

**402. George Mc Phail Smith: Über Ammoniumamalgam.**

(Eingegangen am 13. Mai 1907.)

Das Ammoniumamalgam ist, seitdem es im Jahre 1808 von Seebeck<sup>1)</sup> in Jena entdeckt wurde, Gegenstand vielfacher Untersuchungen<sup>2)</sup> geworden, und zwar gibt es noch zurzeit über seine Konstitution nicht weniger als drei verschiedene Ansichten. Le Blanc<sup>3)</sup>, welcher das elektromotorische Verhalten des Amalgams studiert hat, verteidigt die alte Berzeliussche Ansicht, nach welcher die Substanz als eine Verbindung des Quecksilbers mit dem metallischen Radikal ( $\text{NH}_4$ ) aufzufassen ist. Vor einiger Zeit aber hat Moissan<sup>4)</sup>, von der Beobachtung ausgehend, daß Natriumhydrid enthaltendes Natriumamalgam unter Volumzunahme mit wäßrigem Ammoniak reagiert, während Natriumamalgam allein bei konstantem Volumen mit derselben Flüssigkeit fortwährend Wasserstoff entwickelt, den Schluß gezogen, daß die Substanz gar kein  $\text{NH}_4$  enthält, sondern daß es vielmehr eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverbindung darstellt. Endlich betrachten in allerneuester Zeit Rich und Travers<sup>5)</sup>, infolge kryoskopischer Messungen, das Amalgam einfach als freies, in Quecksilber gelöstes »Ammonium« von der Formel  $\text{NH}_4$ .

Durch die Ergebnisse vorliegender Arbeit wird die Le Blancsche Ansicht vollständig bestätigt. Außerdem wird auch noch gezeigt, daß sowohl die Auffassung von Moissan, wie auch diejenige von Rich und Travers zu verwerfen sind.

Moissans Versuch wurde in modifizierter Form sowohl mit Natriumamalgam, wie auch mit Amalgamen von Kalium, Lithium, Barium, Strontium und Calcium wiederholt. Die Amalgame wurden unter Anwendung einer Quecksilberkathode elektrolytisch aus wäßrigen Lösungen der betreffenden Metallsalze dargestellt. Sie enthielten ungefähr 0.5% K, resp. 0.5% Na, 0.04% Li, 0.35% Ba, 1% Sr und 0.03% Ca. Von den Amalgamen wurde je 1 ccm in Ragensröhrchen mit 5 ccm gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung übergossen und die Mischungen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einer Stunde hatte das Volumen des Kaliumamalgams 9 ccm erreicht; da

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. **66**, 191 [1808].

<sup>2)</sup> Davy, Phil. Trans. **1808**, 353; Weatherill, Sillimans Amer. Chem. Journ. [2] **40**, 160 [1864]; Landolt, Ann. d. Chem. (Suppl.) **6**, 346 [1868]; Coehn, Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 430 [1900]; derselbe, Ztschr. für physikal. Chem. **38**, 609 [1901] usw.

<sup>3)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **5**, 467 [1890].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 714 [1902].

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. (London) **89**, 872 [1906].

blieb es längere Zeit stehen. Das Natriumamalgam blähte sich plötzlich in weniger als 1 Minute zu etwa 20 ccm auf. Das Lithiumamalgam dehnte sich allmählich aus, bis sein Volumen ca. 3 ccm erreicht hatte; dies Volumen wurde nur deswegen nicht überschritten, weil sich vom Amalgam die sehr großen Gasblasen sehr rasch lösten. Die Barium- resp. Calciumamalgame dehnten sich langsam zu Volumenmaxima von 2.5 ccm in  $1\frac{1}{2}$  Stdn., resp. 2 ccm in  $1\frac{1}{4}$  Stdn. aus. Das Strontiumamalgam aber blähte sich rasch zu 10 ccm in 5 Minuten auf. Dann ging es wieder verhältnismäßig schnell zusammen.

Nachdem also festgestellt war, daß mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung sämtliche Amalgame imstande sind, Ammoniumamalgam (durch sein charakteristisches Aufblähen nachweisbar) zu geben, wurden nun die Versuche mit wäßrigem Ammoniak, das bekanntlich eine sehr niedrige ( $\text{NH}_4^+$ )-Konzentration besitzt, wiederholt. Die Amalgame wurden wiederum in Reagensröhrchen in Portionen von je 1 ccm mit 5 ccm Ammoniakwasser (spez. Gewicht 0.90) übergossen und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Um eine durch Absorption saurer Dämpfe verursachte  $\text{NH}_4$ -Salzbildung zu vermeiden, stöpselte man die Röhrchen lose und umgab sie außerdem noch mit größeren, umgekehrten Reagensröhrchen. Ohne diese Maßnahme fing das Natriumamalgam an, sich nach einigen Stunden auszudehnen. In der wäßrigen Ammoniaklösung blähte sich das Kaliumamalgam allmählich auf, bis es nach 24 Stunden ein Volumen von 4 ccm erreicht hatte; hier blieb das Volumen mehrere Tage konstant. Wasserstoff wurde fortwährend entwickelt, viel langsamer aber, als es mit Natriumamalgam der Fall war. Das Natriumamalgam entwickelte bei konstantem Volumen fortwährend Wasserstoff und zwar mit einer Geschwindigkeit angenähert derjenigen, welche das Amalgam mit reinem Wasser ergab. Das Lithiumamalgam erreichte ein Volumen von 3.5 ccm in 15 Minuten, dann ging es wieder sehr langsam zusammen. Die Barium-, resp. Calcium- und Strontiumamalgame dehnten sich langsam zu Maxima von 1.2 ccm in 25 Minuten, resp. 1.3 ccm in 1 Stunde und 1.4 ccm in  $3\frac{1}{2}$  Stunden aus.

Obgleich sich das Natriumamalgam mit wäßrigem Ammoniak nicht aufblähte, taten es doch die anderen Amalgame, und selbst das Natriumamalgam blähte sich mit  $\text{NH}_4$ -Salzlösungen stark auf. Zudem konnte auch gezeigt werden, daß bei niedrigerer Temperatur  $\text{NH}_4^+$  des in der Lösung in geringer Konzentration vorhandenen Ammoniumhydroxyds imstande ist, auch das Natrium aus seinem Amalgam zu verdrängen. Von zwei Reagensröhrchen, je 1 ccm Natriumamalgam und 5 ccm Ammoniak enthaltend, wurde das eine bei Zimmertempe-

ratur stehen gelassen, während das zweite etwa 1 Stunde in einer Kältemischung (bei  $-3^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$ ) aufbewahrt wurde. Das in dem ersten Röhrchen enthaltene Amalgam entwickelte wie vorher bei konstantem Volumen fortwährend Wasserstoff, während sich das in der Kältemischung stehende Amalgam allmählich ausdehnte, und zwar unter viel langsamerer Wasserstoffentwicklung. Wurde nun das Röhrchen auch der Kältemischung genommen und sich selbst überlassen, so zersetzte sich das schon gebildete Ammoniumamalgam schneller, und das Volumen wuchs, bis es in 1 Stunde 1.3—1.7 ccm erreicht hatte. Man ersieht also leicht, daß die in dieser Richtung von Moissan ausgeführten Versuche irrelevant sind; sie zeigen durchaus nicht, daß das Ammoniumamalgam eine  $\text{NH}_4$  nicht enthaltende ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverbindung ist.

Endlich wurde gesucht, einwandsfrei und ein für allemal zu beweisen, daß, entsprechend den Messungen von Le Blanc, das Ammoniumamalgam das alkalimetallanaloge, metallische  $\text{NH}_4$ -Radikal wirklich enthält. Die Versuche Coehns<sup>1)</sup> mit Ammoniumamalgam und Kupfer-, bzw. Cadmium- und Zinksalzlösungen würden in dieser Richtung völlig ausreichen, wenn nicht die Möglichkeit vorhanden wäre, daß das Zink usw. eigentlich durch von der Zersetzung des  $\text{NH}_4$ -Amalgams herrührenden nascierenden Wasserstoff und nicht direkt vom Ammoniumamalgam reduziert wurden. Coehn selber betrachtet diesen Einwand als beseitigt, doch hat er die Tatsache vernachlässigt, daß nach Le Blanc<sup>2)</sup> atomistischer Wasserstoff, namentlich bei Gegenwart von Quecksilber, imstande ist, Zink aus Zinkchloridlösung zu reduzieren. Le Blanc hat aber auch zu gleicher Zeit gezeigt, daß Barium, Kalium usw. in dieser Weise nicht reduziert werden. Wenn also gefunden wäre, daß Ammoniumamalgam Barium resp. Kalium in ihren Salzlösungen zu reduzieren imstande ist, so könnte dieser Ersatz nichts anderes sein, als ein Austausch zwischen dem  $\text{NH}_4$ -Radikal des Amalgams und Barium- resp. Kaliumionen der Salzlösung.

Es ist nun gefunden worden<sup>3)</sup>, daß in Form ihrer Amalgame die Alkali- sowie die Erdalkalimetalle gegenseitig ersetzbar sind; in dem Fall, daß das Ammoniumamalgam ein wahres Analogon des Kaliumamalgams ist, so sollte es auch dieses Charakteristikum besitzen. Das ist auch tatsächlich der Fall: Ammoniumamalgam wurde aus einer

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 430 [1900].

<sup>2)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **5**, 476 f. [1890].

<sup>3)</sup> Smith, Journ. Physical. Chem. **8**, 212 [1904]; **9**, 13 [1905]; Amer. Chem. Journ. **37**, 506 [1907].

Auflösung von 25 g reinem Ammoniumcarbonat in 50 ccm Wasser, mit 2 kg Quecksilber als Kathode, elektrolytisch bei  $-3^{\circ}$  bis  $0^{\circ}$  dargestellt. Die Anode stellte ein horizontaldisponiertes Platinblech dar. Die Elektrolyse wurde 5 Minuten lang, unter Anwendung eines Stromes von 7 Volt und 2.3—2.5 Amp. (äquivalent ca. 0.12 g  $\text{NH}_4^+$ ) und unter zeitweisigem Umrühren der Kathode, fortgesetzt. Nachher wurde das Amalgam einmal schnell durch Dekantation mit Eiswasser gewaschen, und dann wurde es durch eine Serie von fünf Bechergläsern, je 100 ccm Eiswasser und zerstoßenes Eis enthaltend, rasch gegossen; das Waschwasser wurde jedesmal dekantiert. Das Amalgam wurde nun sogleich, in Portionen von ca. 500 g, in vier auf  $-1^{\circ}$  vorher abgekühlte Lösungen gegossen. Diese waren 1. 50 ccm gesättigter KCl-Lösung; 2. eine Auflösung von 25 g KOH in 50 ccm Wasser; 3. 50 ccm gesättigte  $\text{BaCl}_2$ -Lösung und 4. 50 ccm gesättigte  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung. Nachdem die Mischungen 30 resp. 45, 60 und 75 Minuten sich selbst überlassen worden waren, wurden die Amalgame wie oben angegeben mit Eiswasser gewaschen. Dann wurden sie mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Hierbei fand eine lebhaft Wasserstoffentwicklung statt. In den sauren Extrakten, die auch noch Ammonium enthielten, wurden Kalium resp. Barium bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

1.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6 = 0.0192 \text{ g}$  (äquivalent 0.0014 g  $\text{NH}_4$ );
2.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6 = 0.0445 \text{ »}$  (        »        0.0033 »        » );
3.  $\text{BaSO}_4 = 0.0348 \text{ »}$  (        »        0.0054 »        » );
4.  $\text{BaSO}_4 = 0.0090 \text{ »}$  (        »        0.0014 »        » ).

Die vorangehenden Versuche deuten klar auf die metallische Natur des  $\text{NH}_4$ -Radikals des Ammoniumamalgams hin; es verhält sich in dieser Hinsicht vollkommen analog dem Kalium des Kaliumamalgams. Es bleibt nur noch zu zeigen, daß kein Grund vorliegt, das Ammoniumamalgam als eine einfache Auflösung des freien  $\text{NH}_4$  in Quecksilber zu betrachten. Diesen Schluß glauben nämlich Rich und Travers<sup>1)</sup> auf Grund kryoskopischer Messungen mit Ammoniumamalgam ziehen zu dürfen. Vielmehr aber deutet alles darauf hin, daß das Amalgam wirklich eine in überschüssigem Quecksilber gelöste Verbindung des Radikals  $\text{NH}_4$  mit Quecksilber ist.

In kryoskopischen Messungen hängt nämlich die Schmelzpunktniedrigung von der in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Anzahl Molekeln der gelösten Substanzen ab; diese Anzahl würde praktisch dieselbe bleiben, ob sich in einer bestimmten, sehr großen Menge Quecksilber eine bestimmte, relativ sehr viel kleinere Menge  $\text{NH}_4$ , entweder in Form des freien  $\text{NH}_4$  oder in Form

<sup>1)</sup> loc. cit.

einer nur ein  $\text{NH}_4$ -Radikal im Molekül enthaltenden Verbindung auflöste. Daß das hier auch wirklich der Fall ist, ersieht man leicht aus folgender aus den Ergebnissen von Rich und Travers für  $\text{NH}_4\cdot\text{Hg}_{12}$  berechneten Tabelle:

$\text{g NH}_4$ in 100 g m	$\text{g NH}_4\text{Hg}_{12}$ in 100 g Hg $m_1$	Moleküle $\text{NH}_4$ in 100 Atomen Hg n	Moleküle $\text{NH}_4\text{Hg}_{12}$ in 100 Atomen Hg $n_1$ $t_1-t_2$		Mol.-Gew. $\text{NH}_4$ $\frac{425}{t_1-t_2}$	Mol.-Gew. $\text{NH}_4\text{Hg}_{12}$ $\frac{425 \cdot m_1}{t_1-t_2}$
0.084	12.653	0.9297	1.0463	2.20°	16.23	2444
0.057	8.253	0.6309	0.6826	6.21°	3.90	565
0.415	123.74	4.593	10.648	5.42°	32.54	9703
0.079	11.811	0.8744	0.9768	1.41°	23.81	3560
0.027	3.7443	0.2988	0.3097	0.61°	18.81	2609
0.0094	1.2738	0.1040	0.1054	0.22°	18.16	2461
0.0117	1.5904	0.1295	0.1315	0.27°	18.42	2503

Mit nur einer Ausnahme, wo die Lösung schon ziemlich konzentriert war, ist also n praktisch gleich  $n_1$ . Diese Tatsache ist Rich und Travers völlig entgangen; ihre Ergebnisse zeigen nur, daß dem Amalgam die allgemeine Formel  $\text{NH}_4\text{Hg}_m$  zukommt; die Größe von m kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, und es liegt kein Grund vor, zu schließen, daß  $m=0$  ist. Im Gegenteil. Das Mißlingen der Versuche von Moissan<sup>1)</sup> resp. Ruff<sup>2)</sup>, welche beide freies  $\text{NH}_4$  bei sehr niedrigen Temperaturen zu isolieren suchten, spricht stark gegen diese Auffassung. Überdies ist noch gezeigt worden<sup>3)</sup>, daß sich Kalium, Natrium und Lithium, resp. Barium, Strontium und Calcium in Quecksilber, auch in sehr verdünnten Lösungen, in Form von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{MeHg}_m$ , die nur ein Atom des amalgamierten Metalls im Molekül enthalten, auflösen. Ammoniumamalgam ist diesen Amalgamen analog, und man darf wohl den Schluß ziehen, daß das Ammoniumamalgam auch eine in Quecksilber gelöste Verbindung der Formel  $\text{MeHg}_m$  ist.

Die in Quecksilber gelöste Verbindung  $(\text{NH}_4)\text{Hg}_m$  ist aber sehr unbeständig; bei 0° zersetzt sie sich langsam, schneller bei Zimmer-

<sup>1)</sup> Compt. rend. **133**, 713, 715, 771 [1901]. Moissan arbeitete in Lösungen von verflüssigtem Ammoniak bei Temperaturen gegen  $-100^\circ$ . Es spielten sich u. a. folgende Reaktionen ab:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3\text{Li} = \text{LiCl} + \text{NH}_3 + (\text{NH}_3 + \text{H})$ ;  $2 \text{NH}_3\text{Li} + \text{H}_2\text{S} = \text{Li}_2\text{S} + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2$ .

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2604 [1901]; Ruff arbeitete bei  $-95^\circ$  und bei Drucken von etwa 60 Atm.

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. **36**, 124 [1906]; **37**, 506 [1907].

temperatur, in Wasserstoff, Ammoniak und Quecksilber. Die Gase werden von der Masse zurückgehalten und verursachen das charakteristische Aufblähen, das aber nicht eine Eigenschaft der ursprünglichen Verbindung, sondern nur ein zufälliges Phänomen seiner Zersetzung ist.

#### A n h a n g.

Dank der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. P. Jacobson bin ich auf eine in allerletzter Zeit veröffentlichte Mitteilung von Moissan<sup>1)</sup> aufmerksam geworden. Moissan elektrolysierte nämlich, bei  $-30^{\circ}$ , unter Anwendung von Platinelektroden, eine Auflösung von 3 g  $\text{NH}_4\text{J}$  und 0.5 g  $\text{HgJ}_2$  in 20 g Wasser. Bei einer Spannung von 110 Volt und bei 2.5 Amp. Stromstärke schied sich an der Kathode ein blauer Körper aus, der sich sofort zersetzte, sobald man den Strom unterbrach, unter Wasserstoffentwicklung und Freiwerden einer grauen Quecksilberwolke. Tauchte man aber den zersetzlichen blauen Körper in Quecksilber, ohne den Strom zu unterbrechen, so löste er sich unter Aufblähen auf, und die so erhaltene Lösung zeigte sämtliche Eigenschaften des gewöhnlichen Ammoniumamalgams.

Unter Anwendung einer Kathode aus Platindraht, die eben nur in die Lösung eintauchte, und mit einem Strom von 6 Volt und 0.3 Amp. ist der Versuch bei Zimmertemperatur vom Verfasser wiederholt worden. Unter diesen Bedingungen scheidet sich beim Stromdurchgang nach kurzer Zeit an der Kathode ein bläulichgrauer, poröser Körper aus, der sich unter schneller Wasserstoffentwicklung plötzlich zusammenzieht, sobald man den Strom unterbricht. Läßt man aber den Strom einige Minuten durchgehen, so zieht sich zwar der Körper bei Stromunterbrechung plötzlich zusammen, doch enthält das zurückbleibende Quecksilber noch Ammonium, wie aus der fortwährenden, langsamen Wasserstoffentwicklung leicht zu erkennen ist. Wendet man, anstatt obiger Lösung, eine solche von 3.4 g  $\text{KJ}$  und 0.3 g  $\text{HgJ}_2$  in 20 ccm Wasser an, so entwickelt sich zunächst an der Kathode lebhaft Wasserstoff; nach einiger Zeit aber nimmt die Gasentwicklung ab, unter Ausscheidung von Krystallnadelchen des Kaliumamalgams an der Kathode. Der Vorgang ist also folgender: Beim Stromdurchgang scheidet sich an der Anode Jod, an der Kathode Kalium resp. Ammonium ab. Als sekundäre Reaktion zersetzt das frei werdende Alkalimetall das um die Kathode vorhandene Wasser, resp. das Salz  $\text{Me}_2\text{HgJ}_4$ , unter Wasserstoffentwicklung resp. Ausschei-

<sup>1)</sup> Compt. rend. **144**, 790 [1907].

dung von Quecksilber. Sobald genügend Quecksilber vorhanden ist, besteht die Kathode aus diesem, und Amalgambildung findet statt.

Diese Ergebnisse sind in vollem Einklang mit den Ergebnissen und Schlüssen der vorangehenden Abhandlung.

Urbana, Illinois, Mai 1907.

#### 403. Rudolf Schenck und W. Rassbach: Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten. II.

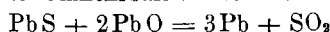
[Mitteilung a. d. Physikal.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

In dem letzten Heft der »Metallurgie« findet sich eine kleine Untersuchung von Doeltz und Mostowitsch<sup>1)</sup> über den Schmelzpunkt des Bleioxyds. Nach ihren Versuchen schmilzt die reine Bleiglätte bei 906°. Diese Feststellung veranlaßt uns, die Deutung, welche wir einigen unserer Ergebnisse bei der Untersuchung über die Bleiröstreaktion gegeben haben<sup>2)</sup>, zu modifizieren und unsere Angaben in einigen Punkten zu ergänzen.

Es handelt sich um das System  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{SO}_2$ . Erhitzt man ein Gemisch von Bleisulfid mit Bleioxyd und etwas Metall auf Temperaturen zwischen 700° und 850°, so bekommt man eine Entwicklung von Schwefeldioxyd, welche Halt macht, wenn ein bestimmter, von der Temperatur abhängiger Druck dieses Gases erreicht ist. Stellt man die Abhängigkeit dieser Drucke von der Temperatur graphisch dar, so erhält man eine Kurve, welche das Feld IIb (vergl. Fig. 2 genannter Abhandlung) rechts begrenzt. Versucht man, diese Kurve von der anderen Seite her zu erreichen, indem man Schwefeldioxyd unter einem kleinen Überdruck auf die festen Produkte bei den gleichen Temperaturen einwirken läßt, so findet zwar kräftige Absorption des Gases statt, aber die Reaktion macht bei einem Druck Halt, welcher höher liegt als der bei der Reaktion im umgekehrten Sinn erhaltene. Stellt man auch diese Tensionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar, so erhält man eine zweite Kurve, welche das Feld IIb auf der linken Seite begrenzt.

Diese beschränkte Umkehrbarkeit der Reaktion



hatten wir darauf zurückgeführt, daß unter den Versuchsbedingungen die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das metallische Blei nicht:

<sup>1)</sup> Metallurgie 4, 289 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 2185 [1907].