

hier Fe, Zn, Ag an die Stelle von Cu_2 zu treten; so läßt sich z. B. auch aus eisenhaltigem Kupfervitriol das blaue Salz eisenhaltig darstellen, ohne eine wesentliche Aenderung seiner Eigenschaften zu erleiden.

Das Ammoniak scheint in diesem Salze, wie bei mehreren Salzen der unterschwefligen Säure, passiv in die Verbindung eingetreten zu sein und ähnlich wie Wasser zu fungiren, eine Ansicht, die bekanntlich Claus bei Gelegenheit der Platinbasen *) u. s. w. mit Glück aufgestellt hat.

Cöln, im Mai 1863.

Ueber das Zerfallen des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure beim Kochen seiner wässerigen Lösung;

von *Rudolph Fittig*.

Bei analytischen Arbeiten, die theils von mir selbst, theils unter meiner Leitung im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, hatte ich wiederholt die Beobachtung gemacht, dafs die Trennung der Thonerde von Kalk und Magnesia nach der Methode von Rose nicht vollständig gelingt, wenn die mit Salmiak und überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung länger gekocht wird, als zur Austreibung des freien Ammoniaks nöthig ist. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zeigt dann eine ziemlich stark saure Reaction und giebt auf Zusatz von Ammoniak wieder einen geringen Niederschlag von Thonerde.

*) Vgl. Knop, Handb. der chem. Methoden, S. 376.

Diese auffallende Erscheinung liefs sich nach meiner Ansicht nicht anders, als durch ein Zerfallen des Salmiaks in seine beiden Bestandtheile und eine Verflüchtigung des leichter flüchtigen Ammoniaks erklären, und in der That zeigte eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Salmiaklösung nach längerem Kochen ebenfalls stark saure Reaction.

Der Versuch wurde nun so abgeändert, dafs das Destillat einer verdünnten, schwach sauer reagirenden Salmiaklösung aufgefangen wurde. Wenn eine Zersetzung des Salmiaks stattgefunden hatte, mufste in diesem Destillate sich freies Ammoniak nachweisen lassen, und wirklich wurde stark rothe Lackmustinctur, zu dem Destillate gesetzt, auf der Stelle intensiv blau, während die zurückgebliebene Lösung eine weit stärkere saure Reaction als vorher zeigte.

Der Versuch wurde darauf in derselben Weise viele Male mit verschiedenen Salmiaksorten wiederholt und das Resultat war immer dasselbe, gleichgültig, ob krystallisirter oder sublimirter Salmiak angewandt wurde.

Um über die Quantität des entweichenden Ammoniaks und der zurückbleibenden freien Säure Aufschlufs zu erhalten, benutzte ich eine titrirte Salzsäure, welche im CC. 0,0014569 Grm. ClH enthielt, und eine Natronlauge, von der 11 CC. durch 10 CC. der obigen Salzsäure genau neutralisirt wurden.

Da der käufliche Salmiak mit anderen organischen Basen verunreinigt sein und darin möglicherweise die Ursache der merkwürdigen Erscheinung liegen konnte, so wurde zu den folgenden Versuchen nur solcher Salmiak angewandt, den ich mir selbst durch Vermischen einer chemisch reinen Ammoniakflüssigkeit mit chemisch reiner Salzsäure *bis zur stark sauren Reaction* dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus destillirtem Wasser gereinigt hatte.

Nachdem ich mich von der absoluten Reinheit des destillirten Wassers und durch einen directen Versuch auch davon

überzeugt hatte, daß dasselbe bei der Destillation in demselben Apparate, der zu den folgenden Versuchen benutzt wurde, kein auf Lackmustinctur reagirendes Destillat gab, wurden 10 Grm. Salmiak in 400 CC. Wasser in einem gewöhnlichen Kolben aufgelöst. Diese Lösung zeigte mit Lackmustinctur geprüft eine schwach saure Reaction. Der Kolben wurde darauf mit einem kleinen absolut reinen Liebig'schen Kühler auf die Weise verbunden, daß die Dämpfe, aufer mit dem Caoutchoucpropfen des Kolbens, nur mit Glas in Berührung kommen konnten. Bei der Destillation wurden je 30 CC. aufgefangen und mit der obigen Salzsäure titrirt. Um endlich jeden durch die blaue Farbe der Lackmustinctur möglichen Fehler auszuschließen, wurde nur solche benutzt, die vorher mit etwas Säure geröthet war. Die ersten 30 CC. des Destillats erforderten 1,3 CC. Salzsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe, die zweiten 1,1 CC., die dritten 0,7 CC., die vierten 0,7 CC., die fünften ebenfalls 0,7 CC.

Jetzt wurde der Versuch unterbrochen und von der im Kolben zurückgebliebenen Lösung 30 CC. herausgenommen und mit der obigen Natronlauge titrirt. Es wurden bei Anwendung blauer Lackmustinctur 2,1 CC. Natronlauge verbraucht.

Die Destillation wurde darauf fortgesetzt, bis nur noch etwa 50 bis 60 CC. Flüssigkeit im Kolben waren. Bei nacheinander aufgefangenen 30 CC. wurden verbraucht 0,6 CC., 0,6 CC., 0,5 CC., 0,4 CC. und 0,4 CC. Salzsäure.

Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit war sehr sauer und nach dem Zusatz von blauer Lackmustinctur waren 6,1 CC. der Natronlauge erforderlich, um sie zu neutralisiren.

Bei der Destillation waren von Zeit zu Zeit besondere Proben aufgefangen, zur Prüfung auf Chlor. Alle Destillate waren chlorfrei und nur ganz zuletzt zeigte sich eine äußerst geringe Spur.

Zur Neutralisation der untersuchten einzelnen Destillate waren also im Ganzen 7 CC. oder 0,0101983 Grm. ClH erforderlich gewesen. Durch diese werden aber 0,004816 Grm. NH_3 angezeigt.

Zur Neutralisation der rückständigen sauren Flüssigkeit waren im Ganzen 8,2 CC. Natronlauge verbraucht, welche 0,01063537 Grm. freie Salzsäure anzeigen.

Bei einem zweiten auf dieselbe Weise ausgeführten Versuche wurde 1 Grm. Salmiak in 400 CC. Wasser gelöst und dreimal je 100 CC. abdestillirt.

Zur Neutralisation derselben wurden 1,2 CC., 0,9 CC. und 0,5 CC. Salzsäure verbraucht. Es hatten sich danach 0,00179 Grm. Ammoniak, d. i. mehr als $\frac{1}{2}$ Procent des im angewandten Salmiak enthaltenen Ammoniaks verflüchtigt.

Die im Kolben zurückgebliebenen 100 CC. erforderten zur Neutralisation 3,7 CC. Natronlauge.

Ich glaube, dafs diese Versuche, die mit Anwendung aller nur möglichen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt sind, keinen Zweifel daran mehr übrig lassen können, dafs der Salmiak schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt wird.

Die obigen Zahlen zeigen zugleich, dafs die Verflüchtigung von freiem Ammoniak mit der Dauer des Versuches oder vielmehr mit der Anhäufung freier Salzsäure in der siedenden Flüssigkeit continuirlich abnimmt. Es läfst sich nicht wohl annehmen, dafs die gebildete Salzsäure hindernd auf das Zerfallen des Salmiaks einwirken sollte; ich glaube vielmehr, dafs diese Erscheinung sich nur erklären läfst, wenn man annimmt, dafs sich aus der siedenden Flüssigkeit gleichzeitig Salzsäure und Ammoniak, aber nach der Flüssigkeit beider Körper in ungleicher Menge verflüchtigen. Im oberen Theile des Kolbens wird dann die Salzsäure einen Theil des Ammoniaks binden und nur der überschüssige

Theil desselben destillirt mit den Wasserdämpfen über. Damit steht auch die Thatsache im Einklange, dafs die Destillate chlorfrei sind.

Diese Versuche scheinen mir viel evidentere für das Zerfallen des Salmiaks in höherer Temperatur zu sprechen, als die kürzlich von *P e b a l* ausgeführten, besonders da hier keine Diffusion stattfindet und somit der Einwurf, der in neuester Zeit gegen jene Versuche gemacht ist, vollständig wegfällt.

Göttingen, den 5. Juli 1863.

Zur Lehre von den specifischen Volumen
flüssiger Verbindungen;
von *Hermann Kopp*.

Meine Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen *) haben für eine große Zahl von Fällen nachgewiesen, dafs Gleichheit der specifischen Volume (bei den Siedepunkten der betreffenden Substanzen) statthat bei isomeren Verbindungen, oder bei solchen, deren eine im Vergleich zu der anderen in ihrer Formel $n \text{ C}$ mehr und $2n \text{ H}$ weniger enthält; und ferner, dafs die specifischen Volume von Verbindungen, deren Formeln um $n \text{ C H}_2$ differiren, um $n \cdot 22$ verschieden sind.

Das Statthaben dieser Regelmäßigkeiten ist nicht auf analoge oder mit demselben chemischen Character begabte Verbindungen beschränkt. Dafs einer Differenz der Formeln

*) Diese *Annalen* **XCVI**, 153, 303; **C**, 19.