

## Verbindungen des Stickstoffs mit andern Elementen.

---

Die Verbindungen des Stickstoffs sind noch beschränkter, als die des Kohlenstoffs. In Gasform ist der Stickstoff sehr wenig geneigt, Verbindungen mit andern Körpern einzugehen, daher werden die Stickstoffverbindungen im Allgemeinen nicht auf directem Wege hervorgebracht. Der Stickstoff macht den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft aus, aus welcher er sehr leicht in isolirtem Zustand erhalten werden kann. Ausserdem ist der Stickstoff beinahe ausschliessend in dem organischen und zwar vorzugsweise dem thierischen Reiche einheimisch. Wir betrachten den Stickstoff als ein Element, weil wir ihn nicht zerlegen können, und weil keine bestimmte Analogie für seine Zusammengesetztheit spricht; aber es fehlt doch nicht an Andeutungen, die auf eine solche hinweisen. Durch Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen unter bestimmten Umständen, werden die verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit andern Elementen gewöhnlich hervorgebracht. Ich will zuerst die hauptsächlichsten derselben selbst anführen.

Mit dem *Sauerstoff* bildet er verschiedene Säuren und zwei Suboxyde; die wichtigste Stickstoffsäure ist die *Salpetersäure*. Mit dem *Wasserstoff* bildet er eine starke Salzbasis, das *Ammoniak*, in welchem 3 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Stickgas verbunden sind. Wenn diese Salzbasis mit einer Wasserstoffsäure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, sich verbindet, so kann zwar hier, da weder Säure noch Basis Sauerstoff enthalten, zunächst von keiner Wasserbildung die Rede seyn, wie bei der Verbindung einer Wasserstoffsäure mit einer oxydirten Salzbasis, und es scheint, dass überhaupt gar keine Analogie zwischen einem solchen Salze und einer Verbindung einer oxydirten Basis mit einer Wasserstoffsäure

statt finden könne. Aber eine solche Analogie, und zwar eine sehr merkwürdige, findet wirklich statt. Um dieses zu zeigen, will ich die Chlorwasserstoffsäure als Beispiel nehmen. Zwei Maasse chlorwasserstoffsäures (salzsaures) Gas verbinden sich mit 2 Maassen Ammoniakgas zu Salmiak; 2 Maasse salzsaures Gas bestehen aus 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas; 2 Maasse Ammoniakgas aber aus 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas; mithin verbinden sich im Ganzen 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas mit 1 M. Chlorgas zu Salmiak. Eine Verbindung von 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas lässt sich zwar in isolirtem Zustand nicht darstellen, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, und in dieser Verbindung spielt sie ganz die Rolle eines Metalls; das Quecksilber nimmt ein viel grösseres Volumen ein, und behält seinen metallischen Glanz vollkommen bei. In diesem Sinne also können wir das salzsaure Ammoniak *Chlorammonium* nennen, indem wir einen aus 4 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas zusammengesetzten, in Verbindung mit Quecksilber die Rolle eines Metalls spielenden Körper einem Metall wirklich gleich setzen, und *Ammonium* nennen. Aus einem mit Sauerstoff verbundenen Metall stellen wir das Metall durch Entfernung des dem Brennbaren entgegengesetzten Sauerstoffs dar, aus dem Ammoniak dagegen durch Zusatz von noch mehr Brennbarem (Wasserstoff). Wird Chlorammonium durch eine oxydirte Salzbasis zersetzt, so verbindet sich das Chlor mit dem Metall der Basis, und der Sauerstoff dieser letzteren verbindet sich mit dem einen von den 4 Maassen Wasserstoff des Ammoniums zu Wasser, während die übrigen 3 Maasse mit Stickstoff verbunden als Ammoniak entweichen; so erhält man bei der Zersetzung von Chlorammonium (Salmiak) durch Kalk, Chlorcalcium, Wasser und Ammoniakgas. — Vollkommen dieselbe Ansicht lässt sich auch auf die Verbindungen der übrigen Wasserstoffsäuren mit Ammoniak übertragen, und in diesem Sinn

kann man daher auch von einem Brom-Jod-Fluor-Schwefel-Ammonium u. s. f. reden. — Merkwürdig ist es, dass auch die neutralen Verbindungen des Ammoniaks mit *Sauerstoffsäuren* genau so viel Wasser als einen *wesentlichen* Bestandtheil enthalten, dass der Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak des Salzes Ammonium bildet. Wenn man sich daher vorstellen würde, dass der Sauerstoff dieses Wassers mit der Sauerstoffsäure des Salzes zu einem dem Chlor, Cyan u. s. f. analogen Körper verbunden sey, so würde daraus eine merkwürdige Analogie zwischen den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen und den wasserstoffsauren Ammoniaksalzen sowohl, als auch den wasserstoffsauren Salzen der oxydirten Basen hervorgehen. — Ich werde bei den Salzen diese Ansicht weiter entwickeln.

Mit dem *Kohlenstoff* bildet der Stickstoff eine höchst merkwürdige Verbindung, das *Cyan* (nach *κυανος*, *blaue Kornblume*, gebildet, weil es in Verbindung mit Eisen eine blaue Farbe, das Berlinerblau, gibt). Diese Verbindung ist dem Chlor, Brom, Schwefel u. s. f. ganz analog; sie verbindet sich als Ganzes sowohl mit Wasserstoff als mit Sauerstoff zu Säuren; mit Wasserstoff bildet sie die durch ihre giftige Eigenschaften so ausgezeichnete Cyanwasserstoffsäure (*Blausäure*), mit Sauerstoff verschiedene Cyansäuren, mit Metallen die Cyanmetalle, die den Chlormetallen u. s. f. analog sind.

Das Cyan tritt demnach in diesen Verbindungen gleichsam als ein Element auf, und da die Bestandtheile desselben dem organischen Reiche fast ausschliessend angehören, und es selbst in der Regel immer aus organischen Verbindungen gebildet wird, die durch grössere Zusammengesetztheit sich von den unorganischen unterscheiden, so möchte man sagen, das Cyan weise gerade durch seine Zusammengesetztheit auf seinen organischen Ursprung hin. Wegen dieser Zusammengesetztheit des Cyans sind auch die Zersetzungen seiner Säuren weit complicirter, und die Untersu-

chung von dem, was dabei vorgeht, eben so schwierig als interessant.

Verbindungen von Stickstoff mit *Bor*, *Phosphor*, *Schwefel*, *Selen*, *Fluor* sind nicht bekannt; dagegen bildet der Stickstoff mit *Chlor* und *Jod* sehr merkwürdige, durch ihre leicht eintretende Detonationen gefährliche Verbindungen, die übrigens nicht direct erhalten werden, sondern durch Zersetzung von wässrigem Ammoniak oder im Wasser gelösten Ammoniaksalzen durch Chlor oder Jod.

Von Verbindungen des Stickstoffs mit *Metallen* ist noch nichts mit gehöriger Sicherheit bekannt.

Die wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs, aus welchen sich alle übrigen entwickeln, sind die *Salpetersäure*, das *Ammoniak* und das *Cyan*. Alle diese Verbindungen gehen aus der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, die aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohle und Stickstoff bestehen, hervor.

1) Zersetzen sich solche organische Verbindungen bei Gegenwart von Salzbasen und beim Zutritt der Luft, so tritt der Stickstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure zusammen, welche Säurebildung durch die Affinität der gegenwärtigen Salzbasis bedingt wird; es entsteht ein *salpetersaures Salz*;

2) Zersetzen sich diese organischen Verbindungen bei Abwesenheit von Luft und von einer Salzbasis, versetzt man z. B. eine solche Substanz in Umstände, unter welchen sie fault, oder setzt man sie einer höheren Temperatur aus, wodurch die Substanz gleichfalls genöthigt wird, den Charakter einer organischen Verbindung aufzugeben, so tritt der Stickstoff derselben mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, die Kohle mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure zusammen, und man erhält neben andern Producten, *kohlensaures Ammoniak*.

3, Wird eine solche organische Verbindung mit stärke-

ren Salzbasen, z. B. Kali, bis zum Glühen erhitzt, so determinirt die Affinität des Metalls zu dem Cyan, den Stickstoff und Kohlenstoff, sich zu Cyan wirklich zu verbinden, es bildet sich, indem die Basis ihren Sauerstoff an Wasserstoff und einen andern Theil Kohle der organischen Substanz abgibt, ein *Cyanmetall*.

*Darstellung des Stickgases und der Verbindungen des Stickstoffs mit den bisher betrachteten Elementen.*

1) *Darstellung des Stickgases.* Das Stickgas findet sich in der atmosphärischen Luft mit Sauerstoffgas und wenig kohlen-saurem Gas gemengt; ausserdem ist der Stickstoff ein Bestandtheil organischer, hauptsächlich thierischer Verbindungen.

Nichts ist leichter, als die Darstellung des Stickgases aus der atmosphärischen Luft, da es eine Menge Körper gibt, die mit dem Sauerstoffgas Verbindungen zu bilden vermögen, welche entweder für sich tropfbar-flüssig oder fest sind, oder, wenn sie auch gasförmig sind, doch leicht in den tropfbar-flüssigen oder festen Zustand versetzt werden können. — Sehr rein erhält man das Stickgas, wenn man Phosphor in einem durch Wasser abgesperrten Volumen von atmosphärischer Luft verbrennt. Man legt auf ein Stück Kork, welches auf Wasser schwimmt, ein Porzellanschälchen, bringt in dieses etwas Phosphor, den man anzündet, und deckt eine Glasglocke so darüber, dass sie etwas in das Wasser hineintaucht; bald erlischt der Phosphor, und das Wasser steigt in die Höhe, um den Raum einzunehmen, den das jetzt mit Phosphor zu Phosphorsäure verbundene Sauerstoffgas früher eingenommen hatte. Das zurückbleibende Stickgas ist vollkommen frei von Sauerstoffgas, denn der Phosphor entzieht, als ein höchst brennbarer Körper, der Luft allen Sauerstoff. — Wenn man anstatt Phosphor, Alkohol in das Porzellanschälchen giesst, denselben anzündet, und im Uebrigen auf die glei-

che Weise, wie zuvor, verfährt, so wird der Luft dadurch, dass der Wasserstoff des Alkohols mit dem Sauerstoff zu Wasser, der Kohlenstoff aber zu Kohlensäure sich verbindet, das Sauerstoffgas ebenfalls entzogen. Das gebildete kohlensaure Gas wird vom Wasser, und noch sicherer von einem in Wasser gelösten Alkali verschluckt; aber das rückständige Stickgas ist dennoch nicht rein, sondern enthält noch etwas Sauerstoffgas beigemischt, weil der Alkohol in der Luft zu brennen aufhört, wenn diese ihres Sauerstoffgehalts noch nicht ganz beraubt ist; dasselbe würde in noch höherem Grade beim Schwefel der Fall seyn. Wenn man aber zu einem gegebenen Volumen von Luft genau so viel reines Wasserstoffgas zusetzt, als erfordert wird, um mit dem Sauerstoffgas Wasser zu bilden, und durch dieses Gasgemenge den elektrischen Funken schlagen lässt, oder Platinschwamm in dasselbe hineinbringt, so wird Wasser gebildet, und das zurückbleibende Stickgas ist rein; setzt man aber einen Ueberschuss von Wasserstoffgas hinzu, so bleibt dieser mit dem Stickgas gemengt. Durch Stickoxydgas, welches mit dem Sauerstoffgas der Luft zu rothem salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, wird das Sauerstoffgas ebenfalls ganz vollständig entfernt; ein Ueberschuss des Stickoxydgases kann durch Schütteln mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser, welche dasselbe verschluckt, fortgeschafft werden. — Wenn man kohlensaures Kali mit Schwefel zusammenschmilzt, so erhält man ein Gemeng von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali (Schwefelleber); schüttelt man die Luft mit einer Auflösung dieser Schwefelleber in Wasser, so verbindet sich der Schwefel und das Kalium mit dem Sauerstoff der Luft, und das Stickgas bleibt rein zurück u. s. f.

Man hat ehemals geglaubt, dass der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft veränderlich, und dass die Luft um so tauglicher zur Respiration sey, je mehr Sauerstoffgas sie enthalte;

aus diesem Grunde hat man die Instrumente, durch welche der Sauerstoffgehalt der Luft bestimmt wird, oder auch wohl die Körper selbst, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden und das Stickgas zurücklassen, *Eudiometer*, *Luftgütemesser* genannt. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass das Verhältniss des Stickgases zum Sauerstoffgas in der Luft fast unveränderlich ist, indem es auf den höchsten Höhen wie in der Tiefe, bei jedem Winde, bei jedem Wetter und Barometerstand, bei jeder Jahreszeit, in mit Typhuskranken angefüllten Spitälern u. s. f., immer sehr nahe dasselbe ist, nemlich, dem Volumen nach, 79 Stickgas auf 21 Sauerstoffgas, oder, dem Gewicht nach, 76.7 Stickgas auf 23.3 Sauerstoffgas. Die Ursache, warum man glaubte, dass dieses Verhältniss bedeutenden Veränderungen unterworfen sey, lag in den fehlerhaften Bestimmungsmethoden; übrigens hat man die Benennung „Eudiometer“ beibehalten. — Um das relative Verhältniss des Stickgases und Sauerstoffgases in der Luft oder in einem aus Stickgas und Sauerstoffgas bestehenden Gasgemenge überhaupt, zu bestimmen, wird nichts erfordert, als eine genau eingetheilte, an einem Ende zugeschmolzene, am andern offene gläserne Röhre. Will man sich zu dieser Bestimmung des Phosphors bedienen, so stellt man die mit Luft gefüllte Röhre in Quecksilber, und bringt ein Stückchen Phosphor durch das Quecksilber hindurch in die Röhre: der specifisch leichtere Phosphor schwimmt auf dem Quecksilber und verbindet sich bei der gewöhnlichen Temperatur langsam mit dem Sauerstoffgas der Luft zu phosphoriger Säure; das Quecksilber steigt in der Röhre, um den von dem Sauerstoffgas vorher eingenommenen Raum einzunehmen, und das Stickgas, dessen Volumen die Röhre anzeigt, bleibt zurück. Man kann diesen Versuch auch über Wasser anstellen, wenn man eine dünne Phosphorstange in einen Kork befestigt, der einen kleineren Durchmesser hat, als die Röhre; der Phosphor mit dem Kork schwimmt auf dem Wasser, und wird, wenn das Wasser in die Röhre steigt, mit demselben in die Höhe gehoben. — Man kann auch mit einer Schwefelleberlösung, welche der Luft das Sauerstoffgas sehr vollkommen entzieht, ein gegebenes Volumen von Luft schütteln, und auf diese Weise das Verhältniss des Sauerstoffgases zum Stickgas bestimmen. Da die Schwefelleberlösung etwas Stickgas

verschluckt, so schüttelt man sie zuvor mit etwas atmosphärischer Luft, um sie mit Stickgas zu sättigen. — Will man sich des Wasserstoffgases bedienen, so füllt man die Röhre zuerst mit Quecksilber, wendet sie in Quecksilber um, und lässt ein bestimmtes Volumen Luft in dieselbe treten. Man bringt nun einen Ueberschuss von Wasserstoffgas, dessen Volumen man ebenfalls genau abmisst, in die Röhre, und kennt somit das ganze Volumen des Gasgemenges. Jetzt führt man Platinschwamm, der mit etwas Thon zu einer Kugel geformt und an einen Eisendraht befestigt werden kann, durch das Quecksilber in das Gasgemenge: das Sauerstoffgas verbindet sich (vergl. S. 90.) mit der erforderlichen Menge Wasserstoffgas zu Wasser, das Quecksilber steigt in der Röhre, und das rückständige Gas besteht nun aus dem Stickgas der Luft und dem im Ueberschuss zugesetzten Wasserstoffgas. Man misst das Volumen dieses Gasrückstandes an der eingetheilten Röhre ab, zieht dasselbe von dem ganzen Gasvolumen ab, und findet auf diese Weise, wie viel Gas dadurch verschwunden ist, dass sich das Sauerstoffgas der Luft mit Wasserstoffgas zu Wasser verbunden hat. Da 1 Maass Sauerstoffgas mit 2 Maassen Wasserstoffgas Wasser bildet, so entspricht der dritte Theil des verschwundenen Gasvolumens dem Volumen des Sauerstoffgases, welches das bestimmte Volumen von Luft enthält. Es sey das Volumen der Luft =  $a$ , das Volumen des der Luft beigemengten Wasserstoffgases =  $b$ , so ist das Volumen des Gasgemenges =  $a + b$ . Nach der Einwirkung des Platinschwamms findet man das Volumen des rückständigen Gases =  $p$ , so ist  $a + b - p$  (wir wollen  $a + b - p = r$  setzen) das in Folge der Verbindung des Sauerstoffgases der Luft mit Wasserstoffgas verschwundene Gasvolumen, und  $\frac{1}{3}r$  ist das Volumen des in dem Volumen  $a$  der Luft enthaltenen Sauerstoffgases. — Will man sich des elektrischen Funkeus statt des Platinschwamms bedienen, so werden in die eingetheilte Röhre nach oben zu zwei Platindräthe eingeschmolzen, deren in dem Innern der Röhre befindliche Enden nicht weit von einander abstehen, die äusseren Enden der Drähte werden in einen Hacken umgebogen; bringt man den einen Draht, z. B. mittelst einer eingehängten metallenen Kette, mit dem äussern Beleg einer geladenen Leidnerflasche in Verbindung, und berührt mit dem Knopf der Flasche den andern, so schlägt



der Funken durch, und bewirkt die Verbindung des Sauerstoffgases mit dem Wasserstoffgas. Es versteht sich, dass bei allen diesen Bestimmungen die Gase unter gleichem äusserem Druck gemessen werden müssen, und dass, wenn sich während des Versuchs die Temperatur und der Barometerstand geändert haben sollte, dieses in Rechnung genommen werden müsste. — Der Phosphor, die Schwefelleberlösung und das Wasserstoffgas geben die genauesten Resultate; andere eudiometrische Mittel, wie namentlich Stickoxydgas, oder eine mit Stickoxydgas gesättigte Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in Wasser, sind weit unzuverlässiger.

Das Stickgas lässt sich auch sehr rein erhalten, wenn man in wässriges Ammoniak, das in einer mit zwei Oeffnungen versehenen Flasche sich befindet, Chlorgas leitet. Die Röhre, welche das Chlorgas zuführt, geht durch die eine Oeffnung der Flasche nahe auf den Boden derselben, die andere Oeffnung ist mit einer zur Entwicklung des Stickgases bestimmten Röhre versehen, welche nicht in die Flüssigkeit der Flasche eintaucht. — Das Chlor zersetzt einen Theil des Ammoniaks in entweichendes Stickgas und in Salzsäure, welche sich mit einem andern Theil unzersetzten Ammoniaks verbindet. Sobald die Flüssigkeit kein freies Ammoniak mehr enthält, sondern bloß salzsaures Ammoniak, bildet sich der durch sein leichtes Explodiren so gefährliche Chlorstickstoff.

## 2. Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff.

Ich habe schon bemerkt, dass die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, die Salpetersäure, die einzige Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff ist, welche aus stickstoffhaltigen Substanzen und dem Sauerstoff der Luft *unmittelbar* gebildet wird; die Ursache hievon ist offenbar die, weil zu der Entstehung einer Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff überhaupt, die Gegenwart einer Salzbasis in der Regel erfordert wird, die, weil sie zu der Salpetersäure eine grössere Affinität als zu der untersalpetrigen Säure, zu den Suboxy-

den des Stickstoffs aber gar keine Affinität hat, den Stickstoff veranlasst, sich mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure zu verbinden. Die Salpetersäure, welche auf diese Weise gebildet wird, ist daher immer auch an eine Salzbasis gebunden. Die Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Substanzen befördert zwar, wie ich bereits bemerkt habe, die Erzeugung salpetersaurer Salze auf die ausgezeichnetste Weise, es ist jedoch auf der andern Seite nicht unwahrscheinlich, dass bisweilen auch ohne solche stickstoffhaltige Substanzen, vielleicht hauptsächlich unter Mitwirkung der Elektrizität, salpetersaure Salze nicht bloß aus dem Sauerstoffgas sondern auch dem Stickgas der Luft erzeugt werden können. Für eine solche Erzeugung spricht 1) der Umstand, dass Spuren von Salpetersäure bisweilen im Regenwasser, besonders bei Gewittern sich finden, 2) dass wenn man durch ein über Wasser oder Kalialösung befindliches Gemenge von 3 Maassen Stickgas und 7 Maassen Sauerstoffgas mehrere Wochen lang elektrische Funken schlagen lässt, Salpetersäure oder salpetersaures Kali entsteht, 3) dass salpetersaure Salze bisweilen unter Umständen vorkommen, wo sich ihre Bildung nicht wohl aus einer thierischen Materie erklären lässt, z. B. in Höhlen, deren Gestein keine stickstoffhaltige Materie enthält, die auch sonst nichts thierisches enthalten, und wo sich oft die salpetersauren Salze so schnell erzeugen, dass wenn man die gebildete salzige Kruste hinweggenommen hat, nach kurzer Zeit eine neue an ihre Stelle tritt. —

Die Salpetersäure erhält man also zunächst in Verbindung mit Salzbasen, namentlich Kalk, Bittererde, Kali. Man pflegt diese salpetersauren Salze in salpetersaures Kali (Salpeter) zu verwandeln, und stellt aus diesem Salz die Salpetersäure dar, indem man Schwefelsäure auf dasselbe einwirken lässt, welche sich mit dem Kali verbindet und die Salpetersäure in Freiheit setzt, die, da sie ziemlich leicht verflüchtigbar ist, in Verbindung mit Wasser überdestillirt, und

und so von dem gebildeten schwefelsauren Kali getrennt werden kann. — Wenn man zu dem Salpeter nur so viel Schwefelsäure zusetzt, als erfordert wird, um mit dem Kali desselben neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, d. h. auf 100 Th. Salpeter 48½ Th. Vitriolöl, so geht die Zersetzung schwierig und unvollständig vor sich: die Schwefelsäure verbindet sich mit der Hälfte des in dem Salpeter enthaltenen Kalis zu saurem schwefelsaurem Kali, es wird daher zuerst nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, und das Gemisch besteht aus wasserhaltiger Salpetersäure, welche sich überdestilliren lässt, saurem schwefelsaurem Kali und unzersetztem Salpeter. Saures schwefelsaures Kali und Salpeter wirken aber bei 200° noch nicht zersetzend auf einander ein; erfolgt dann, bei noch höherer Temperatur, eine Zersetzung in neutrales schwefelsaures Kali und Salpetersäure, so wird auch diese Salpetersäure selbst einem grossen Theil nach in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt. Man zersetzt daher den Salpeter durch so viel Schwefelsäure, als erfordert wird, um mit dem Kali desselben saures schwefelsaures Kali zu bilden, d. h. man nimmt auf 100 Th. Salpeter 97 Th. Vitriolöl.

Der Stickstoff ist mit dem Sauerstoff in der Salpetersäure so lose verbunden, dass diese Verbindung nur durch die Gegenwart von Wasser oder von einer Salzbasis möglich gemacht ist, denn nur durch Vermittlung von Wasser oder von einer Salzbasis kann eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff in dem quantitativen Verhältniss, in welchem beide in der Salpetersäure verbunden sind, existiren. Wenn daher die Salpetersäure in Umstände versetzt wird, unter welchen sie das für ihre Existenz nothwendige Wasser verliert, so wird sie in salpetrige Säure und in Sauerstoffgas zersetzt. Eine solche Zersetzung findet schon bei der Darstellung der Salpetersäure selbst statt, wenn hierzu eine sehr concentrirte Schwefelsäure angewendet wird, denn die Salpetersäure wird bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl, welches sich ihres Wassers bemächtigt, in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt. Bei der ersten Einwirkung der Schwefel-

säure auf den Salpeter aber wird nur eine geringe Menge von Salpetersäure in Freiheit gesetzt: diese kommt mit einer grossen Menge Schwefelsäure in Berührung, und wird daher in rothen salpetrigsauren Dampf und in Sauerstoffgas zerlegt. So wie nun der Salpeter in Fluss gekommen und damit eine innige Berührung desselben mit der Schwefelsäure eingetreten ist, verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Kali des Salpeters, entledigt sich dabei ihres Wassers, welches nun mit der Salpetersäure in Verbindung tritt, und ihr gestattet zu bestehen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn aber zu der Zersetzung des Salpeters nur so viel Vitriolöl angewandt wird, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Kali erfordert wird, so tritt später, aus der angeführten Ursache, von neuem ein Zeitpunkt ein, wo die Salpetersäure sich zersetzt; es erscheinen rothe Dämpfe in viel grösserer Menge, und es wird zugleich viel Sauerstoffgas entwickelt; hatte man doppelt so viel Schwefelsäure genommen, so zeigen sich zuletzt nur wenig rothe Dämpfe, deren Erscheinen ein Zeichen der beendigten Operation ist.

Die Salpetersäure ist in reinem Zustand eine wasserhelle, bei Gehalt an salpetriger Säure pomeranzgelbe Flüssigkeit (rauchende Salpetersäure). Mit Wasser verbindet sie sich in zwei Verhältnissen. Salpetersäure mit dem geringsten Wassergehalt wird erhalten, wenn man Salpeter mit so viel Vitriolöl destillirt, als zur Bildung von saurem schwefelsaurem Kali erfordert wird. Da der Siedpunkt der Flüssigkeit durch das saure schwefelsaure Kali erhöht wird, so destillirt die Säure erst bei ungefähr  $130^{\circ}$  über, während sie für sich schon bei  $86^{\circ}$  kocht. Diese Säure hat ein specif. Gew. von 1.522, und enthält so viel Wasser, dass sich der Sauerstoff desselben zu dem der Salpetersäure wie 1:5 verhält. Dieses Hydrat der Salpetersäure ist mithin den neutralen salpetersauren Salzen zu vergleichen, in welchen ebenfalls der Sauerstoff der Säure das 5 fache ist von dem der Basis, und es ergibt sich hieraus eine merk-

würdige Analogie dieses Salpetersäurehydrats mit dem Vitriolöl (Schwefelsäurehydrat) (vergl. S. 155.). Setzt man zu dieser ganz concentrirten Salpetersäure wenig Wasser und destillirt, so geht eine stärkere Säure über, als diejenige ist, welche in der Retorte sich befindet; der Siedpunkt erhöht sich, und es destillirt später, ungefähr bei  $123^{\circ}$ , eine schwächere Säure als Ganzes über, welche die zweite Verbindung der Salpetersäure mit Wasser ist, ein specif. Gew. von 1.42 hat, und in welcher sich der Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers wie 1 : 1 verhält. Diese Säure entsteht auch, wenn man die ganz concentrirte Salpetersäure mit vielem Wasser verdünnt und destillirt; dann geht anfangs, bei wenig über  $100^{\circ}$ , eine schwache Säure über: der Siedpunkt steigt allmählig auf  $123^{\circ}$ , wo dann die Säure von 1.42 specif. Gew. als Ganzes überdestillirt. Eine Säure von 1.522 specif. Gew. destillirt daher bei  $86^{\circ}$  als Ganzes über; wird diese Säure mit wenig Wasser verdünnt, so destillirt zuerst eine Säure von nahe 1.522 specif. Gewicht über, später eine schwächere Säure von 1.42 specif. Gew.; wird sie mit viel Wasser verdünnt, so destillirt zuerst eine sehr wässrige Säure, zuletzt wiederum eine Säure von 1.42 specif. Gew. über. Durch Destillation kann man daher eine sehr verdünnte Salpetersäure nur bis auf 1.42 concentriren; destillirt man jedoch eine solche Säure mit einer gewissen Menge von Vitriolöl, so erhält man das erste Hydrat der Salpetersäure, d. h. eine Säure von 1.522 specif. Gew., indem die Schwefelsäure sich derjenigen Wassermenge der Salpetersäure bemächtigt, welche das erste Hydrat dieser Säure in das zweite verwandelt; setzt man jedoch zu viel Vitriolöl zu, so wird der Salpetersäure das Wasser gänzlich entzogen und sie damit gezwungen, sich in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zu zersetzen. —

Die Salpetersäure hat einen schwachen Geruch, einen sehr sauren Geschmack, färbt Lacmus roth, wirkt sehr zer-

störend auf organische Stoffe und färbt stickstoffhaltige organische Stoffe gelb. Sie wirkt daher, innerlich genommen, zumal in etwas concentrirter Form, höchst giftig. Eine Säure von 1.522 specif. Gew. gefriert erst bei  $-54^{\circ}$  zu einer butterartigen Masse; eine Säure von 1.3 specif. Gew. schon bei  $-19^{\circ}$ ; eine Säure von 1.522 specif. Gew. erhitzt sich mit Schnee; eine Säure von 1.42 specif. Gew. bringt mit Schnee Kälte hervor, erhitzt sich aber mit Wasser. Sehr concentrirte Säure zieht aus der Luft Wasser an. Durch eine weissglühende Porzellanröhre geleitet, zersetzt sie sich in Sauerstoffgas und Stickgas; bei nur schwach glühender Röhre in Sauerstoffgas und salpetrige Säure. Sehr concentrirte Salpetersäure zersetzt sich auch durch Einwirkung des Sonnenlichts in Sauerstoffgas und salpetrige Säure, schwächere erst nach Zusatz von Vitriolöl, welches ihr einen Theil Wasser entzieht. Die meisten brennbaren Körper zersetzen die Salpetersäure, indem sie ihr einen Theil des Sauerstoffs, oder die ganze Sauerstoffmenge entziehen. Von dieser Zersetzung wird nachher die Rede seyn. — Die Salpetersäure ist häufig durch etwas Salzsäure (von Chlorkalium oder Chlornatrium des unreinen Salpeters herrührend), auch wohl durch Schwefelsäure verunreinigt. Man setzt, um sie rein zu erhalten, aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zu, welches die Salzsäure als Chlorsilber niederschlägt, und destillirt die reine Säure über.

Aus der Zersetzung der Salpetersäure unter bestimmten Umständen gehen nun die übrigen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff hervor, nemlich die salpetrige Säure, die untersalpetrige Säure, das Stickoxydgas (Salpetergas), und das Stickoxydulgas (oxydirtes Stickgas), welches die geringste Menge von Sauerstoff enthält. — Die wichtigste dieser Verbindungen ist das Stickoxydgas, theils weil diese Verbindung unter allen am häufigsten entsteht, wenn die Salpetersäure veranlasst wird, einen Theil ihres Sauerstoffs an brennbare Körper abzutreten, theils weil aus dem Stickoxydgas nicht bloß die salpetrige und untersalpetrige

Säure, sondern auch das Stickoxydulgas leicht hervorgehen können.

Das *Stickoxyd*gas bildet sich, wenn man verschiedene brennbare Elemente, oder auch zusammengesetzte brennbare Körper, die, wie die organischen Verbindungen, schon etwas Sauerstoff enthalten, namentlich Phosphor, Schwefel, Kohle, verschiedene Metalle, Zucker, Stärkmehl u. s. f., auf Salpetersäure einwirken lässt. Bildet der Sauerstoff, welchen die Salpetersäure an das brennbare Element abgibt, mit diesem eine gasförmige Verbindung, so erhält man das Stickoxydgas mit dieser gemengt; so bei der Einwirkung der Kohle auf Salpetersäure, wobei kohlen-saures Gas neben Stickoxydgas gebildet wird. Soll das Stickoxydgas rein erhalten werden, so darf die Affinität des brennbaren Körpers zum Sauerstoff nicht zu gross seyn, weil sonst einem Theil der Salpetersäure der ganze Sauerstoffgehalt entzogen und daher Stickgas neben Stickoxydgas gebildet würde; dieses ist namentlich bei der Einwirkung des Phosphors auf Salpetersäure und überhaupt dann sehr oft der Fall, wenn der brennbare Körper zu heftig, bei erhöhter Temperatur, und auf eine concentrirte Salpetersäure einwirkt; auch darf der brennbare Körper das Wasser nicht zersetzen, weil sich sonst Wasserstoffgas dem Stickoxydgas beimengen könnte. Am besten bedient man sich zur Darstellung des Stickoxydgases solcher Metalle, welche, wie Kupfer, Quecksilber, Silber, zu dem Sauerstoff keine grosse Affinität haben, und lässt diese überdiess nur bei mässiger Wärme auf die Salpetersäure, die ziemlich mit Wasser verdünnt seyn muss, einwirken. Die Metalle werden den brennbaren nicht-metallischen Elementen aus dem Grunde vorgezogen, weil die Verwandtschaft ihrer durch den Sauerstoff der Salpetersäure gebildeten Oxyde zu der Salpetersäure, welche der Zersetzung entgegensteht, die Zersetzung des andern Theils der Salpetersäure in hohem Grade begünstigt. — Wenn man z. B. Kupfer auf Salpeter-

säure einwirken lässt, so zerfällt ein Theil der Säure in Sauerstoff, der sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd verbindet, und in Stickoxydgas, welches gasförmig entweicht; das gebildete Kupferoxyd aber verbindet sich mit unzersetzt gebliebener Salpetersäure zu einem Salz. Die Affinität des Kupferoxyds zu der Salpetersäure begünstigt die Bildung des Kupferoxyds selbst, mit welcher Bildung Entwicklung von Stickoxydgas gegeben ist. Bei der Einwirkung des Schwefels auf Salpetersäure findet nichts ähnliches statt, weil die Schwefelsäure keine Affinität zu der Salpetersäure hat; daher wird auch mit Wasser verdünnte Salpetersäure sehr langsam durch Schwefel zersetzt. —

Das Stickoxydgas wird aus gläsernen Gefässen entwickelt, und kann über Wasser aufgefangen werden, von welchem es in nicht bedeutender Menge verschluckt wird. Es ist ein farbloses Gas, von 1.0392 specif. Gew., *unterscheidet sich aber von allen Gasarten dadurch, dass es an der Luft rothe Dämpfe bildet*, indem es sich mit dem Sauerstoffgas der Luft zu salpetrigsaurem Dampf verbindet.

Das Stickoxydgas entsteht aus der Verbindung von 1 Maass Stickgas und 1 Maass Sauerstoffgas, wobei keine Condensation statt findet, indem 2 Maasse Stickoxydgas gebildet werden. Erhitzt man leicht oxydirbare Körper, wie Kalium, Zinn, Schwefelbaryum u. s. f. in demselben, so verbinden sich diese mit dem Sauerstoff desselben, und 1 Maass Stickoxydgas hinterlässt  $\frac{1}{2}$  Maass Stickgas. — Eine Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul in Wasser verschluckt eine grosse Menge Stickoxydgas und färbt sich dunkelbraun; diese Flüssigkeit verschluckt, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, das Sauerstoffgas derselben, und lässt sich daher als eudiometrisches Mittel anwenden.

Die *salpetrige Säure* bildet sich, und zwar bei der gewöhnlichen Temperatur, dann, wann Salpetergas und Sauerstoffgas, beim völligen Ausschluss von Wasser und von Salzbasisen, mit einander in Berührung kommen; bei Gegenwart von Wasser oder Salzbasis bildet sich Salpetersäure. Man erhält namentlich diese Säure, wenn man 1 Maass Sauerstoffgas



und beinahe 2 Maasse Stickoxydgas, beide in völlig trockenem Zustand, zuerst durch eine mit Porzellanstücken gefüllte (um eine innige Mengung beider Gase zu bewirken), hierauf durch eine so stark als möglich (z. B. bis auf  $-20^{\circ}$ ) erkaltete, gekrümmte Röhre leitet, in welcher sich der gebildete salpetrigsaure Dampf zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. — Man erhält diese Säure ferner, wenn man salpetersaures Bleioxyd erhitzt, wobei die Salpetersäure in salpetrige Säure, welche in der kaltgehaltenen Vorlage zu einer tropfbaren Flüssigkeit sich verdichtet, und in Sauerstoffgas sich zersetzt. Andere salpetersaure Salze lassen bei ähnlicher Behandlung entweder, wenn die Affinität der Säure zu der Basis eine sehr schwache ist, die Salpetersäure grösstentheils unzersetzt fahren, wie die salpetersaure Alaunerde, oder, wenn umgekehrt diese Affinität eine sehr grosse ist, so zersetzt sich die Salpetersäure zuletzt in Sauerstoffgas und Stickgas. — Die salpetrige Säure ist eine tropfbare Flüssigkeit von 1.42 specif. Gew., die bei sehr niedriger Temperatur ( $-20^{\circ}$ ) farblos ist, aber um so mehr sich färbt, je mehr sie erwärmt wird; sie kommt schon bei  $26^{\circ}$  ins Sieden und verwandelt sich in einen gelbrothen Dampf, der nur dann, wenn er mit andern Gasarten gemengt ist, durch Erkältung nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Salpetrigsaure Salze gibt es nicht, denn so bald die salpetrige Säure mit Salzbasen in Berührung kommt, so zersetzt sie sich, indem sich untersalpetrigsaures und salpetersaures Salz bildet. — Daher lassen mehrere Chemiker, namentlich Berzelius, die salpetrige Säure nicht als eigenthümliche Säure gelten, weil sie den Haupt-Charakter einer selbstständigen Säure, mit Salzbasen eigenthümliche Salze zu bilden, nicht besitzt, vielmehr betrachten sie die salpetrige Säure als eine Verbindung von Salpetersäure und untersalpetriger Säure in bestimmten Verhältnissen. Die salpetrige Säure von Berzelius ist daher unsere untersalpetrige Säure, und unsere salpetrige Säure ist nach Berzelius eine aus Salpetersäure und seiner sal-

petrigen Säure (unserer untersalpetrigen Säure) bestehende Doppelsäure, die er salpetrige Salpetersäure nennt. Die rauchende Salpetersäure, welche man erhält, wenn Salpeter nur durch so viel Vitriolöl zersetzt wird, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Kali erfordert wird, ist eine Verbindung von wasserhaltiger Salpetersäure mit dieser salpetrigen Salpetersäure; erwärmt man sie sehr vorsichtig in einer Retorte, und leitet die Dämpfe durch ein stark erkaltetes Rohr in eine gleichfalls mit einer kaltmachenden Mischung umgebene Vorlage, so erhält man, wie Mitscherlich gezeigt hat, zwei mit einander nicht mischbare Flüssigkeiten, von denen die leichtere, salpetrige Salpetersäure (unsere salpetrige Säure) ist, welche nur wenig von dem ersten Hydrat der Salpetersäure gelöst enthält, von welchem sie sich durch Destillation trennen lässt, die schwerere aber eine concentrirte Auflösung der salpetrigen Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure.

Auch die *untersalpetrige Säure* bildet sich unmittelbar aus Stickoxydgas und Sauerstoffgas, nur muss eine viel grössere Menge von ersterem Gas mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht werden. Aber selbst dann, wenn die innige Berührung beider Gase auf die vorhin angegebene Weise erleichtert wird, und wenn sogar ein Ueberschuss von Stickoxydgas (d. h. etwas mehr als 4 Maasse Stickoxydgas auf 1 M. Sauerstoffgas) mit Sauerstoffgas gemengt wird, lässt sich die Bildung der salpetrigen Säure nicht ganz vermeiden, so gross ist die Neigung des Stickoxydgases, mit Sauerstoffgas, auch unter den ungünstigsten Umständen, zu salpetriger Säure sich zu verbinden. Man könnte vermuthen, dass wenn ein noch grösserer Ueberschuss von Stickoxydgas mit Sauerstoffgas gemengt würde, eher eine von salpetriger Säure freie untersalpetrige Säure erhalten werden sollte; aber je mehr nicht condensirbares Gas, sey es nun Stickoxydgas oder Sauerstoffgas, dem untersalpetrigsauren oder salpetrigsauren Dampf beigemischt ist, desto mehr vergrössert sich die Schwierigkeit, diese Dämpfe, auch bei Anwendung einer sehr starken Kälte, zu einer tropfbaren Flüssigkeit zu ver-

dichten. — Die untersalpetrige Säure ist eine tropfbare Flüssigkeit, die blau gefärbt zu seyn scheint, denn so, wie sie auf die angezeigte Weise, gemengt mit salpetriger Säure, erhalten wird, ist sie dunkelgrün, und wenn man die flüchtigere untersalpetrige Säure durch gelinde Wärme entfernt, so bleibt gelbe salpetrige Säure zurück. — Salpetrige sowohl, als untersalpetrige Säure, lassen sich daher als tropfbare wasserfreie Flüssigkeiten darstellen, was bei der Salpetersäure nicht möglich ist.

Die untersalpetrige Säure verbindet sich als solche mit Salzbasen zu Salzen; daher kommt es, dass diese Säure bei Zersetzungen gebildet wird, welche theils die Salpetersäure, theils die salpetrige Säure, theils das Stickoxydgas unter Einwirkung von Salzbasen erleiden. So erhält man untersalpetrigsaures Bleioxyd, indem man im Wasser gelöstes salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei kocht, wobei dieses durch die Salpetersäure oxydirt wird und sich auflöst, während die Salpetersäure in untersalpetrige Säure sich verwandelt; so erhält man ferner untersalpetrigsaures Salz mit salpetersaurem gemengt, wenn man salpetrige Säure mit Salzbasen zusammenbringt; so erhält man endlich untersalpetrigsaures Kali, wenn man Stickoxydgas sehr lange Zeit mit in Wasser gelöstem Kali in Berührung lässt, wobei das Stickoxydgas in Stickoxydulgas sich verwandelt. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sich die untersalpetrige Säure sogleich in Salpetersäure und Stickoxydgas; man kann sie daher auch nicht direct mit Basen zu Salzen verbinden.

Das *Stickoxydulgas* bildet sich bei verschiedenen Zersetzungen, welche das Stickoxydgas durch Körper erleidet, die Sauerstoff aufzunehmen fähig sind, die aber nicht zu heftig einwirken, weil sonst aller Sauerstoff entzogen, und Stickgas übrig bleiben würde; so bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Schwefellebern, schwefligsauren Salzen u. s. f. auf Salpetergas; man erhält es ferner beim Auflösen

von Zink in verdünnter Salpetersäure, indem hier diejenige Menge der Salpetersäure, welche zersetzt wird, nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, zu Salpetergas, sondern zu Stickoxydulgas reducirt wird. Am leichtesten erhält man aber das Stickoxydulgas durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks, welches dabei in Wasser und Stickoxydulgas zerfällt; die ganze Wasserstoffmenge des Ammoniaks nimmt von der Salpetersäure die zur Wasserbildung erforderliche Sauerstoffmenge auf; der Stickstoff der Salpetersäure, nebst dem Stickstoff des Ammoniaks, bildet dann mit der Sauerstoffmenge der Salpetersäure, welche nicht zur Bildung von Wasser verwandt wurde, Stickoxydulgas. — Das Stickoxydulgas ist ein farbloses, zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirbares Gas von 1.525 specif. Gew., welches nicht brennbar ist, *an der Luft sich nicht verändert*, von wässrigem schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul nicht verschluckt wird, einige Zeit lang eingeathmet werden kann, und dabei bei verschiedenen Menschen die verschiedensten Wirkungen — höchste Fröhlichkeit, oder Schwäche bis zur Ohnmacht, ja sogar Raserei — oder auch gar keine besondere Wirkungen hervorbringt. Es wird, wie das Stickoxydgas, durch verschiedene brennende Körper, die darinn zum Theil fast so lebhaft wie im Sauerstoffgas brennen, zersetzt: sein Sauerstoff verbindet sich mit dem brennbaren Körper, und Stickgas bleibt zurück. Wird z. B. Schwefelbaryum in Stickoxydulgas erhitzt, so bleibt, indem der Sauerstoff des letzteren einen Theil des Schwefelbaryums zu schwefelsaurem Baryt oxydirt, von 1 Maass Stickoxydgas 1 Maass reines Stickgas zurück; 1 Maass Stickgas verbindet sich nemlich mit  $\frac{1}{2}$  Maass Sauerstoffgas zu 1 Maass Stickoxydulgas.

---

Die Salpetersäure ist besonders dadurch, dass sie so gerne, wenigstens einen Theil ihres Sauerstoffs an brennbare Körper abtritt, eine sehr wichtige Säure. Bei weitem die

meisten brennbaren Elemente, die sich durch den Sauerstoff der Luft oder des Sauerstoffgases oxydiren lassen, können auch durch die Salpetersäure oxydirt werden, und das Silber, welches durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydirt wird, lässt sich leicht durch Salpetersäure oxydiren, weil es in diesem Fall die Elasticität des Sauerstoffgases nicht zu überwinden hat. Die gewöhnlichste Zersetzung, welche die Salpetersäure in solchen Fällen erleidet, ist, wie ich schon bemerkt habe, die, dass sie sich in Stickoxydgas (Salpetergas) verwandelt, während der Sauerstoff, den sie abgibt, mit dem brennbaren Körper eine Verbindung eingeht, die, wenn sie die Natur einer Salzbasis hat, mit einem Theil unzersetzt gebliebener Salpetersäure sich verbindet; bisweilen, wenn die Einwirkung wenig heftig ist, bildet sich salpetrige Säure; in andern Fällen dagegen, wenn die Einwirkung sehr heftig ist, gibt ein Theil Salpetersäure seine ganze Sauerstoffmenge an den brennbaren Körper ab und verwandelt sich in Stickgas; selten bildet sich auch Stickoxydulgas (Zink). Da ferner die salpetersauren Salze sämmtlich durch Glühhitze zersetzt werden, wobei die Salpetersäure, sey es nun als Salpetersäure, oder als salpetrige Säure und Sauerstoffgas, oder als Stickgas und Sauerstoffgas verjagt wird, so erhält man durch die Salpetersäure nicht bloß ein Mittel, die brennbaren Elemente überhaupt zu oxydiren, sondern auch diese Oxyde in einem isolirten Zustand zu erhalten, vorausgesetzt, dass sie Glühhitze ertragen, ohne zersetzt zu werden. Daher wendet man die Salpetersäure so häufig zur Darstellung der Metalloxyde an, indem man die salpetersauren Salze dieser Oxyde glüht; daher spielt überhaupt die Salpetersäure eine so grosse Rolle in der Chemie der Metalle, weil durch diese Säure die Metalle am leichtesten in den oxydirten Zustand versetzt werden, in welchem sie allein in Säuren auflöslich sind. — Dass die reine Phosphorsäure gewöhnlich aus Phosphor dargestellt werde, den man durch Salpeter-

säure oxydirt, habe ich oben (S. 177.) erwähnt. Ist die Salpetersäure concentrirt, so ist die Einwirkung zu heftig; man bringt daher in eine tubulirte, mit einer Vorlage in Verbindung gebrachte Retorte, 1 Th. ganz concentrirte Salpetersäure, die man mit 4 Th. Wasser verdünnt und in einem Sandbad erwärmt: der Phosphor wird nach und nach durch den Tubulus in die Retorte geworfen. Es bildet sich Phosphorsäure, Salpetergas und etwas Salpetersäure destillirt mit Phosphordämpfen über, und wird von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen. Sobald der Phosphor ganz in Säure verwandelt ist, dampft man die Flüssigkeit in einer Platinschaale zur Verjagung der Salpetersäure und des Wassers ab, und glüht den Rückstand darinn schwach.

Die Neigung der Salpetersäure, einen Theil ihres Sauerstoffs an den Wasserstoff der Wasserstoffsäuren abzutreten, um damit Wasser zu bilden, gibt auch ein bequemes Mittel an die Hand, die Radicale gewisser Wasserstoffsäuren aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff zu isoliren, und dieselben zur Auflösung gewisser Körper zu benützen. Namentlich wird hierzu eine Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) angewendet, welche, weil sie den sogenannten König der Metalle, das Gold, auflöst, was weder die Salpetersäure allein, noch die Salzsäure allein vermag, *Königswasser*, *Goldscheidewasser* genannt wird. Die wässrige Salzsäure und Salpetersäure nemlich zersetzen einander gegenseitig: der Wasserstoff der Salzsäure verbindet sich mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser, welches in der Flüssigkeit bleibt, es bildet sich Chlor und salpetrige Säure. Daher nimmt die Flüssigkeit, wenn man die farblosen Säuren zusammenmischt, sogleich eine gelbe Farbe an, theils von dem Chlor, theils von der salpetrigen Säure, welche sie aufgelöst enthält; auch riecht sie nach Chlor und salpetriger Säure zugleich. Die Zersetzung geht jedoch nur so weit, bis die Flüssigkeit mit Chlor

gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas; erhitzt man sie aber, so entwickelt sich Chlorgas (neben Stickoxydgas) so lange, bis die eine der beiden Säuren gänzlich zersetzt ist. Ein Metall, welches, wie Gold und Platin, von Salzsäure oder Salpetersäure allein nicht aufgelöst wird, wirkt auf Königswasser, mit welchem es in Berührung kommt, auf ähnliche Weise ein, wie eine höhere Temperatur: es entzieht der Flüssigkeit das in ihr aufgelöste Chlor, und macht auf diese Weise immer wieder eine neue Entwicklung von Chlor möglich, und dieses geht, gerade wie wenn die Flüssigkeit erhitzt würde, so lange fort, bis eine der beiden Säuren zersetzt ist. — Eine Mischung von Salzsäure und salpetriger Säure besitzt nicht die Eigenschaften des Königswassers, löst Gold nicht auf; man darf daher aus dem Umstand, dass bei dem Erhitzen des Königswassers Chlorgas und Stickoxydgas sich entwickelt, nicht schliessen, dass die Salpetersäure durch den Wasserstoff der Salzsäure zu Stickoxydgas reducirt werde, denn sonst müsste auch durch eine Mischung von Salzsäure und salpetriger Säure, Chlor und Stickoxydgas, d. h. eine Art Königswasser entstehen; diese Entwicklung von Stickoxydgas rührt vielmehr von einer freiwilligen Zersetzung der salpetrigen Säure in sich entwickelndes Stickoxydgas und zurückbleibende Salpetersäure her. — Zur Darstellung des Königswassers nimmt man gewöhnlich 1 Theil Salpetersäure (Scheidewasser) auf 2 bis 3 Th. Salzsäure; bisweilen bereitet man es auch auf die Weise, dass man ein salpetersaures Salz (Salpeter) in Salzsäure, oder ein salzsaures Salz oder Chlormetall (Kochsalz, Salmiak) in Salpetersäure auflöst; die freie Säure zersetzt dann einen Theil des Salzes und macht die andere Säure aus demselben frei. —

Von den übrigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ist blos das Stickoxydgas wegen der grossen Rolle, die es bei der Bereitung der Schwefelsäure, dieser wichtigsten

aller Säuren, spielt, von einem bedeutenden praktischen Interesse. — Ich habe schon oben (S. 153. 154.) von einigen Methoden gesprochen, durch welche Schwefelsäure erhalten werden kann; von derjenigen, durch welche allein diese Säure ganz im Grossen erhalten wird, soll nun die Rede seyn. Sie beruht in Folgendem: Der Schwefel verbrennt, an der Luft erhitzt, zu schwefligsaurem Gas; kommt aber schwefligsaures Gas mit Stickoxydgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf, d. h. mit *feuchtem* Stickoxydgas und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung, so wird das schwefligsaure Gas dadurch in Schwefelsäure verwandelt, dass das Stickoxydgas mit dem Sauerstoffgas der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, welcher den aufgenommenen Sauerstoff an das schwefligsaure Gas abtritt, und dieses in Schwefelsäure verwandelt. Gegenwart von etwas Wasser ist hiebei durchaus erforderlich, denn trockenes schwefligsaures Gas und trockener salpetrigsaurer Dampf zeigen keine Einwirkung auf einander. Der salpetrigsaure Dampf wird, indem er Sauerstoff an das schwefligsaure Gas abtritt, wieder in Stickoxydgas verwandelt, welches von neuem mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, der den aufgenommenen Sauerstoff an eine neue Menge von schwefligsaurem Gas abtritt u. s. f. Das Stickoxydgas bewirkt also bloß dadurch die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, dass durch seine Vermittlung eine schnelle Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff der Luft möglich gemacht wird, welche ohne dasselbe, wie oben (S. 53. Anm.) gezeigt wurde, nur äusserst langsam erfolgen würde; es nimmt den Sauerstoff aus der Luft auf, um denselben auf die schweflige Säure überzutragen, und hieraus folgt, dass ein Minimum von Stickoxydgas hinreichen würde, um jede beliebige Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, vorausgesetzt, dass es an dem hierzu erforderlichen Sauerstoffgas nicht fehlt, und dass das Stickoxyd-



gas nicht durch Verwandlung in Salpetersäure oder auf andere Weise verloren geht. Es ist eine auffallende Erscheinung, dass ein Körper, der, wie das Stickoxydgas, in so hohem Grade brennbar ist, dass er sich, wenn gleich nicht unter eigentlichen Verbrennungs-Erscheinungen, selbst bei der niedersten Temperatur mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases verbindet, dieses Sauerstoffs auf die angeführte Weise so gerne wieder sich entledigt.

Die so eben beschriebene Bildung von Schwefelsäure findet dann statt, wenn überschüssiges schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft mit Stickoxydgas gemengt wird; verschiedene Erscheinungen aber treten ein, wenn umgekehrt überschüssiges Stickoxydgas mit schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas in Berührung kommt: dann nemlich tritt die gebildete Schwefelsäure mit untersalpetriger Säure in chemische Verbindung, einen festen, krystallinischen, schneeartigen Körper bildend. \*) Dieser Körper wird in Berührung mit Wasser in Schwefelsäure und in Salpetersäure zersetzt, welche sich im Wasser lösen, während Stickoxydgas entweicht (indem die untersalpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfällt). Daher kommt es nun, dass eine grosse Menge Stickoxydgas unnütz verschwendet wird, indem sehr viel durch Bildung von Salpetersäure verloren geht. Bei der Bereitung der Schwefelsäure ist es desswegen ein ganz wesentlicher Umstand, dass das schwefligsaure Gas und das Stickoxydgas in gehörigen Verhältnissen mit einander in Berührung kommen. — Ich will nun die Darstellung der Säure selbst im Allgemeinen beschreiben. Man nimmt auf 100 Theile Schwefel ungefähr 8 Th. Salpeter, verbrennt den Schwefel in atmosphärischer

---

\*) Diese Krystalle stellen eine der salpetrigen Salpetersäure von Berzelius (unserer salpetrigen Säure oder untersalpetrigen Salpetersäure) ganz analoge Verbindung dar.

Luft, entweder, nachdem der Salpeter mit demselben vorher gemengt worden war, oder indem man den Salpeter in Schaa-  
 len in den brennenden Schwefel hineingestellt hatte, und  
 lässt das gebildete schwefligsaure Gas in einen grossen vier-  
 kantigen Raum treten, der durchaus aus Bleiplatten zu-  
 sammengefügt ist, in die sogenannte *Bleikammer*. Man  
 wählt hierzu dieses Metall desswegen, weil es das einzige  
 wohlfeilere Metall ist, welches von verdünnter Schwefel-  
 säure nicht angegriffen wird. Der Boden der Bleikammer  
 ist geneigt, und enthält so viel Wasser, dass dieses die er-  
 höhte Seite des Bodens nicht bedeckt; dieses Wasser soll  
 die gebildete Schwefelsäure aufnehmen. Ein kleiner Theil  
 des durch das Brennen des Schwefels gebildeten schweflig-  
 sauren Gases nimmt aus der Salpetersäure des Salpeters Sau-  
 erstoff auf, sich damit in Schwefelsäure verwandelnd, die  
 aber, da sie sich mit dem Kali des Salpeters zu schwefel-  
 saurem Kali verbindet, für den Fabrikanten verloren geht,  
 insofern dieser die Bildung von freier, nicht an eine Basis  
 gebundener Säure beabsichtigt. Die Salpetersäure wird nun  
 aber dadurch in Stickoxydgas verwandelt, das mit dem Sau-  
 erstoff der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, der  
 dem schwefligsauren Gas beigemischt wird, und dasselbe,  
 so bald Wasserdampf hinzu tritt, in Schwefelsäure verwan-  
 delt. Sobald daher das Gemenge von schwefligsaurem Gas,  
 salpetrigsaurem Dampf und atmosphärischer Luft, die bis  
 jetzt nur wenig von ihrem Sauerstoffgehalt verloren hat, in  
 die Bleikammer tritt, so lässt man Wasserdämpfe, die in  
 einem Gefäss ausserhalb der Kammer, das mittelst einer en-  
 gen Röhre mit der Kammer in Verbindung steht, entwickelt  
 werden, mit einer gewissen Gewalt in die Kammer treten,  
 wodurch sogleich ein inniges Gemenge der Gasarten bewirkt  
 wird. Nun geht die Schwefelsäure-Bildung sogleich vor  
 sich, und die gebildete Schwefelsäure wird von dem Wasser  
 auf dem Boden der Kammer aufgenommen. Ist der ganze  
 Appa-

Apparat verschlossen, so muss jetzt eine Oeffnung in demselben angebracht werden, denn durch die Condensation des schwefligsauren Gases und des Sauerstoffgases wird die Luft in der Bleikammer verdünnt, und die Wände derselben würden durch den Druck der äussern Luft zusammengedrückt werden. — Es gibt auch Vorrichtungen, bei welchen ein beständiger Luftzug in der Kammer, der regulirt werden kann, und ein ununterbrochenes Verbrennen des Schwefels statt findet, wobei dann die ihres Sauerstoffs beraubte Luft, mit etwas Stickoxydgas gemengt, beständig aus dem einen Ende der Kammer durch einen Schornstein ausströmt, während an dem entgegengesetzten Ende schwefligsaures Gas, salpetrigsaurer Dampf und Luft einströmen. Man kann auch mit Vortheil mehrere kleinere Kammern mit einander in Verbindung setzen, und die Gasarten von einer in die andere strömen lassen. — Die salpetrige Säure kann auch auf andere Weise erzeugt werden; man kann z. B. mehrere kleine, mit Salpeter und Schwefelsäure gefüllte Schalen in die Kammer stellen; die Schwefelsäure treibt aus dem Salpeter Salpetersäure aus, die durch einen kleinen Theil der durch das Verbrennen des Schwefels gebildeten schwefligen Säure zersetzt wird, wodurch salpetrige Säure gebildet wird; eben so kann man in einem Gefäss ausserhalb der Bleikammer Stickoxydgas aus Salpetersäure und organischen Substanzen, z. B. Zucker, Stärkmehl u. s. f. entwickeln, und in die Kammer strömen lassen. —

Die Schwefelsäure in der Bleikammer ist noch sehr mit Wasser verdünnt. Man concentrirt sie zuerst in bleiernen Pfannen, höchstens so weit, dass sie ein specif. Gew. von 1.75 erhält, weil, wenn man sie noch weiter concentriren wollte, sie durch das Blei zersetzt, und die Pfanne zerfressen werden würde. Zuletzt wird sie entweder in gläsernen oder Platin-Retorten concentrirt, bis sie ein specif. Gewicht von 1.85 erhalten hat, in welchem Zustand sie nicht weiter concentrirt wer-

den kann, indem sie dann als Ganzes überdestilliren würde. So kommt sie unter dem Namen *englisches Vitriolöl* in den Handel. — Diese Concentration beruht auf der relativ grossen Feuerbeständigkeit der Schwefelsäure; es geht daher anfangs blosses Wasser weg, und wenn auch schwefelsaure Dämpfe später mit den Wasserdämpfen sich entwickeln, so werden erstere, noch ehe sie in den Hals der Retorte gelangen, so stark abgekühlt, dass sie dem grössten Theil nach sich verdichten und in den Körper der Retorte zurückfallen.

Schwefelsäure, die ein specif. Gewicht von 1.85 hat, destillirt als Ganzes über, und man nimmt bisweilen eine solche Destillation, die nicht ohne Schwierigkeiten ist, in der Absicht vor, um die Schwefelsäure von fremdartigen Substanzen, wie schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk u. s. f. zu befreien. —

### 3. Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff.

Ich habe die Umstände im Allgemeinen schon angegeben, unter welchen Ammoniak entsteht, dass namentlich bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen, z. B. des Urins, bei der Zersetzung solcher Substanzen, wie z. B. der thierischen Substanz der Knochen, durch höhere Temperatur, kohlen-saures Ammoniak gebildet wird. Dieses kohlen-saure Ammoniak wird jedoch sehr unrein erhalten, und man verwandelt es daher, gewöhnlich mittelst etwas umständlicher Processe, durch welche die Entfernung der fremden Substanzen zugleich bezweckt wird, in salzsaures Ammoniak (Salmiak), aus welchem erst das Ammoniak isolirt dargestellt wird. Diese Processe variiren nach Localitäten; einer von denen, welche am häufigsten in Anwendung kommen, besteht darinn, dass man das kohlen-saure Ammoniak zuerst dadurch, dass man es mit schwefelsaurem Kalk (Gyps) und Wasser in Berührung bringt, wobei die Be-

standtheile der beiden Salze sich gegenseitig austauschen, in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, dieses hierauf durch Kochsalz zersetzt, wobei salzsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron gebildet wird, von welchen Salzen das erstere, verflüchtigbare, von dem letzteren, feuerbeständigen durch Sublimation getrennt wird, nachdem man beide zuvor durch Krystallisation möglichst isolirt hatte. — Um nun aus dem Salmiak das Ammoniak darzustellen, wird nichts erfordert, als dass man denselben mit einer Basis erhitzt, die mit der Salzsäure eine dauerhafte, nicht leicht verflüchtigbare Verbindung bildet; denn da das Ammoniak so äusserst flüchtig ist, so lässt es sich aus seinen Verbindungen mit Säuren durch die meisten Salzbasen austreiben. Man wählt hierzu den wohlfeilen Kalk, dessen Verbindung mit Kohlensäure in der Natur so häufig vorkommt, und der diese Säure schon durch blosses Glühen verliert. Soll Ammoniakgas dargestellt werden, so erhitzt man ein Gemeng von 2 Theilen gebranntem Kalk und 1 Th. Salmiak in einer gläsernen Retorte, und fängt das Gas über Quecksilber auf, da es vom Wasser in grosser Menge verschluckt wird; es bildet sich hiebei, ausser dem Ammoniakgas, chlorwasserstoffsaurer Kalk, der sich bei erhöhter Temperatur in Wasser und Chlorcalcium zersetzt. — Das Ammoniakgas ist ein farbloses Gas von sehr stechendem, erweckendem Geruch, viel leichter als atmosphärische Luft, (von 0.5912 specif. Gew.), von scharfem, alkalischem Geschmack, und starker alkalischer Reaction auf Pflanzenfarben, durch starke Kälte schon allein, noch leichter bei verstärktem äusserem Druck, zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar, wenig brennbar, ungeachtet der grossen Menge von Wasserstoff, welche es enthält, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend. Wird vom Wasser in grosser Menge verschluckt, und bildet in Verbindung mit Wasser den sogenannten *Salmiakgeist*, *kaustischen* oder *ätzenden Salmiakgeist*.

In dieser Verbindung mit Wasser wird das Ammoniak gewöhnlich angewendet, und man stellt dieses wässrige Ammoniak (Salmiakgeist) auf die Weise dar, dass man 1 Th. Salmiak mit 1 Th. oder etwas mehr gebranntem Kalk erhitzt, welchen letzteren man zuerst mit Wasser gelöscht, (d. h. in ein Hydrat verwandelt) und dann mit noch mehr Wasser zu einem Brei angerührt hat. Die Zersetzung geht so leichter, als ohne Wasser von statten. Man bedient sich am besten einer grossen gusseisernen Retorte, welche man zuerst mit einer leeren Flasche, dann mit einigen andern, mit kaltem Wasser, oder besser mit Eis umgebenen Flaschen in Verbindung setzt, die reines Wasser enthalten, welches das entwickelte Ammoniakgas unter Wärmeentwicklung aufnimmt. — Da das Wasser, indem es durch Aufnahme von Ammoniakgas in Salmiakgeist verwandelt wird, sein Volumen bedeutend vermehrt, so dürfen die Flaschen nur bis auf etwa  $\frac{2}{3}$  mit Wasser angefüllt werden. — Der Salmiakgeist ist eine farblose Flüssigkeit, die wie das Ammoniakgas riecht und schmeckt; er ist leichter als Wasser, und je mehr Ammoniakgas das Wasser aufgenommen hat, d. h. je stärker der Salmiakgeist ist, desto leichter ist er. Durch elektrische Funken, die man wiederholt durch Ammoniakgas (über Quecksilber) schlagen lässt, werden 2 Maasse dieses Gases in 3 M. Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas zersetzt; man findet daher das specifische Gewicht des Ammoniakgases, wenn man zu dem 3fachen specif. Gew. des Wasserstoffgases das einfache specif. Gewicht des Stickgases addirt, und von dieser Zahl die Hälfte nimmt. Dass die Zersetzung erfolgt sey, erkennt man daran, dass das Gas vom Wasser nicht mehr wie vor der Zersetzung verschluckt wird. Leitet man Ammoniakgas durch eine glühende Porzellanröhre, so zersetzt sich nur wenig davon in Wasserstoffgas und Stickgas: bringt man aber in die Röhre verschiedene Metalle, wie Eisen, Kupfer, Gold, Silber, Platin, so erfolgt die Zersetzung weit vollstän-

diger (Eisen bringt die grösste, Platin die geringste Wirkung hervor); die Metalle, wenigstens Eisen und Kupfer, nehmen etwas an Gewicht zu, werden sehr spröde und verändern ihre Farbe. — Welche Verbindung die Metalle hiebei eingehen, ob mit Wasserstoff oder mit Stickstoff, ist noch nicht sicher genug entschieden; ersteres ist mir wahrscheinlicher, weil das zersetzte Gas bei der Analyse weniger als 3 Maasse Wasserstoffgas auf 1 Maass Stickgas gibt. — Mit Sauerstoffgas gemengt, lässt sich das Ammoniakgas durch den elektrischen Funken entzünden; bei überschüssigem Sauerstoffgas bildet sich salpetersaures Ammoniak, neben Stickgas und Wasser. — Mit mehreren Metalloxyden zersetzt sich das Ammoniak in Wasser, Stickgas und Metall. — Anderer Zersetzungen des Ammoniaks durch Kohle, Chlor u. s. f. werde ich später erwähnen.

Das Ammoniak ist die einzige für sich darstellbare Verbindung des Wasserstoffs mit dem Stickstoff, und die eigentliche Darstellung des Ammoniaks beruht immer auf einer Zersetzung thierischer, stickstoffhaltiger Substanzen. Uebrigens bildet sich Ammoniak auch noch auf andere Weise, namentlich wenn sowohl Wasserstoffgas als Stickgas, oder nur eines dieser Gase, im *status nascens* mit einander in Berührung kommen; so bei der Oxydation mehrerer Metalle, namentlich des Zinns, durch Salpetersäure, wobei sowohl die Säure, als das Wasser der Säure das Metall oxydiren, und der aus der Säure frei werdende Stickstoff mit dem aus dem Wasser frei werdenden Wasserstoff zu Ammoniak zusammentreten, dessen Bildung noch überdiess durch die Gegenwart überschüssiger Salpetersäure, mit welcher sich dasselbe verbinden kann und wirklich verbindet, begünstigt zu werden scheint u. s. f. Ja es ist nicht einmal ein *status nascens* durchaus erforderlich: denn wenn man ein Gemeng von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas verbrennen lässt, bildet sich salpetersaures Ammoniak, wobei die Verwandtschaft des Ammoniaks zu der Salpetersäure den mangelnden *status nascens* gleichsam ersetzt. — Was die

übrigen, für sich nicht darstellbaren Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Stickstoff betrifft, so werde ich später darauf zurückkommen, und beschränke mich hier auf die oben gegebenen Andeutungen, durch welche eine Analogie des Ammoniaks mit den oxydirten Basen nachgewiesen werden sollte.

#### 4. Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod.

Stickgas verbindet sich weder mit Chlorgas, noch mit wässrigem Chlor, noch mit Jod. Lässt man dagegen Chlor auf ein in Wasser gelöstes Ammoniaksalz einwirken, dessen Säure durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausgetrieben wird, so zersetzt ein Theil Chlor einen Theil des mit dieser Säure verbundenen Ammoniaks, und bildet mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Salzsäure, die wirklich, nebst der Säure des zersetzten werdenden Ammoniaksalzes, frei wird, während ein anderer Theil Chlor mit dem Stickstoff, der aus dem zersetzten Ammoniak frei wird, den Chlorstickstoff bildet, einen wachsgelben, ölartigen Körper, von 1.653 specif. Gew., der daher in der Salzauflösung zu Boden sinkt. In diesem Körper sind das Chlor und der Stickstoff in so loser Verbindung, dass diese durch sehr verschiedene Veranlassungen eine Zersetzung erleidet, welche, da der Stickstoff plötzlich Gasform annimmt, oft unter äusserst gewaltsamen Explosionen erfolgt. Auf eine ganz gefahrlose Weise stellt man diese Verbindung dar, wenn man eine mit Chlorgas, dem jedoch keine atmosphärische Luft beigemischt seyn darf, gefüllte Flasche, die 1 bis 2 Schoppen Wasser fasst, über eine nicht ganz gesättigte Auflösung von salzsaurem Ammoniak (oder auch von schwefelsaurem, phosphorsaurem, salpetersaurem, oxalsaurem Ammoniak u. s. f.) bringt, wobei das Gas verschluckt wird, und der Chlorstickstoff zuerst als eine ölartige Haut auf der Oberfläche erscheint, bis endlich diese zu Kügelchen sich vereinigt, die dann in der Flüssigkeit zu



Boden sinken. — Wirkt Chlor auf *freies* Ammoniak ein, dieses mag nun gasförmig oder in Wasser gelöst seyn, so tritt es seiner ganzen Menge nach mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Salzsäure zusammen, die mit unzersetztem Ammoniak zu salzsaurem Ammoniak sich verbindet, während der Stickstoff des zersetzten Ammoniaks als Stickgas frei wird. Sind beide, Chlor und Ammoniak, gasförmig, so ist die Zersetzung von einer lebhaften Verbrennungserscheinung begleitet, und selbst, wenn auf concentrirtes wässriges Ammoniak Chlorgas einwirkt, stellt sich eine im Dunklen bemerkbare Lichtentwicklung ein. Die Bildung des Chlorstickstoffs beginnt, wenn Chlor auf wässriges Ammoniak einwirkt, erst dann, wenn kein freies Ammoniak mehr vorhanden ist, sondern theils zur Bildung von Salzsäure, theils zur Sättigung dieser Säure aufgegangen ist. — Die Zersetzung des Chlorstickstoffs, d. h. die Trennung des Chlors von dem Stickstoff erfolgt theils bei erhöhter Temperatur (es wird nicht einmal Siedhitze des Wassers erfordert), theils wenn der Chlorstickstoff mit Körpern in Berührung kommt, die sich mit dem Chlor desselben verbinden; die heftigste Verpuffung bringt Phosphor hervor, selbst wenn er auf den unter der Salzauflösung befindlichen Chlorstickstoff einwirkt. — Da in dem Chlorstickstoff der Stickstoff in tropfbar-flüssiger Verbindung sich befindet, so ist er in diesem Zustand sehr geneigt, je nach Umständen, sich mit Wasserstoff zu Ammoniak, oder mit Sauerstoff zu Salpetersäure zu verbinden. Leitet man z. B. Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, welches über Chlorstickstoff sich befindet, so wird, unter Ausscheidung von Schwefel, das Chlor in Salzsäure, und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt: es bildet sich salzsaures Ammoniak (Chlorammonium) und freie Salzsäure. — In Berührung mit blossem Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff theilweise in Salzsäure und Salpetersäure. Silberoxyd, Blei-

oxyd, Kupferoxyd u. s. f. entwickeln Stickgas, zugleich bildet sich salpetersaures Metalloxyd und Chlormetall.

Mit *Jod* bildet der Stickstoff eine ähnliche, feste Verbindung, die bei dem geringsten Stoss, beim Erhitzen, oft von selbst beim Trocknen, mit heftigem Knall in Stickgas und Jod sich zersetzt; in feuchtem Zustand verpufft sie nur bei starkem Stoss. — Der Jodstickstoff ist ein bräunlich-schwarzes Pulver. Man erhält ihn schon beim blossen Uebergiessen von gepulvertem Jod mit Ammoniak, worauf nach einiger Zeit filtrirt wird; besser aber, indem man Alkohol mit Jod sättigt, und in die filtrirte Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Ammoniak giesst, oder indem man z. B. 1 Gran Jod mit Königswasser zusammenbringt, in welchem es sich bei gelindem Erwärmen als Chlorjod auflöst, die Flüssigkeit von dem überschüssigen Jod abgiesst und nun mit Ammoniak sättigt, wobei der Jodstickstoff als ein schwarzbraunes Pulver zu Boden fällt. In letzterem Fall scheidet sich bloß Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Jodstickstoff (durch Zersetzung des Ammoniaks) zu bilden. — Merkwürdig ist es, dass der aus einer Auflösung des Jods in Alkohol durch Ammoniak niedergeschlagene Jodstickstoff weit weniger heftig detonirt, als der auf andere Weise dargestellte.

Eine Verbindung des Stickstoffs mit *Brom* ist noch nicht dargestellt.

5. Die Verbindung des Stickstoffs mit dem *Kohlenstoff*, das *Cyan*, bildet sich, wie bereits bemerkt wurde, dann, wenn Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende organische Verbindungen auf stärkere oxydirte Salzbasen, namentlich Alkalien, bei höherer Temperatur einwirken; das Metall der letztern tritt dann mit dem Cyan zu einer den Chlormetallen u. s. f. analogen Verbindung zusammen. — Ich will zuerst den Zusammenhang aller Processe entwickeln, durch welche das Cyan selbst in isolirtem Zustand, seine Verbindung mit Wasserstoff zu Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), und seine Ver-

bindungen mit Sauerstoff zu Sauerstoffsäuren erhalten werden können.

Wenn man Kali, gleichgültig ob reines oder kohlen-saures, (denn die Kohlensäure entweicht, ohne irgend einen Einfluss auf den Process auszuüben) mit thierischen Substanzen, z. B. getrocknetem Blut, Horn, Fleisch u. s. f. glüht, bis keine flatternde Flamme mehr zum Vorschein kommt, so enthält die rückständige Masse Cyankalium, aber in einem sehr unreinen Zustand, zumal wenn man, wie dieses gewöhnlich der Fall ist, Pottasche, d. h. ein sehr unreines kohlen-saures Kali angewendet hatte; namentlich ist dann das Cyankalium mit kohlen-saurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali, mit Schwefelkalium und Chlorkalium verunreinigt, weil die Pottasche schwefelsaures und salzsaures Kali als Verunreinigung, und die thierische Substanz phosphorsaure Salze enthält, und ein Theil des schwefelsauren Kalis durch die Kohle in Schwefelkalium verwandelt wird. Diese Masse wird mit Wasser ausgezogen, wobei das Cyankalium, als blausaures Kali, nebst den verschiedenen andern Salzen im Wasser sich löst. Die so erhaltene Auflösung wird *Blutlauge* genannt, weil man zu ihrer Darstellung häufig getrocknetes Blut anwendet. Man sucht daher vor Allem, um die fremden Salze zu entfernen, die Blausäure mit einer solchen Basis zu verbinden, mit welcher nur sie, nicht aber die Säuren der fremden Salze, eine im Wasser oder in Säuren unauflösliche Verbindung eingeht. Hierzu werden am besten die beiden Oxyde des Eisens, das Eisenoxydul und Eisenoxyd benützt, welche mit der Blausäure eine im Wasser unauflösliche, und selbst durch verdünnte kalte Säuren nicht zersetzbare Doppelverbindung, das blausaure Eisenoxydoxydul (Berlinerblau) bilden. Diese Oxyde werden in Verbindung mit Schwefelsäure angewendet; man versetzt nemlich die Blutlauge mit einer Auflösung von käuflichem (kupferfreiem) Eisenvitriol, welcher ein aus schwe-

felsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd bestehendes Doppelsalz ist. Die Cyanwasserstoffsäure des cyanwasserstoffsauren Kalis bildet mit dem Eisenoxydul und Eisenoxyd des Eisenvitriols eine unauflösliche Verbindung, während das Kali mit der Schwefelsäure zu einem im Wasser auflöslichen Salz sich vereinigt; zugleich aber zersetzt sich das kohlen-saure Kali und das Schwefelkalium der Blut-lauge mit einem entsprechenden Theil Eisenvitriols, es bildet sich unauflösliches kohlen-saures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat \*), nebst unauflöslichem Schwefeleisen. Der Niederschlag hat daher keine blaue, sondern eine schmutzige-braune Farbe, und wird erst durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, welche das kohlen-saure Eisenoxydul, das Eisenoxydhydrat und das Schwefeleisen zersetzt und auflöst, blau. Auf diese Weise erhält man also eine Verbindung von blausaurem Eisenoxydul mit blausaurem Eisenoxyd, oder, insofern die Existenz wasser-stoffsaurer Salze nicht zugegeben wird, eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid und Wasser. \*\*) Diese Ver-

\*) Das Eisenoxyd des Eisenvitriols ist nemlich nicht fähig, sich mit Kohlensäure zu verbinden, es wird daher durch das kohlen-saure Kali als Eisenoxydhydrat niedergeschlagen, während die Kohlensäure entweicht. Das kohlen-saure Eisenoxydul selbst wird übrigens in feuchtem Zustand an der Luft ebenfalls in entweichende Kohlensäure und in Eisenoxydhydrat zersetzt.

\*\*) Das reine blausaure Eisenoxydoxydul wird bisweilen auch *Pariserblau* genannt, während man mit dem Namen *Berlinerblau* ein Gemeng dieser Verbindung mit Alaunerde bezeichnet. Dieses *gemeine Berlinerblau* wird dargestellt, indem man Blutlauge durch eine wässrige Lösung eines Gemenges von 1 Th. Eisenvitriol und 2 bis 4 Th. Alaun (schwefelsaures Alaunerde-Kali) fällt. Statt dass, ohne Zusatz von Alaun, kohlen-saures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat durch das kohlen-saure Kali der Blutlauge niedergeschlagen werden, welche die blaue Farbe des Berlinerblaus nicht zum Vorschein

bindung würde beim Erhitzen kein reines Cyan geben, indem die Bestandtheile des Cyans und des Wassers sich gegenseitig zersetzen und sehr mannigfaltige Producte liefern würden; man sucht daher das Cyan des Berlinerblaus mit einem Metall in Verbindung zu bringen, welches dasselbe bei erhöhter Temperatur unzersetzt fahren lässt, wie dieses bei dem Cyanquecksilber wirklich der Fall ist. Man kocht zu diesem Ende Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser; das Quecksilberoxyd entzieht den Oxyden des Eisens die Blausäure, es bildet sich blausaures Quecksilberoxyd, welches beim Abdampfen und Krystallisiren Cyanquecksilber gibt. Wird dieses Cyanquecksilber in völlig trockenem Zustand erhitzt, so zersetzt es sich in Cyangas und metallisches Quecksilber, wobei jedoch zu bemerken ist, dass je höher die Temperatur ist, bei welcher diese Zersetzung bewerkstelligt wird, eine um so grössere Menge von Cyangas in Stickgas

---

kommen lassen, wird, indem sich das Kali mit der Schwefelsäure der schwefelsauren Alaunerde des Alauns verbindet, weisse Alaunerde niedergeschlagen, welche die Farbe des Berlinerblaus blos heller macht. Der Alaun vertritt daher gewissermassen die Stelle der Säure bei der Bereitung des reinen Pariserblaus, indem er, wie diese, eine Beimengung von kohlen-saurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat zu der blauen Verbindung verhindert. Aber auch hier wird, des Zusatzes von Alaun ungeachtet, durch das Schwefelkalium der Blutlauge, Schwefeleisen aus dem Eisenvitriol gefällt, welches durch seine schwarze Farbe die hellblaue Farbe des Berlinerblaus verdirbt. Dieses Schwefeleisen lässt sich jedoch leicht durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem lufthaltigem Wasser entfernen, indem es allmählig durch den Sauerstoff der dem Wasser beigemengten Luft zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, und auf diese Weise in Wasser auflöslich gemacht und gewaschen wird. — Dieses gemeine Berlinerblau lässt sich übrigens durch Digestion mit verdünnter Salzsäure, welche die beigemengte Alaunerde auflöst, in reines Berlinerblau (Pariserblau) verwandeln.

und zurückbleibende stickstoffhaltige Kohle zersetzt wird: *feuchtes* Cyanquecksilber zersetzt sich in Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure und Quecksilber.

Das Cyangas ist ein farbloses, durchdringend riechendes, brennbares Gas, von 2.346 specif. Gewicht, welches sehr leicht, schon durch eine Temperatur von  $-18^{\circ}$ , oder durch verstärkten Druck zu einer tropfbaren, farblosen, sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, von 0.9 specif. Gewicht, zusammengedrückt werden kann. Hindurchschlagende elektrische Funken verwandeln das Cyangas, unter Abscheidung von Kohle, in Stickgas von unverändertem Umfang. Durch Verbrennen an der Luft wird es in kohlen-saures Gas und Stickgas verwandelt. Ueber weissglühendes Eisen geleitet, zersetzt es sich in Stickgas und in Kohle, die theils mit dem Eisen sich verbindet und es spröde macht, theils dasselbe bedeckt. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, verwandelt sich 1 Maass Cyangas in 2 Maasse kohlen-saures Gas auf 1 Maass Stickgas.

Das Cyangas verbindet sich direct mit dem Wasserstoffgas nicht. Diese Verbindung lässt sich aber sehr leicht auf andere Weise hervorbringen. Die Auflösungen der Cyanmetalle in Wasser *kann* man als cyanwasserstoffsäure (blausäure) Salze betrachten; jedenfalls werden die Cyanmetalle durch gewisse Säuren in Cyanwasserstoffsäure und in eine Verbindung von Metalloxyd mit der zugesetzten Säure, oder von Metall mit dem Radical der zugesetzten Säure zersetzt, und auf diese Weise lässt sich namentlich aus Cyanquecksilber Blausäure darstellen.

In dieser Beziehung ist es aber sehr bemerkenswerth, dass das Cyanquecksilber durch keine einzige wasserhaltige *Sauerstoffsäure*, selbst nicht einmal durch erhitze Salpetersäure zersetzbar ist, während es so leicht durch die *Wasserstoffsäuren*, namentlich durch Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Hydrothionsäure, in Blausäure und Chlor-Jod- oder Schwefel-Quecksilber zersetzt wird. — Dieser Umstand

ist der Ansicht sehr günstig, dass das Cyanquecksilber *als solches*, nicht als blausaures Quecksilberoxyd, im Wasser sich löse; denn wäre letzteres der Fall, so sollte man denken, dass die flüchtige Blausäure leicht auch durch Sauerstoffsäuren aus ihrer Verbindung mit Quecksilberoxyd sollte ausgetrieben werden können, während es sehr begreiflich ist, dass, wenn das Cyanquecksilber als solches im Wasser sich löst, nur allein Wasserstoffsäuren, die blos ihre Bestandtheile gegen die des Cyanquecksilbers austauschen dürfen, ohne dass das mit einer so schwachen Affinität zum Sauerstoff begabte Quecksilber nöthig hat, sich durch den Sauerstoff des Wassers zu oxydiren, das Cyanquecksilber zu zersetzen vermögen. Man begreift dann wohl, wie es kommt, dass Verbindungen des Cyans mit leicht oxydirbaren Metallen allerdings auch durch Sauerstoffsäuren zersetzt werden, wie z. B. das mit Cyaneisen verbundene Cyankalium. — Man erhält ferner aus Cyanquecksilber Blausäure, wenn man in Wasser gelöstes Cyanquecksilber mit Eisenfeile (metallischem Eisen) und zugleich mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, wobei man sich vorstellen kann, dass das durch Wasserzersetzung gebildete Eisenoxydul mit der Schwefelsäure sich verbinde, während der Wasserstoff des Wassers das Cyanquecksilber in Blausäure und metallisches Quecksilber zersetzt.

Aus dem Cyanquecksilber lässt sich die Blausäure auf die so eben angeführte Weise darstellen. Gewöhnlich bedient man sich aber hierzu der Wasserstoffsäuren, entweder der Salzsäure oder des Schwefelwasserstoffs (Hydrothionsäure). a) Man erhitzt gelinde in einer Retorte Cyanquecksilber mit wässriger Salzsäure, und lässt den sich entwickelnden blausauren Dampf durch eine Röhre gehen, welche gegen die Retorte zu mit Marmorstücken (kohlensaurem Kalk), ihrem übrigen Theil nach ( $\frac{2}{3}$  von der ganzen Länge der Röhre) mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Röhre führt in eine mit Eis umgebene Vorlage. Der Kalk des kohlensauren Kalks soll sich mit der zugleich mit dem blausauren Dampf überdestillirenden Salzsäure verbinden und diese zurückhalten;

das Chlorcalcium aber den beigemengten Wasserdampf aufnehmen. — Indem die mit der Blausäure zugleich überdestillirende Salzsäure mit dem Kalk des kohlensauren Kalks sich verbindet, entwickelt sie aus demselben kohlensaures Gas, welches sich dem blausauren Dampf beimengt und die Verdichtung desselben zu tropfbar-flüssiger Blausäure in hohem Grade erschwert; man nimmt daher weniger Salzsäure, als zu der Zersetzung des Cyanquecksilbers erfordert wird, um das Ueberdestilliren freier Salzsäure möglichst zu verhindern. — b) Man leitet langsam sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas durch eine mit gepulvertem Cyanquecksilber gefüllte Röhre, die mit einer stark erkalteten Vorlage verbunden ist; es bildet sich Blausäure und Schwefelquecksilber. Man unterbricht den Process, sobald unzersetztes Schwefelwasserstoffgas übergeht, was sich an dem Geruch erkennen lässt; der letzte Theil der Röhre kann auch, um eine Verunreinigung mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden, kohlensaures Bleioxyd enthalten, welches denselben in Wasser und Schwefelblei zersetzt.

Durch diese beiden Methoden erhält man tropfbar-flüssige *wasserfreie* Blausäure, welche mit dem zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichteten salzsauren Gas zu vergleichen ist. Man kann übrigens diese wasserfreie Säure auch aus wässriger Blausäure darstellen, indem man z. B. die wässrige Säure, wie man sie aus einer Auflösung von Cyanquecksilber in Wasser, Schwefelsäure und metallischem Eisen durch Destillation erhält, in der Kälte mit gepulvertem Chlorcalcium versetzt und damit schüttelt; das Chlorcalcium verbindet sich mit dem Wasser der Säure zu einer Flüssigkeit, über welcher die wasserfreie Blausäure als eigene Schicht sich befindet, welche abgegossen werden kann, und die so oft mit frischem Chlorcalcium zusammengebracht wird, als dieses noch feucht wird. — Die Blausäure ist in ihrem wasserfreien Zustand eine wasserhelle Flüssigkeit, leichter als Wasser (von 0.7 specif. Gewicht), äusserst flüchtig, (siedet schon bei  $+26.5^{\circ}$ ), gefriert bei  $-15^{\circ}$  zu einer kry-



stallinisch-fasrigen Masse, hat einen starken Geruch nach bitteren Mandeln, einen eigenthümlichen, bitteren, scharfen Geschmack, und tödtet schon in sehr kleiner Menge. Sie röthet blaues Lacmus, die Farbe verschwindet aber mit dem Verdampfen der Säure. Diese wasserfreie Blausäure zersetzt sich, auch wenn Luft und Licht vollkommen abgehalten werden, sehr bald; sie wird dick und dunkelbraun, es bildet sich dabei blausaures Ammoniak, und die dunkelbraune Substanz, welche sich ausscheidet, ist eine stickstoffhaltige Kohle. Diese Zersetzung, die bei wasserfreier Blausäure bisweilen schon nach einer Stunde, oft aber erst nach mehreren Tagen, ja sogar Monaten, eintritt, erfolgt auch bei einer mit Wasser oder Weingeist verdünnten Blausäure, aber um so weniger leicht, je mehr Wasser oder Weingeist beigemischt ist; Weingeist schützt sie besser als Wasser gegen Zersetzung. Gegenwart eines Alkalis scheint die Zersetzung in hohem Grade zu beschleunigen, welche offenbar durch die Zusammengesetztheit des Radicals der Blausäure bedingt ist, ungeachtet diese Zusammengesetztheit nicht die einzige Ursache der leichten Zersetzbarkeit seyn kann, wie wir später sehen werden. Von denjenigen Verhältnissen der Blausäure, welche Aufschluss über ihre Zusammensetzung geben, führe ich hier nur einige der wichtigsten an. a) Phosphor lässt sich in blausaurem Dampf unverändert verflüchtigen. Da der Phosphor so begierig mit Sauerstoff sich verbindet, so wird durch dieses Verhalten die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure erwiesen. b) Leitet man blausauren Dampf durch eine, feinen Eisendraht enthaltende, glühende Porzellanröhre, so erhält man ein Gemeng von gleichen Maassen Stickgas und Wasserstoffgas; das Eisen ist durch Verbindung mit Kohle spröde geworden, und auch mit Kohle mechanisch überzogen. Würde die Blausäure Sauerstoff enthalten, so müsste dieser bei dem Eisen zu suchen seyn; aber dieses entwickelt (wenn man die mit demselben ver-

bundene Kohle in Rechnung bringt) mit Säuren ebenso viel Wasserstoffgas, wie metallisches Eisen, und kann daher keinen Sauerstoff aus der Blausäure aufgenommen haben. c) Leitet man blausauren Dampf durch eine mit Kupferoxyd gefüllte, glühende Porzellanröhre, so verbindet sich der Wasserstoff und Kohlenstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser und Kohlensäure, und man erhält, gerade wie bei der ähnlichen Zersetzung des Cyans, 2 Maasse kohlen-saures Gas auf 1 Maass Stickgas. — Aus n°. b. erfährt man die relative Menge des Stickstoffs und Wasserstoffs, aus n°. c. die des Stickstoffs und Kohlenstoffs, und aus n°. a. und b. erhellt die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure. d) Kalium in blausaurem Dampf erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoffgas. e) Blausäure verwandelt sich mit Quecksilberoxyd in Wasser und Cyanquecksilber.

Ich habe nun gezeigt, wie aus der Blutlauge Berlinerblau, aus diesem Cyanquecksilber, aus Cyanquecksilber Cyan und Blausäure erhalten werden kann. Bevor ich die weiteren Verbindungen des Cyans betrachte, will ich zeigen, wie man durch eine Modification der angegebenen Prozesse dieselben Verbindungen auf einem andern Weg erhalten kann. — Durch Glühen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit kohlen-saurem Kali erhält man, wie schon bemerkt wurde, Cyankalium, gemengt mit verschiedenen andern Salzen, zumal wenn das kohlen-saure Kali unrein war. Die Auflösung des Cyankaliums in Wasser zersetzt sich schon beim Abdampfen, durch die Elemente des Wassers, welches zugleich zersetzt wird, in Kohlensäure, Ammoniak und Kali. Das so leicht zersetzbare Cyankalium erhält aber durch seine Verbindung mit andern Cyanmetallen einen weit festeren Bestand; glüht man daher solche stickstoffhaltige organische Substanzen mit kohlen-saurem Kali in Gefässen von Eisen, oder setzt man, was noch besser ist, metal-

lisches

lisches Eisen (Eisenfeile) zu, so erhält man eine Verbindung von Cyankalium mit Cyaneisen, die in Verbindung mit Wasser in citrongelben, bei der gewöhnlichen Temperatur luftbeständigen Krystallen anschiesst, welche im Handel unter dem Namen: *Blutlaugensalz*, *blausaures Eisenkali* vorkommen. Aus diesem Salz lässt sich Blausäure, Berlinerblau und Cyanquecksilber darstellen. Destillirt man nemlich Cyaneisenkalium mit verdünnter Schwefelsäure, so wird blos das Cyankalium, nicht das Cyaneisen zersetzt, es bildet sich schwefelsaures Kali und wässrige Blausäure, welche überdestillirt, während unzersetztes Cyaneisen zurückbleibt. Aus dieser wässrigen Blausäure kann man durch Schütteln mit Chlorcalcium wasserfreie Säure, so wie durch Sättigung der Säure mit Quecksilberoxyd, Abdampfen und Krystallisiren, Cyanquecksilber darstellen. Wird die Auflösung eines Eisenoxydsalzes, z. B. salzsaures Eisenoxyd, mit einer Auflösung des Cyaneisenkaliums versetzt, so fällt Berlinerblau nieder, indem das Cyankalium mit dem salzsauren Eisenoxyd (Eisenchlorid) in Eisencyanid und Chlorkalium sich zersetzt, dieses Eisencyanid aber mit dem Eisencyanür des Cyaneisenkaliums zu Berlinerblau sich verbindet u. s. w.

Die übrigen Verbindungen des Cyans gehen nun aus dem Cyan selbst, und den bereits angeführten Verbindungen desselben hervor. Ich betrachte zuerst die Verbindung des Cyans mit *Sauerstoff*.

Da das Cyan, wie schon aus dem bisher Gesagten sich ergibt, eine grosse Analogie mit dem Chlor hat, so lässt sich erwarten, dass es auch mit Sauerstoff verbunden werden können durch Processe, welche denen ähnlich sind, durch welche das Chlor mit dem Sauerstoff verbunden werden kann. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass während das Chlor mit dem Wasserstoff eine innigere, stabilere Verbindung eingeht, als mit dem Sauerstoff, der umgekehrte Fall bei dem Cyan statt findet, dessen sauerstoffsäure Sal-

ze, wenigstens bei Abwesenheit von Wasser, der zersetzenden Einwirkung der Hitze in hohem Grade widerstehen, in welcher Hinsicht also das Cyan mehr dem Schwefel, als dem Chlor analog erscheint. Wirklich bildet sich auch, wenn man Cyangas in ein in Wasser gelöstes Alkali leitet, Cyanmetall und cyansaures Alkali; nur entstehen noch ausserdem andere Producte, namentlich Ammoniak, Kohlensäure, und eine theils gelöst bleibende und die Flüssigkeit braun färbende, theils sich absetzende Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff, weil das Cyan in Berührung mit Wasser so geneigt ist, sich zu zersetzen. So erhält man z. B. cyansauren Baryt, wenn man Cyangas in Barytwasser leitet, das gebildete Cyanbaryum (blausauren Baryt) durch hindurchgeleitetes kohlensaures Gas (welches nur mit dem an die schwache Blausäure, nicht mit dem an die Cyansäure gebundenen Baryt sich verbindet) zersetzt, hierauf den cyansauren Baryt durch Alkohol niederschlägt. Da jedoch mehrere cyansure Salze eine höhere Temperatur aushalten, ohne zersetzt zu werden, so lässt sich z. B. cyansaures Kali viel einfacher aus Cyaneisenkalium (das, wenn es krystallisirt und somit wasserhaltig ist, zuvor durch mässiges Erwärmen von seinem Wassergehalt befreit wird) darstellen, welches mit Mangansuperoxyd mässig erhitzt wird. Hierbei wird das Cyankalium durch den Sauerstoff des Superoxyds in cyansaures Kali verwandelt, gerade wie Schwefelkalium auf ähnliche Weise behandelt, zu schwefelsaurem Kali sich oxydiren würde; bei stärkerer Hitze würde allerdings das Cyan des Cyankaliums durch den Sauerstoff des Superoxyds, welches nun zu Oxydul reducirt würde, in Stickgas und kohlensaures Gas zersetzt und somit kein cyansaures Kali erhalten werden. Man kocht die erhaltene Masse mit Weingeist von 0.86 specif. Gewicht so lange aus, als sich beim Erkalten cyansaures Kali daraus ausscheidet. Aus dem cyansauren Kali lassen sich die im Wasser unauflöslichen

löslichen oder schwerauflöslichen cyansauren Salze, namentlich cyansaures Bleioxyd und Silberoxyd darstellen, indem man in wässriges essigsames Bleioxyd oder salpetersaures Silberoxyd eine Auflösung von cyansaurem Kali giesst.

Wenn nun aber gleich die Cyansäure in ihrer Verbindung mit Salzbasen eine bedeutende Stabilität besitzt, so wird sie dagegen in Berührung mit Wasser doch sehr schnell zersetzt, offenbar desswegen, weil sie so zusammengesetzt ist, dass wenn ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak sich verbindet, der aus dem Wasser frei werdende Sauerstoff genau hinreicht, mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff der Cyansäure, Kohlensäure zu bilden, so dass bei dieser Zersetzung saures kohlensaures Ammoniak entsteht.

Bevor ich von der Darstellung der Cyansäure in isolirtem Zustand spreche, muss ich gewisser Verhältnisse dieser Säure erwähnen, die das grösste Interesse darbieten.

Wenn man cyansaures Silberoxyd mit wässrigem Salmiak (chlorwasserstoffsauerm Ammoniak) übergiesst, so bildet sich unauflösliches Chlorsilber und im Wasser gelöstes cyansaures Ammoniak. Dieselbe Verbindung kann auch aus cyansaurem Bleioxyd, welches man durch wässriges Ammoniak zersetzt, so wie aus einer Auflösung von Cyangas in Wasser erhalten werden, in welch' letzterem Fall sie durch eine Zersetzung des Wassers und des Cyans gebildet wird. Diese Verbindung ist *unter gewissen Umständen* ein wirkliches Salz, aus Cyansäure und Ammoniak bestehend; sie kann nicht blos, wie ich später zeigen werde, in fester Form, sondern auch in wässriger Lösung bestehen, denn sie entwickelt mit Kali Ammoniak, und gibt mit essigsauerm Blei einen Niederschlag von cyansaurem Bleioxyd. Wird aber die wässrige Lösung des cyansauren Ammoniaks *in der Wärme* abgedampft, so hört die Verbindung allmählig auf, ein Salz zu seyn, und verwandelt sich in *Harnstoff*: jetzt

entwickelt Kali nicht mehr Ammoniak, und Bleisalze schlagen nicht mehr cyansaures Bleioxyd nieder.

Der Harnstoff ist ein Körper, von dem man früher nicht geahnt hätte, dass es je gelingen würde, ihn künstlich aus Verbindungen darzustellen, die ohne alle Mitwirkung des organischen Processes entstehen können. Ich werde aber später zeigen, dass nicht blos das Ammoniak, (was ich bereits erwähnt habe) sondern auch die Blausäure, mithin auch das Cyan und die Cyansäure aus Substanzen gebildet werden können, bei deren Entstehung die Lebenskraft auf keine Weise im Spiel war. Der Harnstoff ist ein Hauptbestandtheil des Harns der meisten Thiere; ich übergehe hier die Beschreibung der Methoden, durch welche man diesen Körper aus dem menschlichen Harn rein darstellt und bemerke blos, dass man ihn aus dem Harn des Löwen oder Tigers, durch Abdampfen und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, welcher den Harnstoff auflöst, ziemlich rein erhält. — Es ist ein farbloser, durchsichtiger, in vierseitigen Säulen krystallisirender, geruchloser Körper, von kühlendem, scharfem Geschmack, ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben.

Der Harnstoff besteht aus Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen, dass man ihn betrachten kann als bestehend aus cyansaurem Ammoniak, mit so viel Wasser verbunden, dass der Wasserstoff dieses Wassers das Ammoniak in Ammonium verwandeln würde. Es wäre aber unrichtig, wenn man sagen wollte, der Harnstoff sey wasserhaltiges cyansaures Ammoniak, denn im Harnstoff lässt sich weder Cyansäure noch Ammoniak, unmittelbar mehr erkennen, vielmehr muss man sich vorstellen, dass das wasserhaltige cyansäure Ammoniak dadurch in Harnstoff sich *verwandle*, dass die drei binären Verbindungen, die Cyansäure, das Ammoniak, und das Wasser, welche, obgleich miteinander verbunden, ihre Individua-

lität dennoch in dieser Verbindung behaupten, diese Individualität verlieren, indem sie sich durch die Einwirkung einer mässigen Wärme zu einem quaternär zusammengesetzten Individuum, dem Harnstoff, vereinigen, der keine salzartige Natur hat, insofern weder Cyansäure noch Ammoniak in demselben sich erkennen lassen. — Es könnten eine Menge anderer Fälle angeführt werden, die auf ähnliche Weise zu beurtheilen sind. So verwandelt sich Stärkmehl in Zucker, wenn man es mit Wasser und Schwefelsäure kocht; das Stärkmehl nimmt dabei blos die Bestandtheile des Wassers, und nichts von der Schwefelsäure auf; man sagt desswegen aber nicht, der Zucker *besteht* aus Stärkmehl und Wasser, sondern man hat sich vorzustellen, die Elemente des hinzugetretenen Wassers bilden mit den Elementen des Stärkmehls, nemlich mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, eine neue ternäre Zusammensetzung. Ebenso wenig sagt man, der Zucker bestehe aus Alkohol und Kohlensäure, weil er sich bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zersetzt u. s. f.

Die Art der Zersetzungen, welche der Harnstoff durch höhere Temperatur erleidet, ist im höchsten Grade merkwürdig. Erhitzt man denselben in einer Retorte mässig, so entwickelt sich reines, (nicht mit Kohlensäure verbundenes) Ammoniak, es sublimirt sich etwas cyansaures Ammoniak, und es bleibt eine Säure zurück, von welcher man früher geglaubt hatte, dass sie mehr Sauerstoff, als die Cyansäure enthalte; man hatte sich daher veranlasst gefunden, dieser Säure den Namen Cyansäure zu geben, und den Namen der früheren Cyansäure mit dem Namen cyanige Säure zu vertauschen. Spätere Untersuchungen haben nun aber gezeigt, dass diese vermeintliche sauerstoffreichere Säure zwar allerdings mehr Sauerstoff enthält, als die Cyansäure, dass sie aber zugleich so viel Wasserstoff mit sich verbunden hat, als erfordert wird, um diesen überschüssigen Sauerstoff in Wasser zu verwandeln; kurz: man hat gefunden, dass diese Säure, sofern blos ihre elementare Zusammen-

setzung berücksichtigt wird, als wasserhaltige Cyansäure betrachtet werden kann. Sie ist aber deswegen keine wasserhaltige Cyansäure, sondern eine quaternäre Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, denn sie löst sich in kochender Schwefelsäure, welche eine so grosse Affinität zum Wasser hat, auf, ohne dass ihr Wasser entzogen wird, und in ihren Verbindungen mit Salzbasen findet man den ganzen Wassergehalt der Säure wieder. Da die relative Menge des Stickstoffs und Kohlenstoffs in dieser Säure dieselbe ist, wie im Cyan, und da sie so leicht aus Harnstoff erhalten wird, so hat man ihr den Namen *Cyanursäure* gegeben.

Eine mässige Hitze zersetzt also den Harnstoff in Ammoniak, wenig cyansaures Ammoniak und in Cyanursäure. Erhitzt man den Harnstoff nur so lange, bis Cyanursäure anfängt sich abzuschcheiden, und lässt ihn dann erkalten, so besteht der Rückstand aus cyanursaurem Ammoniak und enthält, ausser etwas unzersetztem Harnstoff, keine andere Verbindung. Bei fernerm Erhitzen zersetzt sich das cyanursaure Ammoniak in Ammoniak, welches entweicht, und in zurückbleibende Cyanursäure, die aber immer noch eine gewisse Menge von Ammoniak zurückhält. Man erhält die Cyanursäure rein, wenn man diesen Rückstand in heissem Vitriolöl auflöst, und so lange tropfenweise Salpetersäure zugiesst, bis alles Aufbrausen aufgehört und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das erkaltete Vitriolöl wird dann mit Wasser vermischt, wodurch die Cyanursäure als ein blendend weisses krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird. Die krystallisirte Cyanursäure enthält eine gewisse Menge Wasser, welche sie schon an der Luft verliert, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfällt.

Die Bildung der so eben angegebenen Producte, welche der Harnstoff bei seiner Zersetzung durch mässige Hitze liefert, erklärt sich erst vollkommen genügend durch die Zer-



setzung, welche die Cyanursäure selbst, bei Einwirkung einer noch höheren Temperatur erleidet. Wenn man reine, von ihrem Krystallwasser durch mässiges Erhitzen völlig befreite Cyanursäure in einer mit einer stark erkälteten Vorlage verbundenen Retorte nach und nach, zuletzt bis zum anfangenden Glühen, erhitzt, so destillirt eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit über, die nichts anderes ist als *wasserhaltige Cyansäure*; in der Retorte bleibt *nichts* zurück. Da bei dieser Zersetzung kein anderes, namentlich kein gasförmiges Product sich bildet, da ferner die Cyanursäure sich von der Cyansäure bloß durch einen grösseren Sauerstoffgehalt und durch einen Wasserstoffgehalt, der mit diesem überschüssigen Sauerstoff Wasser zu bilden vermag, unterscheidet, so *muss* diese Cyansäure *wasserhaltige Cyansäure* seyn. Diese Säure ist durch einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch ausgezeichnet, sie reizt die Augen zu starkem Thränen und verursacht an den Händen ein heftiges Beissen. Sie reagirt auf Lacmus stark sauer, und ist sehr flüchtig. Ihr Dampf lässt sich nicht entzünden. Mit Wasser zersetzt sie sich, wie schon angeführt wurde, sogleich in saures kohlen-saures Ammoniak.

Wenn also Harnstoff, dessen elementare Zusammensetzung so beschaffen ist, dass man ihn als cyanursaures Ammoniak, oder als wasserhaltiges cyansaures Ammoniak betrachten kann, durch mässige Hitze zersetzt wird, so bildet sich zuerst cyanursaures Ammoniak, das sich allmählig in Cyanursäure und Ammoniak zersetzt. Ein kleiner Theil dieser Cyanursäure zersetzt sich dabei in wasserhaltige Cyansäure, die mit dem sich entwickelnden Ammoniak ein Sublimat von wasserhaltigem cyansaurem Ammoniak bildet. Eine stärkere Hitze zersetzt die Cyanursäure gänzlich in wasserhaltige Cyansäure, und diese, mit dem durch die Zersetzung des Harnstoffs gebildeten Ammoniak verbunden, würde, wenn man Wasser zusetzte, und die Flüssigkeit in der

Wärme abdampfte, den Harnstoff wieder erzeugen, aus dessen Zersetzung Ammoniak und Cyanursäure, oder Ammoniak und wasserhaltige Cyansäure entstanden waren.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt aber diese wasserhaltige Cyansäure selbst. Wenn man das Gefäß, in welchem sie sich condensirt hat, aus der Kältemischung herausnimmt, so wird die Säure, sobald das Gefäß die gewöhnliche Temperatur der Luft anzunehmen anfängt, trübe, milchig, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen in der breiartig gewordenen Masse hintereinander äusserst heftige Explosionen. Die Säure findet man hierauf in eine trockene, feste, geruchlose, schneeweisse, in Wasser und Säure unlösliche Substanz verwandelt. Auch wenn die Säure in einem verschlossenen Glase in Eis von 0° Temp. stehen gelassen wird, erleidet sie dieselbe Veränderung, jedoch ohne Explosionen. Diese Metamorphose der wasserhaltigen Cyansäure, welche sich in wenigen Minuten vollendet, geht ohne den Zutritt der Luft vor sich, es entwickelt sich dabei kein Gas, es wird überhaupt kein anderes Product gebildet, als diese unauflösliche, weisse Substanz. Da sonach die Cyanursäure bei ihrer Destillation in wasserhaltige Cyansäure, und diese von selbst in die weisse, unlösliche Substanz sich verwandelt, so folgt schon hieraus, dass die elementare Zusammensetzung der weissen unlöslichen Substanz, mit der der Cyanursäure identisch seyn müsse. Dieses wird auch durch die Analyse wirklich bestätigt. Man hat daher dieser unlöslichen Substanz, in welche sich die wässrige Cyansäure von selbst metamorphosirt, den Namen: *unlösliche Cyanursäure* gegeben. Sie unterscheidet sich von der Cyanursäure besonders durch ihre Unauflöslichkeit in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure, so wie durch ihr Verhalten zu Vitriolöl, durch welches sie, wenn sie gelinde damit erhitzt wird, in sich entwickelndes kohlensau-

res Gas und in Ammoniak, das mit der Schwefelsäure sich verbindet, zersetzt wird. Mit Kali bildet sie übrigens ganz dasselbe Salz, wie die Cyanursäure, auch verwandelt sie sich, wie diese, bei der Destillation in wasserhaltige Cyansäure. — Demnach würde die Cyanursäure durch Destillation in wasserhaltige Cyansäure, diese durch eine freiwillige Metamorphose in unlösliche Cyanursäure, und die unlösliche Cyanursäure dadurch, dass man sie an eine Basis binden und aus dieser Verbindung wieder ausscheiden würde, in gewöhnliche, lösliche Cyanursäure verwandelt werden können. — Es gibt mehrere andere Fälle der Art, wo Körper bei ganz gleicher elementärer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen, und ich werde später, des Interesses wegen, das dieser Gegenstand in so hohem Maasse verdient, die hierauf sich beziehenden Thatsachen in einem eigenen Abschnitt zusammenstellen.

Die unlösliche Cyanursäure bildet sich auch schon bei der Destillation der löslichen Cyanursäure, während die hierbei gebildete wasserhaltige Cyansäure in dem nicht unter 0° abgekühlten Retortenhals sich verdichtet; auch erhält man sie beim Zusammenreiben von krystallisirter Oxalsäure mit cyansaurem Kali, wobei die frei werdende Cyansäure mit dem Wasser der Oxalsäure in diese unlösliche Cyanursäure sich metamorphosirt.

Des Zusammenhanges wegen muss ich hier noch der Harnsäure erwähnen. Diese Säure findet sich in dem menschlichen Harn, aus welchem sie sich beim Erkalten absetzt; auch macht sie den Hauptbestandtheil einiger Harnsteinarten aus. In besonders grosser Menge kommt sie in dem Harn der Vögel (namentlich solcher, die sich von stickstoffhaltigen Substanzen nähren) und der Amphibien, Schlangen, Schildkröten u. s. f. vor. Man stellt sie am besten aus dem Harn (den sogenannten Excrementen) grösserer Schlangen dar. Diese Excremente bestehen fast blos aus saurem harnsaurem Ammoniak. Man kocht sie mit Alkohol aus, welcher etwaige Ver-

unreinigungen auflöst und entfernt, wäscht sie hierauf so lange mit kaltem Wasser aus, als dieses sich färbt, kocht hierauf mit Wasser, dem man so lange kaustisches Kali zusetzt, bis alles aufgelöst ist, worauf aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sehr reines harnsaurer Kali sich ausscheidet, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und ausgepresst, hierauf in kochendem Wasser gelöst und in Salzsäure gegossen wird. Die Salzsäure verbindet sich mit dem Kali, und die Harnsäure fällt zuerst gallertartig nieder, verwandelt sich aber bald in kleine glänzende, weisse Schuppen, die man mit verdünnter Salzsäure auskocht und dann mit kaltem Wasser auswascht. — Die Harnsäure ist geschmack- und geruchlos, löst sich in kaltem Wasser kaum auf, in etwas grösserer Menge in kochendem. Sie röthet nasses Laccuspapier. Bei der Destillation zersetzt sie sich, ohne ein flüssiges Product zu bilden, in viel blausauren Dampf, in ein Sublimat von Harnstoff, und in zurückbleibende Kohle. Offenbar wird hier der Harnstoff aus wasserhaltiger Cyansäure und Ammoniak gebildet, welche sich zu gleicher Zeit bei der Zersetzung der Harnsäure entwickeln; auch ist das Sublimat anfangs weich, erhärtet aber bald. Je nachdem daher die Operation geleitet wird, kann statt des Harnstoffs Cyanursäure erhalten werden: denn wenn die Stelle des Apparats, an welcher der Harnstoff sich abgesetzt hat, stärker erhitzt wird, so zersetzt sich dieser in Ammoniak und Cyanursäure. Die ehemals sogenannte *brenzliche Harnsäure* ist nichts anderes als Cyanursäure.

Eine mit der Cyansäure hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung vollkommen übereinstimmende, in Absicht auf Eigenschaften aber von ihr sehr wesentlich sich unterscheidende Säure ist die *Knallsäure*, die demnach als eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff, in demselben Verhältniss, wie in der Cyansäure, betrachtet werden muss. Während die Cyansäure unmittelbar aus Cyan hervorgehen

kann, wenn dieses auf in Wasser gelöste oxydirte Salzbasen einwirkt, so wird dagegen die Knallsäure auf diesem Wege nicht erhalten, vielmehr bildet sich diese Säure blos dann, wenn die in verschiedenen Verbindungen sich befindenden Elemente derselben mit einer oxydirten Basis in Berührung kommen, mit welcher die zu bildende Knallsäure ein unlösliches Salz bildet. Wenn man salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Quecksilberoxydul in sehr wenig Salpetersäure auflöst, und zu dieser Auflösung Alkohol, und nachher rauchende Salpetersäure setzt, so findet bei gelinder Erwärmung eine sehr starke Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol statt, es entsteht ein heftiges Aufbrausen, und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver — knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul — aus. Ist die Einwirkung zu heftig, droht die Flüssigkeit überzulaufen, so setzt man kalten Alkohol zu, um das Kochen der Flüssigkeit zu mässigen. Wegen der grossen Gefahr, welche durch die so leicht erfolgende gewaltsame Detonation dieser Präparate herbeigeführt wird, stellt man sie am besten nur in kleiner Menge dar. Man löst z. B. 2 Gran Silber, oder  $3\frac{1}{3}$  Gran Quecksilber in 20 Gran Salpetersäure von 1.36 bis 1.38 specif. Gewicht auf, setzt, wenn die Auflösung erkaltet ist, 27 Gr. Weingeist von 0.85 specif. Gew. zu, worauf das Gemenge auf einer Sandkapelle bis zum anfangenden Kochen erhitzt, und dann, so wie sich die Flüssigkeit zu trüben anfängt, von der Kapelle weggenommen wird. Da das Kochen nun von selbst fortfährt, und die Flüssigkeit leicht überkochen und beim Eintrocknen Explosionen verursachen würde, so setzt man nach und nach, um das Kochen zu mässigen, noch einmal so viel kalten Weingeist im Ganzen zu, als man zuerst genommen hatte. Man nimmt das knallsaure Salz auf ein Filter, wäscht es mit destillirtem Wasser, und kann hierauf das noch nasse Filter in mehrere Stücke zerreißen. — Die Salpetersäure liefert den Stickstoff, und der aus Sauerstoff,

Wasserstoff und Kohlenstoff bestehende Alkohol, den Kohlenstoff zur Bildung des Cyans der Knallsäure; den Sauerstoff liefert wahrscheinlich ebenfalls die Salpetersäure, vielleicht Salpetersäure und Alkohol mit einander.

Die Knallsäure lässt sich nicht isolirt darstellen, aber von einer Basis auf andere übertragen, wobei gewöhnlich Doppelsalze mit 2 Basen gebildet werden. Wenn man z. B. knallsaures Silberoxyd mit Wasser anrührt und ein Metall hineinstellt, das eine grössere Affinität zum Sauerstoff hat, als das Silber, z. B. Zink, Eisen, so wird ein Theil des Silbers metallisch ausgeschieden, und es bildet sich ein Doppelsalz aus knallsaurem Silberoxyd und knallsaurem Zinkoxyd. Ebenso, wenn man zu knallsaurem Silberoxyd ein in Wasser gelöstes Alkali bringt, so bildet sich, unter Ausscheidung der Hälfte des Silberoxyds, ein leicht lösliches Doppelsalz aus knallsaurem Alkali und knallsaurem Silberoxyd. — Mehrere knallsaure Salze detoniren durch wenig erhöhte Temperatur, durch gelindes Reiben, Druck u. s. f., oft sogar in feuchtem Zustand, sehr heftig, indem sie zersetzt, und Stickgas und Kohlenoxydgas aus ihnen entwickelt wird. Es scheint aber, dass nur diejenigen knallsauren Salze knallen, welche ein leicht reducirtbares Oxyd enthalten; z. B. knallsaures Silberoxyd - Zinkoxyd knallt, nicht aber knallsaures Baryt - Zinkoxyd. Versucht man die Knallsäure aus ihren Verbindungen durch Sauerstoffsäuren auszuschneiden, so zersetzt sie sich in Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlensäure, indem zugleich Wasser zersetzt wird; ist die Säure, welche die Knallsäure austreiben soll, eine Wasserstoffsäure, so bildet sich Cyanwasserstoffsäure, und eine eigenthümliche, nicht genauer untersuchte Verbindung des Radicals der Wasserstoffsäure mit Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Die Cyansäure der cyansauren Salze zersetzt sich in beiden Fällen bloß in Kohlensäure und Ammoniak, ohne dass Cyanwasserstoffsäure ge-

*bildet wird.* Die meisten knallsauren Salze detoniren durch wenig erhöhte Temperatur, während die entsprechenden cyansauren Salze, wenn sie überhaupt eine Zersetzung erleiden, sich ganz ruhig zersetzen; bei der Zersetzung der knallsauren Salze durch Säuren bildet sich Blausäure, was bei der Zersetzung der cyansauren Salze nie der Fall ist: und doch ist die elementare Zusammensetzung des knallsauren Silberoxyds z. B., ganz dieselbe, wie die des cyansauren Silberoxyds. Es scheint übrigens, dass sich die Knallsäure in Cyansäure metamorphosiren könne. Wenn man nemlich durch in Wasser vertheiltes knallsaures Silberoxyd Schwefelwasserstoffgas leitet, so jedoch, dass nicht alles Salz zersetzt wird, so nimmt die Flüssigkeit den stechenden Geruch der Cyansäure an, gerade wie wenn cyansaures Silberoxyd auf dieselbe Weise behandelt wird. Hier scheint ein Theil des knallsauren Silberoxyds durch den Schwefelwasserstoff in Cyansäure, Schwefelsilber und Wasser zersetzt zu werden. — Von den knallsauren Salzen können nur das knallsaure Silberoxyd und Quecksilberoxydul auf die oben angegebene Weise dargestellt werden, weil sie, als unauflösliche Salze, der zersetzenden Einwirkung der Salpetersäure widerstehen.

*Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom, Jod.*

Mit *Chlor* scheint sich das Cyan in zwei Verhältnissen zu verbinden. *Cyanchlorür* erhält man, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche Cyanquecksilber bringt, und die Flasche nun einen halben Tag im Dunklen stehen lässt. Es bildet sich Chlorquecksilber und Chlorcyan. Das Cyanchlorür ist bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, bei  $-12^{\circ}$  tropfbar-flüssig, bei  $-15^{\circ}$  fest und krystallisirt. Das Gas hat einen unerträglichen Geruch, und erregt heftiges Thränen. Löst sich sehr leicht im Wasser; die gesättigte Auflösung entwickelt, zuerst mit Kali, dann mit einer Säure versetzt, kohlensaures Gas, und die Flüssigkeit

hält jetzt Ammoniak. Es scheint sich daher salzsaures und cyansaures Kali zu bilden, welches letztere Salz, durch Zersetzung der Cyansäure, die Kohlensäure und das Ammoniak liefert. — *Cyanchlorid* soll sich bilden, wenn man eine mit Chlorgas gefüllte, und etwas wasserfreie Blausäure enthaltende Flasche dem Sonnenlicht aussetzt. Es bildet sich Chlorwasserstoff und Cyanchlorid (?), das sich an den Wänden der Flasche absetzt, in Wasser unauflöslich ist, aber in Alkohol sich löst, und daraus durch Wasser gefällt werden kann. Wird durch kochendes Wasser in Salzsäure und Cyanursäure zersetzt. — Man hatte früher angegeben, dass sich bei der Zersetzung dieses Chlorcyans durch Wasser, eine sauerstoffreichere Säure des Cyans, als die Cyansäure, bilde. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass Cyanursäure gebildet wird. Es kann daher diese Cyanverbindung nicht das seyn, wofür man sie seither gehalten hat; wäre sie eine Verbindung von Chlor mit Cyanwasserstoff, so würde sich die Bildung von Cyanursäure bei ihrer Zersetzung leicht erklären lassen.

Durch Behandlung von Cyanquecksilber mit *Brom* und *Jod* erhält man analoge Verbindungen von Cyan mit Brom und Jod, indem sich zugleich Bromquecksilber oder Jodquecksilber bildet.

Mit dem *Schwefel* bildet das Cyan eine Verbindung, die insofern sehr merkwürdig ist, als sie selbst wieder dem Cyan, Chlor u. s. f. analog ist, da sie sich, wie diese, mit Metallen verbindet, und mit Wasserstoff eine Säure bildet. Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise gebildet; am einfachsten dadurch, dass man verschiedene Cyanmetalle, z. B. Cyanquecksilber, Cyankalium, oder, am besten, Cyaneisenkalium mit Schwefel erhitzt; in allen diesen Fällen bilden sich Schwefelcyanmetalle. Isolirt wird die Verbindung erhalten, wenn man in eine gesättigte Auflösung von Schwefelcyankalium (die kein kohlen-saures Kali enthalten darf, und in diesem Fall mit etwas Salzsäure versetzt wird)



Chlorgas leitet, wobei das Chlor mit dem Kalium des Schwefelcyanaliums sich verbindet, und das Schwefelcyan als ein pulverförmiger, schwefelgelber Körper sich ausscheidet. Wird dieser Körper in trockenem Zustand in einer Glasröhre erhitzt, so sublimirt sich anfangs etwas Schwefel, es entwickelt sich Cyangas und Schwefelkohlenstoff: der Körper wird heller gelb, und scheint sich dann unzersetzt zu verflüchtigen. — Es scheint, dass sich das Cyan mit dem Schwefel nicht bloß in einem einzigen Verhältniss verbinden lasse.

Die Verbindung des Schwefelcyans mit Wasserstoff, die *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, oder *Schwefelblausäure* wird erhalten, wenn man Schwefelcyanalkalium mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, oder wenn man in Wasser vertheiltes Schwefelcyanquecksilber oder Schwefelcyansilber (erhalten durch Zersetzung von wässrigem Schwefelcyanalkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silberoxyd) durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs wird entweder durch behutsames Abdampfen, oder durch theilweises Zusetzen von noch aufgespartem Silber- oder Quecksilber-Salz fortgeschafft. — Das Schwefelcyanalkalium wird auf folgende Weise dargestellt. Ein inniges Gemenge von 2 Th. wasserhaltigem Cyaneisenkalium und 1 Th. Schwefel wird gelinde, nicht bis zum Glühen, so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fließt und keine Blasen mehr wirft, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe mit Eisenoxysalzen kein Berlinerblau mehr erzeugt. Bei zu schwachem Glühen bleibt unzersetztes Cyaneisenkalium, bei zu starkem wird das neben Schwefelcyanalkalium gebildete Schwefelcyaneisen, welches ebenfalls zur Bildung von Schwefelcyanalkalium beiträgt, zerstört. Die erkaltete schwarze Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen, das Eisen heiss durch reines oder kohlen-saures Kali gefällt und zur Krystallisation abgedampft. Würde die Masse noch unzersetztes Cyaneisenkalium enthalten, so müsste sie mit Weingeist ausgezogen werden, da dieses Salz nicht auflöst.

Die Schwefelblausäure ist eine farblose Flüssigkeit, von höchstens 1.022 betragendem specif. Gewicht, gefriert bei  $-12.5^{\circ}$  in 6seitigen Säulen, siedet bei  $102.5^{\circ}$ . Sie ist besonders durch ihren stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch, so wie dadurch ausgezeichnet, dass sie Eisenoxydsalze dunkelroth färbt, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Sie schmeckt sauer, röthet Lacmus stark, wirkt giftig. Ihr Schwefel wird durch Chlor oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt. — Wahrscheinlich wird es einst gelingen, das Schwefelcyan auch mit *Sauerstoff* zu verbinden.

Durch Zusammenschmelzen von *Selen* mit Cyaneisenkalium erhält man eine dem Schwefelcyankalium ähnliche Verbindung, welche aber, durch Säuren zersetzt, keine Selencyanwasserstoffsäure gibt, indem das Selen sich ausscheidet.

Ich habe gezeigt, wie aus thierischen, stickstoffhaltigen Substanzen, Cyan und alle Verbindungen desselben erhalten werden können. Es bleibt mir jetzt noch übrig zu zeigen, dass auch ohne alle Mitwirkung von Verbindungen, die durch den organischen Process erzeugt worden sind, Blausäure und somit alle Verbindungen des Cyans erhalten werden können. — Wenn man Ammoniakgas durch glühende Kohle, z. B. Reissblei leitet, so erhält man Blausäure; ebenso, wenn man Salmiak mit Reissblei (Graphit) und mit fixen Alkalien glüht. Hier trägt also zur Bildung der Blausäure kein Körper bei, der aus Verbindungen entstanden ist, die nur allein durch den organischen Process gebildet werden, denn ungeachtet das Ammoniak allerdings am leichtesten und in grösster Menge aus organischen Verbindungen dargestellt wird, so bildet es sich doch, wie schon oben (S. 245.) gezeigt worden ist, auch in Fällen, wo nichts organisches im Spiel ist, z. B. beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas, wobei salpetersaures Ammoniak gebildet wird, oder  
bei

bei der Zersetzung der Salpetersäure durch verschiedene Metalle, namentlich Zinn, wobei sich ebenfalls, indem zugleich Wasser zersetzt wird, salpetersaures Ammoniak bildet. Die Salpetersäure aber, ungeachtet auch sie am leichtesten unter Mitwirkung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen erzeugt wird, bildet sich doch auch ohne alle Mitwirkung solcher Substanzen, z. B. wenn man durch ein über Wasser befindliches Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas wiederholt elektrische Funken schlagen lässt. Die organischen Verbindungen sind daher nur aus dem Grunde, weil in ihnen der Stickstoff bereits mit Kohlenstoff verbunden ist, nicht aber insofern sie organisch, d. h. nicht binär zusammengesetzt sind, zur Darstellung des Cyans und seiner Verbindungen besonders geschickt. — Diejenige Modification der Cyansäure, welche als Knallsäure erscheint, ist die einzige Cyanverbindung, welche bis jetzt nicht ohne Mitwirkung einer organischen Verbindung dargestellt werden konnte, insofern zu dieser Darstellung Alkohol erfordert wird.

Die Untersuchungen über das Cyan und die Cyanverbindungen haben also zu dem höchst merkwürdigen Resultat geführt, dass man unmittelbar aus den Elementarstoffen, ohne alle Mitwirkung des organischen Processes, Verbindungen darstellen kann, die ganz den Charakter der organischen Verbindungen besitzen, d. h. eine nicht binäre Zusammensetzung haben. Ich führe hier nicht die Blausäure und Cyansäure an, die man zunächst in Cyan und Wasserstoff, und in Cyan und Sauerstoff spalten kann; aber der Harnstoff, die Cyanursäure sind entschieden quaternäre, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, gerade wie die organischen, zusammengesetzte Verbindungen, die zwar in binäre Verbindungen zersetzt werden können, jedoch nicht als aus binären Verbindungen unmittelbar bestehend angenommen werden dürfen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Blausäure

in gewissen Pflanzen fertig gebildet vorkommt, namentlich in einer Abtheilung der Familie der Rosaceen, vorzüglich in den bittern Mandeln, den Pfirsich-Aprikosen-Pflaumen- und Kirsch-Kernen, den Blumen, zum Theil auch den Blättern und der Rinde dieser und ähnlicher Pflanzen. Werden solche Pflanzentheile mit Wasser destillirt, so enthält das abdestillirte Wasser ein blausäurehaltiges flüchtiges Oel. — Auch bei verschiedenen Zersetzungen organischer Substanzen durch Salpetersäure, bei der Zersetzung der knallsauren Salze durch Säuren, erzeugt sich Blausäure.

Die Gegenwart der Blausäure in einer Flüssigkeit entdeckt man auf die Weise, dass man zu derselben überschüssiges Kali, hierauf eine Eisensalzauflösung, die Oxydul und Oxyd enthält, zusetzt. Es entsteht ein schmutzig gefärbter Niederschlag, der aus Berlinerblau, Eisenoxyd- und Oxydul-Hydrat besteht; Salzsäure löst die Eisenoxyde mit Zurücklassung des Berlinerblaus auf. Wenn man zu einer Flüssigkeit, die entweder freie, oder mit andern Säuren gemischte Blausäure enthält, eine solche Eisensalzauflösung giesst, ohne zuvor Kali zugesetzt zu haben, so entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau.

Die Indigsäure und Kohlenstickstoffsäure sind, wie die Cyansäure und Knallsäure, Verbindungen von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, enthalten aber den Stickstoff und Kohlenstoff nicht in dem Verhältniss, wie das Cyan. Diese Säuren bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indig, eine aus dem Pflanzenreich stammende, stickstoffhaltige Substanz.