

Mit Vergnügen würde ich in Erfahrung bringen, wenn andere Chemiker, auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht, dieselbe auch fähen und dadurch die Sache weiter verfolgt würde.

XVI.

Bemerkungen, gemacht bey Gelegenheit der Verbindung des kohlenstoffauren Ammoniacs mit dem metallischen Kupfer und über ein dabey gefundenes räthselhaftes Product.

Um die Verbindung des kohlenstoffauren Ammoniacs mit dem Kupfer zu bewerkstelligen, so nahm ich 2 Unzen kohlenstoffaures Ammoniac, löfete es in 6mal so viel Wasser auf, und digerirte es mit einer Unze Kupferfeile einige Wochen unter abwechselndem Umschütteln und gelindem Erwärmen, wodurch sich 5 Quentchen vom letztern aufgelöset hatten. Nachdem ich die Kupferauflösung filtriret hatte, so suchte ich durch Abziehn aus einer Retorte, so wohl das freye dabey

bey befindliche Ammoniac abzufondern, als auch hiedurch zugleich die Auflösung abzdunsten und zum krySTALLISIREN geschickt zu machen. — Als man beynahe kein freyes Ammoniac mehr überzugehn bemerken konnte, fieng die Auflösung zufälliger Weise — gegen meine Meynung, an zu sieden, welches zwar nur einige Minuten dauerte; allein doch bewirkte, daß die vor dem Sieden noch undurchsichtige saphirblau aussehende Lauge, sich sehr schnell zersezte: der grösste Theil des Kupfers war in Gestalt, schmuzzig blaugrüner Rinden zu Boden gefallen, und die noch übrig gebliebene Flüssigkeit war kaum noch etwas merklich blau gefärbt. Diese Erscheinung mußte mir natürlicherweise sehr unerwartet vorkommen. — Ich versuchte sie mir zu erklären, so gut als ich konnte: entweder, dachte ich, muß die Verbindung des Ammoniacs mit dem Kupfer, eine gute Portion freyes Ammoniac haben, damit das Kupfer aufgelöst bleiben kann, und dieser Antheil freyes Ammoniac ist nun plötzlich durch das Sieden entwichen, und hat dadurch jene Erscheinung der Absonderung des Kupfergehalts veranlaßt, oder aber es ist etwa durch das Sieden die Verbindung, durch das Zerlegen eines Theils Ammoniac, gestört worden.

Mangel an Flüssigkeit konnte am allerwenigsten als Ursache der Fällung des Kupfers angesehen werden, weil noch viel davon zugegen; allein kaum merklich gefärbt war, da doch nach

Ver-

Verhältniß die Auflösung eben so viel Kupfer enthalten mußte, als vorher, wenn nicht eine andere Ursache, die Abscheidung desselben bewirket hätte.

Um mich zu überzeugen, ob der niedergefallene Kupferkalk bloß eine Verbindung des Ammoniacs mit Kupfer sey, und ob er sich in mehrerem freyen kohlenstoffsauren Ammoniac wieder auflösete; oder ob noch eine andere Verbindung des Kupfers mit irgend einem Stoffe dabey sey, davon suchte ich mich durch folgende Versuche zu überzeugen: — Ich behandelte etwas vom gedachten Kupferniederschlag im Tiegel mit Glühfeuer: anfänglich entwickelte sich etwas Ammoniac, nachher ein luftiger Stof, der das Feuer zu verlöschen schien, das durch ein brennendes Hölzchen oder Papier ihm genähert wurde: Der Rückstand war kohlschwarz, lösete sich in Ammoniac äußerst schwer, in Salpetersäure hingegen sehr leicht auf. — Etwas von dieser schmutzig graugrünen Rinde des Kupferniederschlags mit reinem Kali gerieben, gab schon ohne Wärme den Ammoniacgehalt zu erkennen, und der ausgefufste Kupferkalk, hatte ein schönes hellblaugrünes Ansehen. Den Rest des niedergefallenen ammoniachaltigen Kupfers vermischte ich mit 2 Quentchen kohlenstoffsauren Ammoniac, wodurch es bis auf 2 Quentchen nach vorhergegangener Digestion von einigen Tagen, aufgelöset wurde; folglich sich 2 Drittheile des Ganzen — indem der Rest noch über 6 Quentchen betrug; aufgelöset

löset hatten. — Der zu Pulver geriebene graugrüne Rückstand, wurde aufs Neue mit 2 Quentchen kohlenstoffsauren Ammoniac eine zeitlang gerieben, mit einigen Unzen Wasser übergossen und in gelinde Wärme gesetzt. — Nach veranstalteter 14 tägiger Digestion, hatte sich vom Rückstande, nach gehöriger Trocknung und Wägung nur 3 Gran aufgelöset, und die Flüssigkeit war unbedeutender blau gefärbt. — Um mich zu überzeugen, wie weit die Schwerauflöslichkeit des Rückstandes gieng, so rieb ich denselben aufs Neue mit 1 Quentchen kohlenstoffsauren Ammoniac und einigen Unzen Wasser, und setzte es nur 4 Tage in Digestion. Die Flüssigkeit war verhältnißmäfsig weit concentrirter blau, als die Vorige, und der unaufgelöst gebliebene Kalk oder Niederschlag, hatte sich aus dem graugrünen wieder ins Kupfergrüne verwandelt, und wog nach dem Trocknen 1 Scrupel weniger, nämlich 1 Quentchen und 2 Scrupel. — Ich hatte mir vorgenommen, den etwa zurückbleibenden Schwerauflöflichen Kalk, in Absicht feiner Mischung zu prüfen: allein zu meiner Verwunderung, sahe ich, bey zuletzt angeführter Behandlung mit 1 Quentchen Ammoniac, größtentheils verschwinden; denn durch eine nochmalige 8 tägige Digestion mit 2 Quentchen kohlenstoffsauren Ammoniac und 3 Unzen Wasser, hatte sich der Kupferkalk bis zu einem Quentchen, das zurückblieb, aufgelöset. Während dieser letzten Vermischung des Kupferkalks mit dem Ammoniac, nahm die Mischung sehr schnell ein dunkel-

kelblaues Anfehn an, und schien auch dadurch die wieder erlangte Leichtauflöslichkeit im kohlenstoffsauren Ammoniac zu erkennen zu geben. — Zu dem noch zurückgebliebenen Kupferkalke setzte ich wieder 2 Quentchen Ammoniac mit 3 Unzen destillirten Wasser, und digerirte die Mischung wie das vorigemal. Nach vollendeter Digestion blieb 1 Scrupel und 3 Gran Rückstand, der sich durch nochmalige Behandlung mit 1 Quentchen kohlenstoffsauren Ammoniac, bis auf einige Gran nichtmetallische Erde völlig auflösete. — 10 Quentchen oder beynahe 2 Drittheile, des vorher zur Auflösung des Kupfers angewendeten kohlenstoffsauren Ammoniacs, waren also nöthig, um den aus der Auflösung des Ammoniacs niedergefallenen Kalk, wieder leicht auflöslich zu machen, und aufzulösen. Das kohlenstoffsaure Ammoniac scheint den wieder leicht auflöslich gewordenen Kalk, alsdenn in dem Verhältniß von 3:1 aufzulösen, oder 3 Theile dieses Ammoniacs sind im Stande, 1 Theil von mehrbesagtem Kupferkalke aufzulösen. — Aufser diesen erhellet aus diesen Versuchen, das bey unserm Niederschlag zweyerley verschiedene enthalten seyn möchten: Kupfer noch in Verbindung mit einer Portion Ammoniac, Kupfer mit irgend ainem ins Spiel gekommenen Stof verbunden, es seyn Kohlen oder Stückstof: denn warum sollte sich der eine Theil so leicht in Ammoniac wieder auflösen, als bey dem ersten Versuche geschahe, und der andere sich, wie bey dem zweyten Versuche die Erfahrung zeigte, so hart-

hartnäckig vor der Wiedererlangung der Leichtauflöslichkeit, und gegen die Auflösung sträuben, das es sehr auffallend war. Dafs dieser schwerauflöslche Theil Kupferkalk, sich wirklich in einem andern Zustande befindet, als jener ist, den er durch einige Behandlung mit kohlenstoffaurem Ammoniac wieder erlangt, und der des andern Ammoniachaltigen, ist wohl eben dadurch bewiesen, das es sich durch Behandlung mit Ammoniac wieder dazu disponiren läst: welcher Stof aber von dem kohlenstoffauren Ammoniac das Kupfer in solchen Zustand gesetzt habe, ist noch zu bestimmen übrig. Zu welcher Bestimmung ein genauer Luftaparat und eine gewissenhafte Untersuchung gehören: weswegen ich solche bis zu einer für mich günstigen Zeit, wenn mir nicht hierinn ein anderer zuvorkommt, beruhen lassen will. — Mir genügt hiermit die Data dieser wie mich dünkt, noch nicht angeführten, sonderbaren Erscheinungen zu erzählen, und andere bey Arbeiten mit Kupferammoniac auf diese Eigenschaften aufmerksam zu machen, damit sie nicht auch nöthig haben, die Arbeit zu wiederholen, wenn durch Sieden ihre Auflösungen, die sie etwa concentriren wollen, zerlegt werden. — Aus den bisher erzählten Versuchen und Datis scheint denn ferner zu erhellen, das obige beyde Erklärungsarten und Muthmasungen: das der Kupfergehalt aus der Auflösung durch Entfernung eines Theils freyen Ammoniacs, oder durch Zerlegung eines Theils Ammoniacs und daher entstehende Schwerauflöslichkeit der Verbindung,

größtentheils sich aus der Auflösung entfernen könne, wahr seyn möchten.

Sämmtlich erhaltene Flüssigkeiten suchte ich nun durch eine sehr gelinde Verdunstung, die beynahe 5 Wochen dauerte, zur Kristallisation zu bringen: allein auf keine Weise war es möglich dieses zu bewerkstelligen; denn sobald es anfang zu verdunsten, so legte sich am Boden und den Seiten des Gefäßes eine grüne Rinde an, die sich in dem Verhältniß vermehrte, als die Verdunstung zunahm. — Selbst nachdem ich die sehr konzentrirte Auflösung des Kupfers in Ammoniac beynahe 9 Monate ruhig habe stehen lassen, hat sich nichts Kristallenähnliches abgefondert, wohl etwas, eine grüne Rinde bildendes. Wie geht denn aber das nun wohl zu, daß ich auf keine Weise aus dieser Auflösung, die schönen blauen Kristallen, die ich auch anders woher kenne, so wie dieselben auch alle chemischen Handbücher anführen, erhalten konnte? Sollte denn die Gegenwart der Kohlenstoffäure, die Ursache der Nichtbildung gedachter Kristallen seyn; diese Erklärungsart gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bemerkt, daß in den chemischen Handbüchern der Entstehung jener Kristallen, nur bey der Verbindung des reinen Ammoniacs mit Kupfer Erwähnung geschieht, und wobey zugleich angeführt wird, daß wenn diese Kristallen nach und nach Kohlenstoffäure anzögen, sie zerfielen und ihre schöne Gestalt verlören. — Würde diese Wahrscheinlichkeit

zur

zur Wirklichkeit erhoben; so wäre dadurch zugleich die Ursache der hier erzählten Erscheinung des plötzlichen Niederfallens des Kupfers zum Theil mit erklärt, denn die Kohlenstoffäure kann diese Erscheinung, theils durch die verursachte Schwer- auflöslichkeit, theils durch eine vorgegangene Zerlegung und Mittheilung einer ihrer Bestand- theile, verursacht haben. Wäre dieses letztere, so würde schon ein Theil der Frage, ob Stickstoff oder Kohlenstoff allein oder vielleicht zusammen das Kupfer so modificiren könnte, dadurch be- antwortet. — Wozu aber mehrere und genau- ere Versuche, als ich bis jezt deswegen anstel- len konnte, gehören, um die Sache in ein helles Licht zu setzen. — Wie viele sonderbare Er- scheinungen, verdanken wir nicht der Zerlegung des Ammoniacs, die eben so verschieden sind, als mehr oder weniger Sauerstoff, oder andere einfachere Stoffe damit in Berührung kommen. — Folgende Versuche vermehren den Grad der Wahrscheinlichkeit, daß die Kohlenstoffäure des Ammoniacs eine beträchtliche Rolle bey unsern erzählten Erscheinungen spielt. — Von der sich wieder aus der abgedunsteten kupferhaltigen Am- moniacauflösung abgefonderten graugrünen Rinde wurden 2 Scrupel wohlgetrocknet dermassen ge- glühet, daß das Glas, worin die Operation ge- schah zusammenzuschmolz, und 28 Gran fast me- tallisches Kupfer zurückblieb, welches um als wahres Kupfer zu erscheinen, nur zusammenzu- schmelzen nöthig hatte; denn in Salpetersäure

aufgelöst, entwickelt sich häufig Salpeterluft während Aufbrausen und Erhizzung.

Unter der Glühung dieses Kalks entwickelte sich zuerst etwas Feuchtigkeit und Ammoniac, alsdann eine Luft, die ein glühendes Spänchen verlöschte. Ich wiederholte die Glühung von 2 Scrupel frischen Kalk, mit der Vorsicht, das Glas, worinnen er befindlich war, nicht zusammenschmelzte, und hielt damit $\frac{1}{4}$ Stunde an. — Hierdurch erhielt ich jezt einen kohlschwarzen Kalk, der, weil einiges unglücklicherweise verloren gieng, nicht bestimmt gewogen werden konnte, und 27 Gran betrug. — Er löfete sich in 2 Quentchen mäsig starker Salpeterfäure, die mit ein Quentchen destillirten Wasser vermischt war, ohne merkliches Erhizzen langsam auf, wobey sich kleine Bläschen, und kaum bemerkbare Salpeterluft entwickelten. — Uebrigens verhielt sich dieser schwarze Kalk, ganz wie der schon oben angeführte, nach allen Eigenschaften.

Sollte dieser schwarze Kalk etwa kohlenstoffhaltiger Kupferkalk seyn? Mir scheint diese Vermuthung einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit zu haben. In keinem chemischen Handbuch findet man bis jezt eines schwarzen Kupferkalks gedacht, woraus einigermaßen die Muthmaßung gezogen werden kann, das Kupfer, mit bloßem Sauerstoff verbunden, so gestallet, noch nicht ist gefunden worden. — Neuern Versuchen der
fran-

französischen Chemiker zufolge, wird — wie auch schon Priestley erfahren hat — der Weingeist bey seinem Durchgange durch glühende kupferne Röhren zerlegt, und diese werden dadurch verkalkt, und mit aus dem Weingeist abgesetzten Kohlenstof verbunden oder vermengt.

Außer diesen beyden Datis, kommen von meinen Erfahrungen die Bemerkungen hinzu, die jene Wahrscheinlichkeit der Vermuthung, daß dieser schwarze Kupferkalk, kohlenstoffhaltiger Kupferkalk seyn könnte, beynahe bis zur Gewissheit erheben: daß dadurch auf eine sehr leichte Art erklärt werden kann, wie es möglich ist, daß der Kupferkalk ohne Zufaz von etwas Kohlenhaltigen oder einem andern den Sauerstof von Kupfer zu entfernen im Stande seyenden Stof, bey ferner fortgesetzter Erhizzung, sehr leicht metallisch hergestellt werden kann; denn durch den äußerst fein in dem Kalke zertheilten Kohlenstof, sind die Berührungspunkte gegen den Kupferkalk, und folglich auch zum Sauerstof unendlich vielfacher geworden, als solches durch die einste Vermischung mit Kohle, oder kohlenhaltigen Stoffen nur geschehen könnte, wodurch denn auch die Bildung der Kohlenstoffäure und die Entfernung des Sauerstofs von Kupferkalk, bey weit weniger intensiven Feuersgrad erfolgen kann; daß die bey dem Glühen entweichende feuerlöschende Luft, eher Kohlenstoffäure seyn kann, als Stickstoffluft; indem der Stickstof mit dem Sauerstof gerne Salpétrigte - oder Salpéteräure bildet; daß ferner die Auflösung des schwarzen

Kalks

Kalks in Salpeterfäure, sehr langsam und ruhig vor sich geht, scheint auch auf die Vermischung mit Kohlenstoff hinzudeuten; denn durch die innige Vermischung der Kohle mit dem Kupferkalk, könnte auf der einen Seite die Schwerauflöslichkeit und schwere Zerlegbarkeit der Kohle, und auf der andern Seite die Schnellauflöslichkeit des Kupferkalks vermindert worden seyn. Die Entbehrung eines zu solchen Versuchen nöthigen, geschicklichen und sauber gearbeiteten Luftapparats, hinderte mich auch jetzt, an der Wirklichmachung der Vermuthung, daß dieser schwarze Kupferkalk Kohlenstoff enthalte. — Von dieser Wirklichmachung und dem Beweise, daß der Kohlenstoff bey gedachtem Kalke zugegen, wird die abermalige Bestätigung der Bestandtheile der Kohlenstoffsaure, und die Verbreitung mancher Aufklärung über das Geschäft des Aufeinanderwirkens der einfachern chemischen Stoffe folgen.

Aus dem hier erzählten fließt erstlich: daß das Kupferammoniac viel freyes Ammoniac, wenigstens Kohlenstoffsaures haben muß, um aufgelöst zu bleiben; zweytens, daß durch die Fällung, sie sey nun durch Entweichung des Ammoniacs oder durch Zerlegung eines Theils desselben bewirkt, der entstandene Niederschlag zum Theil sehr schwerauflöslich, fast schwerauflöslicher als metallisches Kupfer, im kohlenstoffsauren Ammoniac wird; drittens, daß diese Schwerauflöslichkeit, durch einigemal wiederholte Digestion mit kohlenstoffsaurem Ammoniac, wieder vermindert wird

wird und sich alsdann dieser Kupferkalk in 3 Theile kohlenstoffsauren Ammoniac wieder auflöset; viertens, daß gelinde geglühet ein kohlschwarzer Kupferkalk, der bis jezt noch in keinem chemischen Handbuche angeführt, aus dieser Kupferverbindung oder graugrünen Kupferkalk, der aus der Auflösung in kohlenstoffsauren Ammoniac niedergefallen, entsteht, und daß fünftens, aus diesen durch fortgesetztes ferneres Glühen, bey einem Feuersgrade der weit unter dem ist, bey welchem sich sonst der Sauerstoff durch schickliche Mittel von Kupfer entfernen läßt, daß letztere hergestellt, und der Sauerstoff entfernt wird.

Wenn ich durch das in dieser Abhandlung dem chemischen Publikum Vorgetragene, die Veranlassung gäbe, daß sich Mehrere mit diesen Gegenständen, nochmahlich mit dem problematischen schwarzen Kupferkalk beschäftigten und durch ihre Arbeiten mehr Licht hierüber verbreiteten; so würde es ungemein nützlich seyn, und Schreiber dieses auch in dieser Hinsicht belohnen und zufrieden stellen, Gegenwärtiges, obzwar noch Unvollkommnes, bekannt gemacht zu haben.

