

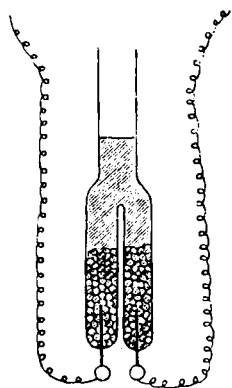
401. Otto Ruff: Ueber die Existenz des Ammoniums.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Annahme von der Existenzmöglichkeit des Ammoniums NH_4 beruht zur Zt. einerseits auf reiner Abstraction, veranlasst durch die Analogie seiner Salze mit denjenigen der Alkalimetalle, andererseits auf der Existenz eines Amalgams. Bezüglich des Letzteren haben Le Blanc¹⁾, Pocklington²⁾ und Coehn³⁾ mit grosser Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, dass bei Behandlung von Natriumamalgam mit Salmiaklösung oder bei Elektrolyse von Salmiaklösung mit Quecksilber als Kathode primär wirklich Ammoniumamalgam entsteht, dass dasselbe aber schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt. Ob das Ammonium in freiem Zustande — den Alkalimetallen analog — existiren kann, war die Frage, welche ich durch die nachstehend beschriebenen Versuche ihrer Lösung näher zu bringen trachtete. Trotzdem dieselben nicht zum Ziele führten, sind sie doch geeignet, der Existenzmöglichkeit des Ammoniums erheblich engere Grenzen vorauszusagen als dies bisher der Fall war, und bilden deshalb Gegenstand dieser Mittheilung.

Der erste Versuch diente zur Ermittlung der Arbeitsbedingungen für die folgenden. Füllt man beistehend abgebildeten Apparat mit Jodkalium in groben Krystallen, kühlt ihn mit Alkohol und flüssiger Luft und condensirt dann bei -70° auf denselben gut getrocknetes Ammoniak, so bildet sich in dem unteren Theile der Schenkel eine gesättigte Ammoniak-Jodkaliumlösung, während in dem oberen Theile eine verdünntere Lösung stehen bleibt. In die Schenkel sind unten Platindrähte eingeschmolzen. Schickt man nun durch den Apparat einen elektrischen Strom von 110 Volt (der innere Widerstand des Elements ist sehr erheblich) und 0.4—0.7 Amp., so scheiden sich am negativen Pol in der mit Jodkalium gesättigten Lösung kupferfarbene, metallisch aussehende, aber sehr dünnflüssige Tröpfchen ab, welche — specifisch leichter als die umgebende Flüssigkeit — nach oben zu steigen versuchen, daran aber durch die Jodkaliumkrystalle verhindert werden.



¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 467.

²⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 5, 139.

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 25, 425.

Durch leichtes Klopfen kann man sie veranlassen, nach oben zu steigen. Sobald sie nun aus der gesättigten Jodkaliumlösung heraus in die verdünntere gelangen, lösen sie sich in dem Ammoniak mit der intensiv blauen Farbe auf, welche den von Weyl¹⁾ entdeckten Metallammoniumlösungen eigen ist. Da aber das in der Lösung vorhandene und zwar durch die Elektrolyse am positiven Pol gebildete Jodammonium sich mit dem Kaliumammonium rasch umsetzt, wohl nach der Gleichung:



so verschwindet die Farbe rasch wieder, und es entwickelt sich dort, wo sie gewesen war, etwas Wasserstoff. Es hat sich also am negativen Pol Kalium gebildet. Am positiven Pol entsteht gleichzeitig Jod, welches sich in dicker Kruste absetzt. (Das Kaliumammonium liess sich durch vorsichtiges Verdunsten des Ammoniaks auch in Substanz erhalten.)

Ist nun das Ammonium wirklich ein Analogon zu den Alkalimetallen und in mit Ammoniumjodid gesättigtem Ammoniak unlöslich und bei ca. -95° (Erstarrungspunkt einer solchen Lösung) beständig, so müsste es sich auf diese Weise gleichfalls in Substanz isoliren lassen oder mindestens durch eine Blaufärbung der Lösung bemerkbar machen. Dem ist aber nicht so. Führt man den Versuch in derselben Weise aus, wie ich oben beschrieben habe, nur mit der Aenderung, dass man das zuerst condensirte Ammoniak mit Ammoniumjodid sättigt, so beobachtet man am positiven Pol die Abscheidung des Jods, am negativen aber entwickelt sich selbst bei -95° continuirlich Wasserstoff, und es tritt keine Spur einer Färbung oder Abscheidung irgend welcher Substanz auf. Das Ammonium zerfällt also in Ammoniak und Wasserstoff.

Dass hier wirklich Wasserstoff vorliegt, wurde so nachgewiesen, dass das entwickelte Gas durch ein in flüssiger Luft befindliches U-Rohr geleitet, dadurch von Ammoniak völlig befreit und dann über Quecksilber aufgefangen wurde. Etwas Salzsäure, welche zu dem Gas gebracht wurde, veranlasste keine Volumverminderung: das Gas war also frei von Ammonium und Ammoniak: dagegen ermittelte ich durch Verbrennung mit Luft 95 pCt. Wasserstoff, der Rest war wohl Stickstoff. Entwickelt wurden pro Amp.-Minute ca. 7 ccm Gas²⁾.

Wenn das Ammonium bei gewöhnlichem Druck überhaupt existenzfähig ist, so ist dies nach diesen Versuchen nur bei Temperaturen unter -95° möglich. Vielleicht liess sich nun seine Existenz

¹⁾ Ann. d. Chem. 121, 601; s. a. Moissan, Compt. rend. 127, 685.

²⁾ Diese Angaben gelten nur für Temperaturen von ca. -70 bis 90° , da bei höheren Temperaturen eine Abscheidung von Jod nicht eintritt, sondern sich an Stelle dessen an der Anode Stickstoff entwickelt.

dadurch erzwingen, dass man gleichzeitig den Druck des sich entwickelnden Wasserstoffes soweit steigerte, bis die Dissociation des Ammoniums in Ammoniak und Wasserstoff nicht mehr möglich ist; denn dass solche Möglichkeit vorhanden ist, scheinen die Versuche von Cailletet¹⁾ und von Pfaff²⁾ zu beweisen, welche gezeigt haben, dass schon durch einen Druck von 80 Atmosphären die Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure und durch einen solchen von 60 Atm. die Kohlensäureentwicklung aus Kalkspath und verdünnter Salpetersäure aufgehalten wird.

Um diese Gedanken zu realisiren, benutzte ich wieder eine wie oben beschriebene Zelle, welche jedoch, nachdem sie gefüllt war, zugeschmolzen wurde. Als Kältemischung diente flüssige Luft und Alkohol, welche sich in dem Innern von drei in einander gesteckten und durch Eiderdaunen von einander isolirten Bechergläsern befand. Die Temperatur wurde vermittels eines Toluolthermometers gemessen und durch Einstecken eines mit flüssiger Luft gefüllten Reagensglases constant erhalten. Der Druck liess sich aus der verbrauchten Strommenge annähernd berechnen, unter der Voraussetzung, dass alles entwickelte Gas Wasserstoff war. Der Beobachter befand sich gut geschützt hinter einer dicken Glasscheibe. Das Nachgiessen der Luft geschah vermittels einer langen Glasröhre und das Herausziehen der Zelle vermittels eines langen Halters.

Die Versuche wurden stets so lange fortgesetzt, bis die Zellen sprangen oder bis der Vorrath an flüssiger Luft erschöpft war; doch brachten die Explosionen, dank der genannten Schutzvorrichtung, niemals die geringste Gefahr. Der Hauptstoss wurde stets durch die Daunen aufgehalten, sodass meist nur die drei Bechergläser zertrümmert wurden. Trotzdem es mir nun gelang, einen Versuch bei einer Stromstärke von 0.4 Amp.³⁾ fünf Stunden lang fortzusetzen und dadurch einen Druck von ca. 60 Atmosphären⁴⁾ zu erzeugen, änderte sich das Bild des Versuches in keiner Weise. An der Kathode war die Gasentwicklung dieselbe geblieben (die Grösse der Blasen war dem grösseren Drucke entsprechend natürlich geringer geworden) und eine Blaufärbung von etwa gebildetem Ammonium trat auch nicht ein. An der Anode hatte sich Jod in grossen Massen ausgeschieden, ohne dass eine Vermischung der in beiden Schenkeln befindlichen Lösung eingetreten wäre.

¹⁾ Cailletet, Naturforscher 5, 4.

²⁾ Pfaff, Neues Jahrbuch für Mineralogie 1871.

³⁾ Da der innere Widerstand der Zelle mit zunehmendem Druck erheblich zunimmt, so ist es nöthig, mit Hilfe eines Widerstandes die Stromstärke andauernd zu reguliren.

⁴⁾ Der freie Raum der Zelle fasste 13 ccm.

Da eine Zersetzung des eventl. gebildeten Ammoniums durch Ammoniak, sein Dissociationsproduct, kaum wahrscheinlich ist und auch ohne Analogie dastände, und da eine solche nur durch eventl. vorhandene Spuren Wasser, welches sich aber kaum völlig ausschliessen lässt und mit der Zeit auch, infolge der Elektrolyse als $H_2 + O_2$ verschwinden müsste, bewirkt werden könnte, so scheint mir durch die Versuche erwiesen, dass das Ammonium für seine Existenz noch tieferer Temperaturen und höherer Drucke bedarf, als sie hier zur Anwendung kamen. Freilich lässt sich dann in flüssigem Ammoniak nicht mehr arbeiten und ein Lösungsmittel für ein Ammoniumsalz, welches die Benützung noch tieferer Temperaturen gestattete, kennt man zur Zeit nicht.

(Es sei hier noch bemerkt, dass auch bei Verwendung von Quecksilber als Kathode in flüssigem Ammoniak nach Unterbrechung des Stromes keinerlei Andeutung für etwa sich lösendes Ammonium zu beobachten war.)

Will man das Ammonium nach diesen Versuchen nicht als rein abstracten Begriff gebrauchen, so scheint es mir angebracht, der Auffassung, als sei es ein wirkliches Analogon der Alkalimetalle, d. h. NH_4 , entgegenzutreten und es vielmehr den leicht dissociirenden Alkaliammoniumverbindungen $K.NH_3$, $Na.NH_3$, $Li.NH_3$ als Wasserstoffammonium $H.NH_3$ an die Seite zu stellen. Durch diese Beziehung zum Wasserstoff wird die Nichtexistenzfähigkeit des Ammoniums bei höheren Temperaturen leicht erklärlich und sein Existenzgebiet wäre nicht allzuweit von dem kritischen Punkt des Wasserstoffs zu suchen; die Eigenschaften des Ammoniumamalgams lassen sich mit dieser nur etwas modificirten Auffassung ebenso gut wie mit der früheren un schwer in Einklang bringen.

Natürlich bleibt das eine wie das andere reine Hypothese, doch verträgt sich die letztere Annahme entschieden besser mit der an allen Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs beobachteten Thatsache, dass 2 Valenzen dieses Stickstoffatoms einen durchaus verschiedenen Charakter besitzen gegenüber den drei übrigen.