

OM

**ET PRODUCT AF AMMONIUM-SULFOCYAN-
-HYDRAT VED CHLOR.**

AF

Dr. W. C. ZEISE,

PROFESSOR I CHEMIEN VED KJÖBENHAVNS UNIVERSITET.

I et Arbeide, som jeg bekjendtgjorde for en Deel Aar siden om Virkningen mellem en alcoholisk Ammoniakopløsning og Svovelkulstof*), anførte jeg, at det ene Hovedprodukt af denne Virkning, det nemlig, som har faaet Navn af *Ammonium-Sulfocyanhydrat*, giver med Jernoxidsalte og med Jernchlorid, ved Tilkomst af Saltsyre, en Udskilling af et hvidt, krystallinsk Legeme. Dets Sammensætning og nærmere Beskaffenhed blev den Gang ikke undersøgt, og jeg omtalte det i det hele kun som i forbigaaende.

Nogle andre Undersøgelser førte mig forrige Sommer tilbage paa dette Stof. I Forbindelse med en anden Gjenstand meddeelte jeg lidt derom i Forsamlingen af de Skandinaviske Naturforskere i Stockholm 1842 og lovede det udførligere ved en anden Leilighed. Jeg har i den senere Tid fortsat Undersøgelsen derover, og troer nu tilbørligt at kunne oplyse dets Natur. — Jeg kalder dette Stof af Grunde, som snart ville blive anførte, *tvæsvovelbrintet Svovelcyan*.

Det dannes ikke blot i det anførte Tilfælde, men ogsaa naar Chlorvand sættes til en Opløsning af Ammonium — Sulfocyanhydrat; og da man saaledes erholder det baade lettere og sikkrere reent end ved Jernsaltet, saa har jeg paa denne Maade fremstilt det, som jeg underka- stede den nærmere Undersøgelse.

*) Kgl. D. Vidensk. Selskabs naturv. og mathem. Afh. 2den Deel, S. 103.

Vid. Sel. naturvid. og mathem. Afh. X Deel.

Man oplöser ved Tilvirkningen deraf det vel tilberedte Sulfocyanhydrat i 5 til 6 Dele Vand og föier strax til denne Oplösning, under flittig Omrystning, meer og meer Chlorvand, indtil der har dannet sig en temmelig stor Mængde af et hvidt Legeme som krystallinske, glindsende Flokker, hvilke snart bundsætte sig. Den overstaaende Vædske fragydes og det paa et Filter samlede Bundfald udvaskes strax med koldt Vand indtil det forløbne ei længer giver en rød Farve med et Jernoxidsalt og ikke længer rödfarver af Betydenhed Lakmospapiir. Törringen kan da skee i Luften; jeg har imidlertid sædvanligt foretrukket at foretage den i Vacuum over Svovelsyre.

At faae Stoffet fuldkomment reent er meget vanskeligt. For at faae det saa reent som muligt og saaledes at de fremmede Dele blive uden synderlig Indflydelse, har man fornemmelig at vogte sig for, at der ikke tilsættes for meget Chlorvand, og at det, som tilsættes, efterhaanden blandes tilbörligt med Oplösning; man faaer ellers Stoffet forurennet af indblandet Svovel. Man undgaaer dette bedst ved kun at udfælde omtrent Halvdelen af det, som kan udskilles af en given Mængde Salt. Er der tilsat saameget Chlorvand, at Vædsken ei hurtigt vil klare sig ved Henstand, saa er Produktet stedse forurennet. Anvendes en mere fortyndet Oplösning end den angivne, saa varer det noget inden Udskillingen indtræder, og man taber noget af Productet, som tilbageholdes af den større Mængde Vand. Endelig bör ei Udvaskningen fortsættes for længe; thi en langvarig Indvirkning af meget Vand bevirker nogen Destruction af Productet.

Reent og nylig tilberedt er det aldeles ufarvet og uden Lugt; en gulagtig Farve derved antyder en Forurenelse; ved Opbevaring i længere Tid antager det en svag Lugt af Svovelbrint.

Da de övrige Egenskaber og Forhold ved dette Product staae i nöie Forbindelse med dets Sammenhæng, vil jeg först beskrive den derover anstille Analyse.

I vel lufttørret Tilstand taber det saa godt som intet i Vægt ved Henstand i 24 Timer i Vacuum over Svovelsyre, saa at det følgelig maa betragtes som vandfrit; for alle de analytiske Forsög blev det imidlertid afveiet efter Henstand i Vacuum. Ogsaa bör jeg anmærke, at Analyserne tildeels bleve anstillede med Portioner tilberedte i forskjellige Gange.

For Bestemmelsen af Kulstof og Brint blev det forbrændt ved sædvanlig Fremgangsmaade formedelst en Blanding af Kobberoxid og chromsyret Blyoxid.

0,428 Gramm af Stoffet gav derved 0,195 Gramm Kulsyre og 0,086 Gramm Vand, hvilket giver for 100 Dele Stof:

Kulstof=12,423

Brint= 2,2314.

0,3634 gramm Stof gav 0,164 gramm Kulsyre og 0,0665 gramm Vand, hvilket er for 100 D. Stof:

Kulstof: 12,241

Brint: 2,021

0,359 gramm Stof gav 0,148 gramm Kulsyre og 0,067 gramm Vand, og saaledes for 100 Dele Stof:

Kulstof: 12,2509*)

Brint: 2,2546

Vi faae ifølge heraf som Middeltal for Kulstoffet 12,299 p. c. og for Brintet 2,169 p. c.

Svovelmængden bestemte jeg ved at forbrænde Stoffet, blandet med kulsyret Natron, chlorsyret Kali og Kobberoxid i et Glasrör formedelst successiv Ophedning til fuld Gjennemglödning. Kun paa denne Maade kan Forbrændingen skee tilbörligt. Foretages den i en Digel, saa skeer det stedse med Tab, og vil man istedetfor Kobberoxid anvende

*) Overalt er antaget, 27,272 Dele Kulstof i 100 Dele Kulsyre, eller Kulstoffets Atometal = 75.

en Tilsætning af Kogsalt, saa indtræder en Smeltning eller Sammensintring af Massen, som let bevirker Stopning i Røret.

Da selv det ringeste Spor af Svovel i Materialierne, hvis Mængde her er saa stor mod den af det undersøgte, let bliver af betydelig Indflydelse, saa anvendte jeg kulsyret Natron, tilberedet af eddikesyret Natron, befriet ved eddikesyret Baryt fra Svovlsyre, og Kobberoxid, som var udkogt mange Gange med et Overskud af kulsyret Natron.

Den brændte Blanding blev derpaa udkogt flere Gange med Tilsætning af endnu mere kulsyret Natron, og det med Saltsyre overmattede Filtrat blev fældet med Chlorbaryum.

0,5157 gramm Stof gav 1,65 gramm svovelsyret Baryt, hvilket er for 100 D. af Stoffet 463,7 svovelsyret Baryt eller

$$\text{Svovel} = 71,688.$$

0,616 gramm Stof gav 3,155 gramm svovelsyret Baryt, og følgende for 100 D. Stof

$$\text{Svovel} = 70,66.$$

0,5756 gramm Stof gav 1,969 gramm svovelsyret Baryt; altsaa faaes for 100 D. Stof 527,05 D. svovelsyret Baryt, hvilket svarer til 72,7158 D. Svovel.

Som Middeltal for Svovel i 100 D. af Stoffet faaes saaledes 71,68.

Det bör mærkes, at Digestion med Kongevand her aldeles ikke kan benyttes for Bestemmelsen af Svovelmængden; thi hvorledes man end forholder sig derved, saa bortgaaer et flygtigt svovelholdigt Legeme, kjendeligt endog ved Lugten; ogsaa gav et Forsøg af denne Art mig kun 58,69 D. Svovel.

Mængderne af Kulstof, Svovel og Brint sammenlagte give da 86,148, hvilket Tal, draget fra 100 giver 13,852. Dette maa da være Mængden for Qvælstof og Ilt tilsammen, eller sandsynligere blot for Qvælstoffet i 100 D. af det undersøgte Stof.

Til Bestemmelsen af Qvælstofmængden anvendte jeg den i den nyere Tid anbefalede Fremgangsmaade, at forandre det ved Hjælp af natronholdig Kalk til Ammoniak, som opsamles paa passende Maade i Saltsyre og derpaa udfældes som Platinchlorid-Ammonium.

0,5895 gramm Stof gav 0,925 gramm Ammonium-Platinchlorid; altsaa faaes for 100 D. Stof: 251,25 Ammonium-Platinchlorid, og, naar, efter de nyere Undersøgelser, 1 Atom Qvælstof sættes = 87,9, faaes ved dette Forsøg for 100 D. Stof

$$\text{Qvælstof} = 14,546.$$

0,278 gramm Stof gav 0,581 grm. Ammoniumplatinchlorid, hvilket er for 100 D. Stof 209 D. Platinsalmiak, og her faaes da for

$$\text{Qvælstof} = 13,177.$$

Som Middeltal for Qvælstof i 100 D. Stof faaes saaledes: 13,652; og det er følgende klart, at Stoffet indeholder Kulstof, Svovel, Brint og Qvælstof uden Ilt.

Ved et Par tidligere Forsøg, i hvilke jeg søgte at bestemme Qvælstofmængden efter Maal som Luft, havde jeg erholdt mere Qvælstof, og da jeg dengang ei stolede tilbørligt paa det Resultat, jeg havde erholdt angaaende Svovelmængden, blev jeg vildledet. Hvori denne Afvigelse har sin Grund er mig ei ret forstaaelig; men alt tilsammentaget gjør det upaatvivleligt, at derved maa være begaaet en Feil, og at kun de sidste Forsøg, hvorved ogsaa Qvælstoffet directe blev bestemt efter Vægt, bør lægges til Grund.

Divideres nu hine ved Forsøg erholdte Qvantiteter, nemlig 12,299 Kulstof, 2,169 Brint, 71,68 Svovel og 13,652 Qvælstof med de respective Atometal, saa faaes paa det nærmeste Forholdene 1 At. Kulstof, 2 Atomer Svovel, 1 At. Qvælstof og 2 Atomer Brint; og antages dette at være Sammensætningen, saa faaes ved Beregning for 100 D. af Stoffet

C = 12,988.

S = 69,670.

N = 15,220.

H = 2,161.

Sammenligne vi dette med den fundne **Sammensætning:**

C = 12,299.

S = 71,900.

N = 13,861.

H = 2,169,

saa ere **Afvielserne**, i **Betragtning** af **Vanskeligheden** ved at faae slige **Stoffer**, der ikke kunne underkastes nogen **Rensning**, fuldkomment rene, saa smaa, at der sikkert ikke kan tvivles om, at hiin **Sammensætning** er den rigtige.

Fremstilles denne **Sammensætning** som $C^2 S^4 N^2 H^4$ og søges da en **rational Formel** derfor, saa føres vi til at antage **Stoffet** enten for $C^2 S^4 + N^2 H^4$, hvorefter det vilde være et **Amid**, eller maaskee **Amidur** af **Svovelkulfstof**, eller for $C^2 N^2 S^2 + 2 H^2 S$, hvorefter det blev en **Forening** af **1 Atom Svovelcyan** og **2 Atomer Svovelbrint**.

Som **Prøve** for disse forskjellige **Forestillingsmaader**, forsøgte jeg **Stoffet** deels med **Blyoxid**, deels med en **alcoholisk Kaliopløsning**.

Opvarmet med **Blyoxid**, **udrørt** i **Vand**, gav det **Svovelbly** og en **Vædske**, som ved **Afkjølning** afsatte **gulagtige Krystaller**, der i alle **Maader** forholdt sig som **Svovelcyanblye**: uden **Opvarming** skete ingen **Virkning**.

En **Opløsning** af **Kalihydrat** i **Alcohol** opløste største **Delen** til en **neutral Vædske**. Anvendtes den i noget ringere **Forhold** beholdtes en **svagt suurt reagerende Vædske**, som blakkede noget med **Vand**. Med **Æther** gav den et **saltagtigt Bundfald**, der i alle **Maader** forholdt sig som **Svovelcyankalium**. Til **Overflod** analyserede jeg en **Portion** deraf, og erholdt **89,42 p. c. svovelsyret Kal**; efter **Beregningen** skulde det som **Svovelcyankalium** have givet **89,28**. Det uopløste var **Svovelkalium** med en **Ind-**

blanding deels af lidt af det anvendte Stof, deels, som det syntes af Svovel.

Der er saaledes vist overveiende Grund for at antage det omhandlede Product som tvesvovelbrintet Svovelcyan.

Det tvesvovelbrintede Svovelcyan er kun i meget ringe Mængde opløseligt i Vand. Udrørt i koldt Vand giver det, nylig tilberedet, aldeles ingen Farveforandring ved Tilkomst af Jernchlorid; men opvarmes derpaa Blandingen bliver den snart livlig blodrød. I et Forsøg hvorved det blev destilleret med 20 til 50 D. Vand indtil omtrent $\frac{1}{3}$ af Vædsken var overdreven, beholdt jeg et Destillat, som kun i meget ringe Mængde forraadte Svovelbrint, men under den vandige Vædske befandt sig Draaber af Svovelkulfstof. Residuet bestod i et fast Legeme og en Vædske, hvoraf den sidste nu var livlig sur og indeholdt Svovelcyanbrint; opvarmet med Kalilud gav den noget Ammoniak, af Svovelbrint indeholdt den kun ubetydeligt; det faste havde Udseendet af Svovel.

Dannelsen af Svovelcyanbrint ved Behandling af det tvesvovelbrintede Svovelcyan med Vand indtræder endog under Vandets Kogepunct.

Af vandfrie Alcohol opløses det tvesvovelbrintede Svovelcyan ved almindelig Temperatur uforandret; thi naar til en Blanding af en nylig frembragt Opløsning sættes Vand, faaer man en stærkt plumret Vædske, som med svovelsyret Jernoxid ikke giver den røde Farve. Men opvarmer man Opløsningen til Kogning og derpaa hensætter den, saa udkrystalliserer Svovel og nu reagerer Vædsken livligt for Svovelcyanbrint.

Æther opløser endnu rigeligere det tvesvovelbrintede Svovelcyan, og ved Fordampning udkrystalliserer det deraf som temmelig store Skæl. Opløsningen farver deri bragt Lakmospapir efter Fordampningen livlig rødt.

Endnu rigeligere opløses det af Acetone, og Opløsningen forholder sig med Lakmuspapir som den ætheriske Opløsning: ogsaa giver den Stoffet ved Fordampning krystalliseret og det i endnu større Skæl;

men ved **Henstand** af **Opløsningen** destrueres noget af det opløste, saa at med svovelsyret **Jeroxidsalt** faaes **Reaction** for **Svoveleyanbrint**.

Af en vandig **Kaliopløsning** optages det tvesvoelbrintede **Svoveleyan** ved **Opvarmning** til en bruunguul **Vædske**, der forholder sig som en **Blanding** af **Svoveleyankalium** og **Svovelkalium**. Ved **Rogning** af denne **Vædske** fremtræder lidt **Ammoniak**.

Svovelsyre, eller **Saltsyre** virke ikke af **Betydenhed** paa det tvesvoelbrintede **Svoveleyan**.

Underkastet ved **Oliebad** en stigende **Varme** i en **Retort**, forbunden med **Forlag** og **Ledningsrør**, begynder det at vise **Destruction** naar **Badet** har naaet **125°**. Derved overgaaer **Svovelkulstof** under **Udvikling** af höist ubetydeligt **Svovelbrint**. **Udviklingen** af **Svovelkulstof** vedbliver indtil **Temperaturen** har naaet omtrent **180°**, hvormed tillige er fremkommet lidt af et guulhvidt **Sublimat**. **Residuet** er da en sammensmeltet **Masse**, hvoraf noget er bruunguult, andet lyseguult. **Anvendes** nu aaben og stærkere **Ild**, saa fremtræder i stor **Mængde** **Svovelbrint-Ammonium**, i **Halsen** faaes i stor **Mængde** et **Sublimat**, hvoraf lidt er **Svovel**, **Resten** **Svovelkulstof-Ammonium**. Under denne sidste **Ophedning** udskiller sig en graasort **Masse**, som modstaaer en temmelig stærk **Hede**, og selv efter svag **Glödning** af **Retorten** tilbagebliver lidt deraf. Af **Qvælstofluft** kunde jeg ei iagttage nogen **Udvikling**.

Bringer man det tvesvoelbrintede **Svoveleyan** i en **Spiritus-Lue**, saa bortbrænder **Svovel** med en hlaa **Lue** under **Udskilling** af et brunnsort **Legeme**, der först ved stærkere **Hede** forsvinder.

Spörges nu ved hvilken **Virkning** mellem **Ammonium-Sulfocyanhydratet** og **Chloret** det tvesvoelbrintede **Svoveleyan** opstaaer, saa finde vi **Forklaring** heraf ved at tage **Hensyn** til **Beskaffenheden** af **Vædsken**, hvoraf det udfældes ved **Chlorvandet**. I denne opstaaer nemlig samtidigt **Svoveleyan-Ammonium** og **Chlorammonium**, saa at fölgelig höist sandsynligt

Virkningen bestaaer deri, at 2 Atomer Ammonium-Sulfocyanhydrat = $C^4 N^8 S^6 H^{20}$ give med 2 Cl.: a) $N^2 H^8. Cl^2$, b) $N^2 H^8. C^2 N^2 S^2$ og c) $C^2 N^2 S^2 + H^4 S^2$.

Herved bör imidlertid mærkes, at Vædsken efter Tilsætning af Chlor reagerer suurt, men sandsynligen har dette sin Grund deri, at en Deel af det dannede tvesvovelfrintede Svoveleyan tilbageholdes opløst ved de andre Stoffer i Vædsken.

Dannes det ved et Jernoxidsalt med Tilsætning af en frie Syre, saa er, forstaaer sig, kun Forskjellen den, at 1 Atom Ilt bevirker Dannelse af Ammoniumoxid, som forener sig med Syren.

Med maadelig stærk Salt- eller Svovelsyre giver en maadelig stærk Opløsning af Ammonium-Sulfocyanhydratet (som jeg alt tidligere i det ovenfor anførte Arbeide har viist) et olieagtigt, tungt Legeme, som er $C^2 N^2 S^2 H^2 + H^2 S$, eller svovelfrintet Svoveleyanbrint. Fra dette Stof differerer altsaa det her omhandlede hvide Legeme i Henseende til Sammensætnings-Forholdet ved at indeholde 1 Atom Svovel mere, og i Henseende til Sammensætningsmaaden derved, at det ene Led i det faste hvide Legeme er Svoveleyan og ikke, som i det olieagtige, Svoveleyanbrint.

Det er desuden forskjelligt ikke blot ved Egenskaber, men ogsaa ved Sammensætning fra alle øvrige, mig bekendte, vel bestemte Foreninger af Kulstof, Brint, Qvælstof og Svovel.

Disse ere nemlig, foruden den længst bekendte Svovelflaesyre, der imidlertid, som bekendt, ikke kjendes i frie og selvstændig Tilstand, følgende:

1) Den af *Wöhler* opdagede, for kort siden af *Wolkresensky* og endnu senere af *Völckel**) nærmere undersøgte Sammensætning, som har faaet Navn af *Oversvovelflaesyre*, hvilken opstaaer ved en Destruction af Svovelflaesyre, frigjort af opløst Svoveleyankalium ved Saltsyre,

*) Ann. d. Chemie u. Pharmacie v. Wöhler u. Liebig. B. 43. p. 87.

Vid. Sel. naturvid. og mathem. Aft. X Deel.

og hvis Sammensætning er $C^2 N^2 H^2 S^3$, saa at det følger indeholder 1 Atom Svovel mere end Svovelblaasyren, og muligen er enkelt svovelbrintet Svovecyan = $C^2 N^2 S^2 + H^2 S$. Det faaes som et guult krystallinsk, pulverformigt Legeme, ogsaa i anden Henseende forskjelligt fra det ovenfor beskrevne.

2) Det røde Svovelbrintecyan, ligeledes opdaget af *Wöhler* ved Sammenledning af Cyanluft og Svovelbrintluft i Alcohol, og som efter *Völckel* er $C^2 N^2 + 2 H^2 S$.

3) Det gule Svovelbrintecyan, opdaget af *Gay-Lussac* ved ligefrem Sammenledning af 2 Maal Cyanluft og 3 Maal Svovelbrint og som, efter *Völckels* Forsög, ogsaa dannes naar Luftarterne sammenledes i Alcohol i et saadant Forhold, at der stedse tilføres Cyanluft i Overskud. Sammensætningen af dette, bestemt efter det Mængdeforhold af Cyanluft og Svovelbrint, hvorved det ligefrem dannes, er $C^4 N^4 + H^6 S^3$.

Det af *Liebig* opdagede gule Legeme, som erholdes naar Chlor ledes i oplöst Svovecyankalium, og som han antog for det isolerede Svovecyan, hörer ikke herhen, saasom det ifølge *Parnells* og *Völckels* Forsög, foruden Kulstof, Qvælstof, Svovel og Brint ogsaa indeholder Ilt.
