkeit der Umstände, unter welchen sie sich erzeugen, ihre häufig gleichzeitig stattfindende Bildung vermehren noch das Interesse, welches sich an ihre Isomerie knüpft. Da man übrigens, obgleich man die der Bildung jedes von ihnen günstigsten Einflüsse zu unterscheiden weiss, noch nicht dahin gelangt ist, die Ursachen davon zu würdigen, kann keine Aufklärung über die Unähnlichkeit ihrer Moleculärconstitution bis jetzt aus ihrer Bereitungsart sich herleiten lassen.

Die Untersuchung der Resultate ihrer Zersetzung durch die alkalischen Oxyde wirft bereits einiges Licht auf diese Frage und veranlasst in dem Molecüle des festen Chlorürs eine grössere Anzahl von Elementarmoleculen als in dem des gasförmigen Chlorürs anzunehmen. Dieser Schluss, welchem die vergleichende Betrachtung der Flüchtigkeit der beiden Chlorüre zur Stütze dient, wird, zum Wenigsten in dem allgemeinen Sinne, in welchem ich ihn ausdrücke, durch die Bestimmung ihrer Dichtigkeit in Gasform bestätigt. Diese Beziehungen enthüllen zugleich einen offenbaren Widerspruch; denn da einerseits die Dichtigkeit des Dampfes des von Natur festen Chlorcyans das Dreifache von der des gasförmigen Chlorürs ist, scheint diess anzudeuten, dass in dem Molecül des erstern 3mal so viel als in dem Molecüle des zweiten vorhanden ist, und da anderer-

seits diese Chlorüre bei gleichen Gewichten, wenn man sie durch Alkalien zersetzt, das eine 2 Aequivalente Cyanursäure, das andere 3 Aeq. Cyansäure erzeugt, so sollte man glauben, indem man sich einzig und allein auf diese Resultate stützt, dass das Molecül des festen Chlorürs bloß anderthalbmal so viel wiegen müsste als das des gasförmigen Chlorürs.

Beim Vorhandensein dieser verschiedenartigen Thatsachen dürfte man hoffen, einige nützliche Erläuterungen hinsichtlich dieses interessanten Punctes im Gebiete der Isomerie zu erhalten, wenn es gelänge, den Cyanchlorüren analoge Verbindungen eingehen zu lassen, womit man die Zusammensetzung vergleichen könnte. Dieser Beweggrund hat mich hauptsächlich bestimmt, mich mit den Zusammensetzungen zu beschäftigen, die sie mit dem Ammoniak bilden.

Chlorcyan-Ammoniak. Schon in einer frühern Abhandlung habe ich unter dem Namen Chlorcyanammoniak die Verbindung des Ammoniaks mit dem gasförmigen Chlorcyan bezeichnet. Ich habe die hervorstechendsten Eigenschaften dieses Salzes so wie die Resultate seiner Synthese gezeigt. Ich erwähne diess bloß, um an seine Zusammensetzung zu erinnern, welche durch die Formel $\text{Cl.C N, N}_2\text{H}_6$ dargestellt wird, und um die Resultate einiger neuen Beobachtungen anzuführen.

Die Formel des Chlorcyan-Ammoniaks zeigt, dass es die Elemente in solchen Verhältnissen enthält, um in Berührung mit Wasser neutrales chlorwasserstoffsäures so wie neutrales cyansaures Ammoniak zu bilden. Dessenungeachtet findet diese Reaction selbst in der Wärme nicht statt. Das Chlorcyanammoniak zeigt bei seiner Behandlung mit kaltem oder siedendem Wasser weder die Reactionen des cyansauren Ammoniaks, noch die des Harnstoffes, und die Abdampfung der Flüssigkeit giebt eine weisse krystallinische Masse, welche, wie das ursprüngliche Salz, durch die Wirkung der Hitze ein gelbes feuerbeständiges und bei beginnender Rothglühhitze unzersetzbares Product giebt.

Das Chlorcyan wird aus seiner Verbindung mit Ammoniak durch trocknes Chlorwasserstoffgas nicht abgeschieden. Wasserige Chlorwasserstoffsäure, auf Chlorcyan-Ammoniak gebracht, erzeugt darin keine Gasentwicklung. Schwefelsäure löst es schnell unter Entwicklung von kohlensäurefreiem Chlorwasser-

stoffgas auf. Salpetersäure bewirkt allmählig die Auflösung desselben unter Erzeugung von Kohlensäure, Chlorwasserstoffgas, ein wenig Chlor und Dampf von salpetriger Säure. Kali scheidet Ammoniak davon ab. Uebrigens ist es ziemlich schwierig, dieses Salz genauer zu studiren, so lange man für das gasförmige Chloreyan keine bequemerer Bereitungsarten hat als die bis jetzt beschriebenen.

Ich will noch bemerken, dass die Lakmusfarbe sehr merklich durch das Chloreyan-Ammoniak geröthet wird.

Der gelbe Rückstand, welchen man beim Glühen dieser Verbindung erhält, besitzt, wie ich bemerkt habe, Charaktere, welche nur dem Mellon unter allen bekannten Körpern angehören. Um jeden Zweifel über seine Natur zu entfernen und gemäss dem Rathe, welchen mir Thenard gab, bereitete ich eine hinreichende Menge dieses Productes, um eine Analyse damit anzustellen. Ich erkannte gleich anfangs, dass er nach dem starken Erhitzen keine Spur von Chlor enthält, folglich kann er nichts anderes als Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten. Nun gab er beim Verbrennen mit Kupferoxyd bloss eine unbedeutende Menge Wasser und ausserdem ein gasförmiges Product, von dem die Kohlensäure merklich $\frac{3}{5}$ ausmachte, während das Uebrige Stickstoff war. Diess ist daher nothwendig ein Stickstoffkohlenstoff, der C_3N_2 ($C=38,2$) zur Formel hat, d. h. die von Liebig mit dem Namen Mellon bezeichnete Substanz.

Parachloreyan-Ammoniak. In Ermangelung einer besseren Bezeichnung will ich die aus Ammoniak und Chloreyan bestehende feste Verbindung auf diese Weise benennen.

Um es zu erzeugen, reicht es hin, sehr fein zertheiltes Chloreyan in trocknes Ammoniakgas zu bringen. Wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, so sättigt sich das Chloreyan mit dem Ammoniakgas nach 24stündiger Berührung. Es ist unerlässlich, bei dieser Operation alle Erhöhung der Temperatur zu vermeiden, weil Liebig bemerkt hat, dass das Chloreyan in der Wärme vom Ammoniak zersetzt wird.

Bei meinem ersten synthetischen Versuche fand ich 23—24 Th. Ammoniak in 100 Th. Parachloreyan-Ammoniak. Da aber das angewandte Chloreyan nur einmal sublimirt worden war, so war es noch bedeutend unrein. Folgendes sind die bei An-

wendung eines durch 3malige Sublimationen gereinigten Chlorcyans.

Um 0,133 Gr. festes Chlore cyan zu sättigen, wurde 1 Vol. Ammoniakgas, welches 195 Cubikcent. bei einem Drucke von 0,746 M. und einer Temperatur von 18° gleich ist, auf 125 Cubikcent. reducirt, bei 20° bei einem Luftdrucke von 0,740 M. gemessen. Das Gewicht der Verbindung betrug 0,181 Gr. Diese Resultate leiten auf folgende Zahlen:

Gefundene Zusammensetzung.

	Dem Gewichte nach.		Nach dem Vol. des absorbirten Ammoniaks.	
Chlore cyan	0,133	73,5	0,133	73,1
Ammoniak	0,048	26,5	0,049	26,9
	0,181	100,0	0,182	100,0.

Berechnete Zusammensetzung.

1 Vol. Dampf von Chlore cyan ($\text{Cl}_{1\frac{1}{2}} \text{C}_3 \text{N}_{1\frac{1}{2}}$)	579,3	73,0
4 - Ammoniakgas ($\text{N}_2 \text{H}_6$)	214,5	27,0
	793,8	100,0.

Während also die Umwandlung der Chlore cyane in Cyan säure und Cyanursäure auf die Zahl 772 ($\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4 \text{N}_2$) als Aequivalent des gasförmigen Chlorürs und auf 1058 ($\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_6 \text{N}_3$) als Aeq. des festen Chlorürs führt, reducirt die Betrachtung der Verhältnisse, nach denen dieselben Chlorüre sich mit Ammoniak vereinigen, diese Werthe auf die Hälfte. Es scheint mir schwierig, nicht einer oder der andern dieser beiden Annahmen beizupflichten, und welche man auch immer annimmt, so muss man begreifen, dass zwischen den Aequivalenten der Chlore cyane und ihrer Dichtigkeit im gasförmigen Zustande keine Uebereinstimmung herrscht. Eine ähnliche Anomalie wurde neulich in der Reihe der Kohlenwasserstoffe angezeigt. Diess sind also Thatsachen, die man zusammenstellen muss. Sie müssen von derselben Ursache abhängen, und in dieser Hinsicht hat Dumas einige Ideen aufgestellt, die hier gleichfalls ihre Anwendung finden würden. (Sitzung der Academie in einem der letztern Monate.)

Wie dem auch sei, so sind die Eigenschaften des Parachlore cyan - Ammoniaks in mehreren Beziehungen denen des Chlore cyan - Ammoniaks gleichen. Es ist fest, weiss, geruchlos, ohne sehr bestimmten Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser,

dem es dessenungeachtet die Eigenschaft mittheilt, das salpetersaure Silberoxyd zu trüben. Es röthet die Lakmusfarbe, aber bloß nach einer sehr langen Berührung. Flüssige Chlorwasserstoffsäure hat sehr wenig Einfluss auf dasselbe. Schwefelsäure löst es dagegen sogleich unter Entwicklung von reinem Chlorwasserstoffgas auf. Salpetersäure äussert in der Kälte keine augenblickliche Wirkung auf dasselbe; lässt man aber das Salz einige Stunden mit der Säure zusammen, so wandelt es sich in eine Zusammenhäufung von Krystallnadeln von Cyanursäure um. Endlich löst Kalk das Parachlorcyan-Ammoniak unter Entwicklung von Ammoniak auf.

Der Luft ausgesetzt, wird dieses Salz nicht feucht und lässt kein Ammoniak entweichen. Eine Wärme von 100 — 130° scheidet ebenfalls kein Gas mehr davon ab. Wenn man es aber an der Spirituslampe erwärmt, so zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, giebt Chlorwasserstoffgas, Salmiak, eine weisse, schmelzbare und von selbst zersetzbare Substanz, Ammoniakgas, welches sich gegen das Ende der Operation entwickelt, und endlich einen gelben die Charaktere des Mellon besitzenden Rückstand. Fast mit Ausnahme der Entwicklung von Chlorwasserstoffgas und Salmiak verhält sich Parachlorcyan-Ammoniak ganz wie das Cyanamid Liebig's.

Flüssiges und festes Bromcyan-Ammoniak.

Bromcyanür und Ammoniak können sich in 2 verschiedenen Verhältnissen vereinigen, woraus eine flüssige und eine feste Verbindung entsteht. Das erste ist ein Salz mit Ueberschuss von Basis. Das zweite scheint die neutrale Bromcyanverbindung zu sein. Um jedoch Benennungen zu vermeiden, welche die Frage zu entscheiden scheinen, will ich zu ihrer Unterscheidung von einander nur die Beiwörter fest und flüssig gebrauchen.

Flüssiges Bromcyan-Ammoniak. Bromcyan, in eine Atmosphäre von Ammoniak gebracht, bemächtigt sich dieses Gases in den ersten Momenten mit einer grossen Lebhaftigkeit. Indessen lässt die Absorption immer mehr nach und ist nach einer nicht allzulangen Zeit vollendet. Wenn sie so vollständig als möglich ist, so sind die Krystalle des Bromcyans verschwunden, um einer farblosen Flüssigkeit Platz zu machen.

Um die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit zu bestimmen, stellte ich zuerst Versuche an, das Volumen des durch Hitze in Gasform verwandelten Bromcyan mit dem Volumen des absorbirten Ammoniaks zu vergleichen; aber dieses Verfahren gab mir keine übereinstimmenden Resultate, was von einer Veränderung herkam, welche das Bromür durch das erhitzte Quecksilber erleidet. Ich musste daher auf diese Verfahrensart Verzicht leisten und meine Zuflucht zu directem Wägen nehmen.

I. 0,173 Gr. Bromcyan nahmen beim Sättigen mit Ammoniak um 0,160 Gr. zu.

II. 0,533 Gr. Bromcyan gaben 1,045 Gr. flüssiges Bromcyan-Ammoniak.

Für die Zusammensetzung des flüssigen Bromcyan-Ammoniaks lässt sich daraus ableiten:

2 Vol. Bromcyandampf	Br. C ₂ N	654,2
12 - Ammoniakgas	3N ₂ H ₆	643,4
		<hr/> 1297,6.

Oder:

	Ber.	Gefunden.	
		I.	II.
Bromcyan	50,4	52,0	51,0
Ammoniak	49,6	48,0	49,0
		<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Das flüssige Bromcyan-Ammoniak ist farblos und stösst einen starken Ammoniakgeruch aus; denn kaum hat in der That der Zutritt der Luft stattgefunden, so wird es unter Verlust eines grossen Theiles seiner Base zerstört. Unter dem Einflusse einer sehr geringen Temperaturerhöhung erfolgt diese Zersetzung mit Aufbrausen. Bei der blossen Wärme der Hand erzeugt die Entwicklung von Ammoniak ein wirkliches Aufwallen. In allen Fällen wandelt sich die Flüssigkeit in folgende Verbindung um *). b

Festes Bromcyan-Ammoniak. Dieses Salz bildet sich 1) bei der Absorption des Ammoniaks durch Bromcyan. Um es

*) Die Leichtigkeit, mit der sich Ammoniak von dem mit diesem Alkali gesättigten Bromcyan abscheidet, erklärt den Ammoniakverlust, welchen man in den Resultaten der Synthese der Verbindung bemerkt. Der Fehler, welcher daraus entstand, trat, wie diess auch sein musste, um so mehr hervor, als eine geringere Menge Substanz angewandt wurde.

rein zu erhalten, ist das sicherste Mittel, Bromcyan ganz oder zum Theil durch seine Verbindung mit Ammoniak flüssig werden zu lassen, nachher den Ueberschuss des Ammoniaks vermittelst einer gelinden Wärme auszutreiben.

Wird das feste Bromcyan-Ammoniak bloß durch Aussetzen des flüssigen Bromcyan-Ammoniaks an der Luft bereitet, so zeigt es sich in Gestalt farbloser Nadeln. Es ist weiss und pulverig, wenn die Ammoniakentwicklung unter Aufbrausen erfolgt ist. Es hat keinen Geruch. Sein Geschmack, wie der des Chlorcyan-Ammoniaks, ist äusserst scharf. Ammoniakgas wandelt es nach und nach in flüssiges Bromcyan-Ammoniak um. Die Luft bewirkt keine merkliche Veränderung.

Wasser löst es leicht auf. Die Auflösung fällt salpetersaures Silberoxyd in käsigen Flocken von gelblich-weisser Farbe, welche in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich sind. Giesst man diese Säure in Bromcyan-Ammoniak oder in seine Auflösung, so entwickelt sich darin freies Brom. Schwefelsäure entwickelt festes Salz, zugleich auch Dämpfe von Brom und Bromwasserstoffgas. Flüssige Chlorwasserstoffsäure löst es unter Gasentwicklung auf.

Das Bromcyan-Ammoniak geht nicht in Bromwasserstoff-Ammoniak und in Cyan-Ammoniak beim Auflösen in Wasser über. Die abgedampfte Flüssigkeit giebt Krystalle, deren Zersetzung bei Rothglühhitze ein gelbes Product von demselben Aussehen lässt wie der Rückstand von der Calcination des trocknen Salzes.

Unter der beginnenden Rothglühhitze schmilzt das Bromcyan-Ammoniak, siedet und entwickelt Ammoniak. Nachher sublimirt sich Bromwasserstoff-Ammoniak. Steigert man darauf die Wärme bis zur Rothglühhitze, so bleibt nur eine gelbe Substanz von derselben Farbe zurück, wie der Rückstand von dem Calciniren des Schwefelcyans, welche sich bei derselben Temperatur zersetzt und dieselben Producte giebt. Es ist daher Mellon. Es findet daher, wie sich erwarten lässt, eine vollkommene Analogie zwischen dem Chlorcyan-Ammoniak und Bromcyan-Ammoniak in der Art ihrer Zersetzung durch Feuer statt. Diese Analogie findet sich übrigens in ihrer Zusammensetzung wieder.

Das feste Bromcyan-Ammoniak besteht aus:

$$\begin{array}{rcl}
 2 \text{ Vol. Bromcyandampf} & \text{Br. C}_2\text{N} & = 654,2 \\
 4 \text{ Vol. Ammoniakgas} & \text{N}_2\text{H}_6 & = 214,5 \\
 & & \hline
 & & 868,7.
 \end{array}$$

Oder:

	Ber.	Gefunden.	
		I.	II.
Bromcyan	75,3	75,0	75,2
Ammoniak	21,7	25,0	24,8
	100,0	100,0	100,0.

In der That gaben beim ersten Versuche 0,634 Bromcyan 0,845 festes Bromcyan-Ammoniak, und in einem zweiten erzeugten 0,533 Bromcyan 0,710 von demselben Salze.

Neutrales Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Bekanntlich vereinigen sich Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas ohne Zwischenkunft des Wassers zu gleichen Volumen, dergestalt dass selbst bei einem Ueberschusse von Ammoniakgas man nur ein saures Salz erhalten kann. Selenwasserstoffsäure verhält sich jedoch verschieden und bildet mit dem trocknen Ammoniak bald ein neutrales, bald ein saures Salz, je nachdem Ammoniak oder Säure vorherrscht. Da sich das Bromcyan-Ammoniak bei einer Wärme zersetzt, welche zuweilen die atmosphärische Luft hat und alsdann schnell $\frac{2}{3}$ seiner Basis abgibt, so glaubte ich, dass der Einfluss einer niedrigeren Temperatur gestatten würde, die neutrale Verbindung von Ammoniak und Schwefelwasserstoffsäure darzustellen. Der Versuch bestätigte den Schluss; denn das Salz bildete sich in einem Gemenge von Eis und Kochsalz.

Ich konnte seine Zusammensetzung leicht bestimmen, indem ich in eine graduirte Röhre ein bekanntes Volumen von Schwefelwasserstoffsäure und ein mehr als doppeltes Volumen auf gleiche Weise bestimmten Ammoniakgases eintreten liess, die Röhre mit einem Frostgemenge umgab und das nicht condensirte Gas maass. Diese Operation erfordert einige Vorsichtsmaassregeln, welche übrigens zu leicht zu begreifen sind, als dass ich bei ihnen verweilen sollte.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Angewandtes Schwefelwasserstoffgas	6,7 Cubc.	} bei 100.
Angewandtes Ammoniakgas	14,8 —	

14 Bineau, üb. Ammoniakverbindungen.

Ammoniakgas im Ueberschusse 1,1 Cubc. bei unge-
fähr 18°
entsprechend 1,2 — bei 10°.

Hieraus lässt sich folgende Zusammensetzung des gebilde-
ten Salzes ableiten:

	Volumen.
Schwefelwasserstoffsäure	6,7
Ammoniak	13,6,

d. h. Ammoniak mit einem fast um die Hälfte geringern Vo-
lumen Schwefelwasserstoffgas verbunden.

Folglich giebt es 2 wasserfreie Schwefelwasserstoff-Am-
moniakverbindungen, eben so wie es 2 Selenwasserstoff-Am-
moniakverbindungen giebt. Das eine besteht aus gleichen Vo-
lumen der beiden gasförmigen Bestandtheile und enthält 2 Aeq.
Säure auf 1 Aeq. Basis. Dieses bildet sich immer bei der ge-
wöhnlichen Temperatur, welche Mengen Ammoniak und Schwe-
felwasserstoffgas auch immer zusammengebracht werden. Seine
Formel ist $2\text{SH}_2, \text{N}_2\text{H}_6$. Das andere enthält gleiche Aequi-
valente Säure und Alkali und hat zur Formel $\text{SH}_2, \text{N}_2\text{H}_6$. Die
Anwendung einer hinreichenden Menge Ammoniakgas erzeugt
dieses letztere, wenn die Temperatur sehr niedrig ist und z. B.
— 18° beträgt.

Das neutrale Schwefelwasserstoff-Ammoniak reagirt noth-
wendig sehr alkalisch gegen das Reactionspapier. Es ist nur
bei starker Kälte constant. Sobald man es aus dem Frostge-
menge, in dem es sich gebildet hat, bringt, verliert es die Hälfte
seines Ammoniaks und wird gewöhnliches Schwefelwasserstoff-
Ammoniak. Es hat fast dasselbe Aussehen wie das Doppelt-
schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Cyanwasserstoff-Ammoniak.

Da die von mir angestellten Versuche, um durch die Ana-
lyse die Zusammensetzung des Cyanwasserstoff-Ammoniak fest-
zustellen, wegen seines Mangels an Beständigkeit misslungen
waren (*Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVII, p. 231.*), so
entschloss ich mich, die Synthese anzuwenden, welche mir auch
vollkommen gelungen ist.

Zu einer Menge Cyanwasserstoffsäure, welche $5\frac{1}{2}$ Volum.
Dampf bei 30° und einem Luftdrucke von 0,580 M. bildete,
wurden 7 Vol. Ammoniak zugesetzt, welche bei 0° und einem

Luftdrucke von 0,738 M. gemessen und wovon $3\frac{1}{2}$ Vol. nicht absorbirt wurden.

II. Ein Ueberschuss von Ammoniak wurde auf eine Menge Cyanwasserstoff geleitet, welche $42\frac{1}{2}$ Vol. Dampf bei 64° und einem Luftdrucke von 0,678 M. gebildet hatte. Es blieben $2\frac{1}{2}$ Vol. nicht condensirtes Gas zurück. Das Ganze nach Zersetzung des Cyanwasserstoff-Ammoniaks durch festes Kali in der Wärme erhaltene Ammoniak betrug 34 Vol. bei 2° und einem Luftdrucke von 0,741.

III. Der Dampf von Cyanwasserstoff nahm 11 Cubike. bei 45° und einem Luftdrucke von 0,617 ein. Das zugesetzte Ammoniak nahm 10 Cubike. bei 3° und einem Luftdrucke von 0,721 M. ein. Der nicht absorbirte Theil des Gases betrug $2,3$ Cubike. bei 3° und einem Luftdrucke von 0,569 M.

Nachdem endlich das Ganze die Temperatur von 52° erhalten hatte, so machten der Dampf des Cyanwasserstoff-Ammoniaks und der Ueberschuss des Ammoniaks zusammen ein Vol. von 24,5 Cubike. bei einem Luftdrucke von 0,656 M. aus.

Reducirt man alle Gasvolumina auf 0° und einen Luftdruck von 1 M., so erhält man:

	I.	II.	III.
Cyanwasserstoffdampf	3,0	23,4	5,8
Angewandtes Ammoniak	5,2	25,0	7,1
Ammoniak im Ueberschusse	2,4	1,7	1,3
Dampf von Cyanwasserstoff - Ammoniakdampf und Ammoniaküberschuss	—	—	12,4.

Endlich erhält man für die Zusammensetzung des Salzes folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Dampf der Säure	3,0	23,4	5,8
Verbundenes Ammoniak	2,8	23,3	5,8
Dampf des Salzes	—	—	11,1.

Diess setzt es ausser Zweifel, dass das Cyanwasserstoff-Ammoniak aus gleichen Volumén Ammoniak und Dampf der Säure besteht, welche ohne Verdichtung in dem gasförmigen Salze vereinigt sind.

Schwefelarseniges Ammoniak.

Es ist schon die Bemerkung gemacht worden, dass das pulverige Arseniksesquisulfür, in Ammoniak gebracht, eine ge-

ringe Menge davon absorbirt, ohne sein Aussehen zu verändern, und an der freien Luft es wieder entweichen lässt. Selbst in dem Zustande der Zertheilung, worin es beim Auflösen in verdünntem Ammoniak und Füllen durch eine Säure erhalten wird, verbindet es sich nur äusserst langsam mit dem Ammoniak, wofern es nur sorgfältig getrocknet war. Gelindes Glühen des schwefelarsenigen Ammoniaks treibt das Ammoniak ganz aus.

0,655 Gr. Operment absorbirten 63 Cubikcent. Ammoniak, welches bei einer Temperatur von 13 — 14° und einem Luftdrucke von 0,75 M. gemessen wurde. Dieses Volumen ist gleich 0,0455 Gr. Beide Körper waren länger als einen Monat zusammengewesen. Das Volumen des Gases hatte sich die letzte Woche nicht vermindert.

Hieraus lässt sich für die Zusammensetzung des schwefelarsenigen Ammoniaks Folgendes ableiten:

				Ber.	Gef
Arseniksulfür	$S_3 As_2$	=	1544	oder 93,5	93,5
Ammoniak	$N_2 H_6$	=	107	— 6,5	6,5
			1651	100,0	100,0.

Schwefelphosphoriges Ammoniak.

Nachdem ich Schwefel und Phosphor in angemessenen Verhältnissen verbunden hatte, um ein dem Operment entsprechendes Sulfür zu bilden, liess ich versuchsweise Ammoniak auf die Verbindung wirken. Das Gas wurde ausserordentlich langsam absorbirt, vorzüglich zuletzt. Die Dichtigkeit der Schwefelverbindung trug viel dazu bei, die Sättigung zu verzögern. Sie wurde dem Ammoniak nicht weniger als 6 Monate ausgesetzt, nach deren Verlaufe die Absorption beendet schien.

Das in Verbindung getretene Ammoniak durch Berechnung auf 0° und einen Luftdruck von 0,76 M. reducirt, betrug 335 Cubikcent. Das Sulfür war durch Vereinigung von 0,72 Gr. Schwefel und 0,47 Gr. Phosphor bei einer gelinden Wärme erzeugt worden. Das Salz musste daher enthalten:

Schwefel	0,72	} 1,19	oder	Schwefel	49,9	} 82,5
Phosphor	0,47			Phosphor	32,6	
Ammoniak		0,253		Ammoniak		17,5
				1,443		100,0.

Für die Zusammensetzung eines schwefelphosphorigen Ammoniaks, wofür die Formel S_3P_2, N_2H_6 sein würde, giebt die Theorie folgende Zahlen an.

Schwefel	603,5	} 995,8 oder	Schwefel	49,86	} 82,27
Phosphor	332,3		Phosphor	32,41	
Ammoniak	214,5		Ammoniak	17,72	
	<hr/>			<hr/>	
	1210,3			100,00.	

Das schwefelphosphorige Ammoniak ist fest, gelblich und besitzt einen hepatischen Geschmack. Es wird feucht an der Luft und giebt dann einen Ammoniakgeruch, vorzüglich aber den Geruch des Schwefelwasserstoffes von sich. Bei der Behandlung mit Wasser gab es phosphorsaures Ammoniak und schwefelphosphoriges Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

In der Wärme wird es weich, ohne zu schmelzen, und zersetzt sich. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff nebst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, es sublimirt sich Schwefelphosphor, und Phosphorstickstoff, als poröse Masse, bildet den Rückstand. Die Producte der Zersetzung des schwefelphosphorigen Ammoniaks haben, wie man sieht, viel Analogie mit denen, welche das Glühen des Chlorphosphor-Ammoniaks giebt.

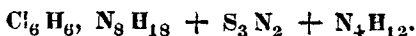
Wirkung des Ammoniaks auf Schwefelchlorür.

Hr. Rose hat die Verbindung des Ammoniaks mit Schwefelchlorür entdeckt und die Eigenschaften des daraus entstehenden Salzes studirt. Ich beschäftigte mich mit der Untersuchung der Wirkung desselben Alkali's auf das Chlorid, als ich erfuhr, dass Martens und Soubeiran sich ebenfalls demselben Studium gewidmet hatten, weswegen ich meine Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht weiter fortsetzte.

Die von Soubeiran bekannt gemachten merkwürdigen Resultate zeigen, dass das mit Ammoniak gesättigte Schwefelchlorür unter dem Einflusse des Wassers eine Reaction erleidet, ganz ähnlich der durch die Wärme in dem Chloreyan-Ammoniak entwickelten. Sieht man von dem Theile des Schwefelstickstoffes ab, dessen Zerstörung, wie es scheint, zu vermeiden unmöglich ist, so erhält man einerseits:

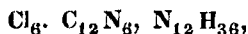


welche geben:

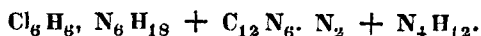


18 Bineau, üb. Ammoniakverbindungen.

Andererseits:



welche geben:



Die Aehnlichkeit dieser Resultate ist ein neuer Beweisgrund für die Formel $\text{C}_{12} \text{N}_6 \cdot \text{N}_2$, welche als die rationelle Formel des Mellon betrachtet wird.

Um Chloreyan-Ammoniak in Mellon umzuwandeln, ist die Wärme vollkommen hinreichend, während das Wasser keine Wirkung giebt. Der Schwefelstickstoff wird dagegen sehr leicht erhalten, wenn man Wasser auf Chlorschwefel-Ammoniak wirken lässt. Die Anwendung von Wärme würde in diesem Falle nicht so angemessen sein. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, zeigt sich daher eine grosse Unähnlichkeit, von der sich aber der Grund leicht angeben lässt. Das Schwefelchlorür wird durch Wasser augenblicklich zersetzt. Das Chloreyan löst sich nur darin auf. Dass Wasser eine weit kräftigere Wirkung auf die Ammoniakverbindung des erstern als auf die des letztern äussert, ist demnach nicht überraschend. Andererseits widersteht das Mellon der Rothglühhitze und der Schwefelstickstoff wird leicht durch Wärme zersetzt. Daraus erklärt sich, warum, während das Glühen des Chloreyan-Ammoniaks die ganze mögliche Menge Mellon giebt, das des Chlorschwefel-Ammoniaks nur eine sehr geringe Menge Schwefelstickstoff giebt, nebst vielem Stickstoff und vielem Schwefel.

Obwohl Soubeiran nicht angiebt, dass er sie isolirt habe, so hat er doch das Dasein einer Verbindung von Schwefelchlorür und Schwefelstickstoff bemerkt, zu welcher noch Ammoniak hinzutreten kann. Mehrere Gründe lassen mich glauben, dass die Ammoniakverbindungen der Chlorethane und des Bromcyans, ehe sie sich in Mellon und in Chlorwasserstoff-Ammoniak oder Bromwasserstoff-Ammoniak umwandeln, in der Hitze eine intermediäre Umwandlung erleiden und dabei Verbindungen erzeugen, analog dem Chlorschwefel-Schwefelstickstoff-Ammoniak Soubeiran's.

Die braune Substanz, welche nach Soubeiran aus der Auflösung des Chlorschwefel-Schwefelstickstoffs niederfällt, scheint mir ein sorgfältiges Studium zu verdienen. Bei meinen Versuchen bildete sie sich ebenfalls, zugleich mit viel Schwe-

fel, wenn Wasser auf Schwefelchlorid gegossen wird, welches mit einem Strome Ammoniakgas behandelt wurde. Sie löst sich weit reichlicher als der Schwefel in dem Schwefelkohlenstoffe auf und scheidet sich durch freiwillige Verdunstung als glänzende Krystalle von rothbrauner Farbe ab. Die analytischen Resultate, welche sie gab, beweisen, dass Wasserstoff und Stickstoff darin zu gleichen Volumen enthalten sind, und scheinen eine Verbindung aus Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff zu gleichen Atomen anzuzeigen *). Nimmt man eine Stickstoffwasserstoffverbindung NH an, so würde die Substanz (welche man auch als Schwefelstickstoff-Ammoniak betrachten kann) ein einfaches Sulfür dieser Stickstoffverbindung sein und vielleicht den Weg zu einer Reihe von Verbindungen von einer ganz neuen Gattung bahnen. Das Versprechen Soubeiran's, den Chlorschwefel-Schwefelstickstoff wieder vorzunehmen, hielt mich ab, meine Beobachtungen über dieses merkwürdige Product seiner Zersetzung durch Wasser zu wiederholen und lässt mich hoffen, dass der Gelehrte, welcher zuerst diese Substanz kennen lehrte, die wirkliche Natur derselben in's Licht setzen wird.

Wirkung des Ammoniaks auf einige andere Verbindungen.

Unter den Hypothesen, welche man über die Zusammensetzung des Jodammoniaks aufgestellt hat, habe ich derjenigen den Vorzug gegeben, nach welcher sie als ein Salz mit zwei Säuren betrachtet wird, das zur Basis Ammoniak, mit Jodwasserstoffsäure und Jodstickstoff verbunden, hat. Um mich besser in Stand zu setzen, den Grad der Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht zu erörtern, versuchte ich Jodstickstoff mit Ammoniak direct zu verbinden. In dieser Absicht und um eine Explosion zu vermeiden, brachte ich den feuchten Jodstickstoff nebst einigen Stücken Kali in eine mit Ammoniak angefüllte Eprouvette. Das Gas wurde sogleich schwach absorbirt; da aber das Wasser nach und nach verdampft, nachher durch Kali wieder ver-

*) Soubeiran sagt, er habe $\text{N}_4 + \text{N}_2\text{H}_6 +$ ungefähr S_7 gefunden. Da nun aber der in Rede stehende Körper zusammen mit freiem Schwefel gefüllt wird, dessen Abscheidung viel Schwierigkeit darbietet, so musste er nothwendig einen Ueberschuss davon enthalten. Nimmt man $\frac{1}{7}$ Schwefel weniger an, so erhält man zur Darstellung seiner Zusammensetzung $\text{N}_6\text{H}_4\text{S}_6$.

dichtet wurde, nahm es fast sein ursprüngliches Volumen wieder ein. Uebrigens hatte das Jodür seine explosirende Eigenschaft verloren. Folglich hatte es der Einfluss des Ammoniaks verändert.

Laurent reiht bei Anwendung seiner Theorien auf die Constitution der organischen Körper den Anderthalbchlorkohlenstoff unter die Säuren. Es schien mir, dass, wenn die Ansichten Laurent's richtig sind, dieses Chlorür sich mit dem Ammoniak verbinden würde, und ich erwartete wirklich dieses Resultat wegen der Uebereinstimmung der Formeln des Anderthalbchlorkohlenstoffes und der Oxalsäure. Es war aber nicht der Fall. In der Kälte findet zwischen dem Chlorür und dem Ammoniakgas keine Wirkung statt. In der Wärme erfolgt eine Zersetzung, auf die ich nach genauerem Studium derselben zurückkommen will.

Die Versuche, welche ich über die Wirkung begonnen habe, welche der Schwefelkohlenstoff durch das Ammoniak erleidet, zeigten mir, dass auch zwischen ihnen eine gegenseitige, wenigstens theilweise Zersetzung stattfindet.

Das Jodoform verbindet sich nicht mit dem Ammoniak und wirkt in der Kälte durchaus nicht auf dieses Gas. Eben so ist es mit dem Mellon.

Hauptinhalt.

Ehe ich eine grössere Anzahl von Beobachtungen sammelt habe, will ich mich enthalten, allgemeine Gesetze über die Zusammensetzung der Ammoniakverbindungen mit den nicht oxydirtten Körpern aufzusuchen, welche sich dagegen wie Säuren verhalten. Ich will mich daher hier darauf beschränken, die in dieser Abhandlung niedergelegten Resultate kurz zusammenzufassen.

1) Die beiden Chlorcyane, das feste wie das gasförmige, verbinden sich mit Ammoniak. Die Aequivalente dieser Verbindungen, welche sich für sie ableiten lassen, sind halb so gross als die, welche man ihnen anweisen würde, wenn man sich auf die Resultate ihrer Zersetzung durch die alkalischen Oxyde stützte, und sie können den in Gasform aufgefundenen Dichtigkeiten der Chlorüre nicht entsprechen.

2) Das Bromcyan bildet mit dem Ammoniak 2 Salze, ein

festes und ziemlich constantes, während das andere flüssig und sehr leicht zersetzbar ist. Letzteres enthält 3mal so viel Basis als das erstere.

3) Das Chloreyan-Ammoniak, durch Rothglühhitze zersetzt, giebt ein gelbes Product, welches ganz gewiss Mellon ist. Eben so ist es ohne Zweifel mit den Bromcyan-Ammoniakverbindungen und wahrscheinlich auch mit dem Parachloreyan-Ammoniak. Die Zersetzung dieser Salze, verglichen mit den Chlorschwefel-Ammoniakverbindungen, giebt merkwürdige Uebereinstimmungen.

4) Es ist gezeigt worden, dass das Cyanwasserstoff-Ammoniak aus gleichen Volumen Säure und Basis entsteht, die ohne Verdichtung in dem Dampfe des Salzes vereinigt sind, wenn jedoch das Letztere sich nicht beim Verdampfen zersetzt.

5) Ausser dem wasserfreien Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches sich unter den gewöhnlichen Umständen bildet, ist noch ein anderes und zwar ein neutrales vorhanden, das sich nur bei sehr niedrigen Temperaturen bilden und bestehen kann.

6) Die Arsenik- und Phosphoresquisulfüre bilden mit dem Ammoniak bestimmte Verbindungen, die übrigen, auch mit Ammoniak gesättigt, einander nicht entsprechen.

7) Endlich widerstreben einige Körper, die man auf den ersten Blick für fähig halten sollte, sich mit Ammoniak zu verbinden, dennoch einer solchen Verbindung. Von dieser Art ist unter andern das Kohlenstoffchlorid.

III.

Chemische Untersuchung einiger Formen des fränkischen Keupergebirges und einiger ihnen aufgelagerter und sie unterteufender Gesteine.

Vom

Freiherrn E. v. B I B R A.

Es ist eine von den meisten Gelehrten anerkannte Thatsache, dass die Chemie der Mineralogie grosse, ja wohl die wesentlichsten Dienste leistet, und es ist erst neulich wieder