

## 443. Alfred Coehn:

**Bemerkung zu der Arbeit von George McPhail Smith:  
Über Ammoniumamalgam <sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 1. Juli 1907.)

Die metallische Natur des  $\text{NH}_4$  im Ammoniumamalgam konnte nach den Potentialmessungen von Le Blanc<sup>1)</sup> und den Messungen der Zersetzungsspannung von Coehn und Dannenberg<sup>2)</sup> als erwiesen gelten. Als einziger Einwand durfte das Mißlingen eines von Landolt<sup>3)</sup> angestellten Versuches angesehen werden, dem die Reduktion anderer Metalle durch Ammoniumamalgam nicht gelungen war. Ich konnte in einer weiteren Arbeit<sup>4)</sup> zeigen, daß, wenn man nur die Zersetzbarkeit des Ammoniumamalgams durch Erniedrigung der Temperatur ausreichend herabdrückte, die vollkommene Analogie des Ammoniumamalgams zu den Alkalimetall-Amalgamen auch in dieser Beziehung hervortrat. Der Einwand, daß die Reduktion dabei durch den am Quecksilber sich entwickelnden Wasserstoff erfolgte, war eigentlich von vornherein ausgeschlossen. Denn bringt man, wie das Landolt tat, Ammoniumamalgam bei Zimmertemperatur in Kupfersulfatlösung, so entwickelt sich sehr stark Wasserstoff, Kupfer wird jedoch durch ihn nicht reduziert. Wohl aber geschieht dies bei Temperaturen in der Nähe von  $0^\circ$ . Das ist nur so zu erklären, daß bei höherer Temperatur der Zerfall  $\text{NH}_4 = \text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2$  erfolgt und daß dabei so wenig Reduktion von Kupfer zu erwarten ist, als wenn man  $\text{H}_2$  gegen Hg in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung leiten würde. Bei tieferer Temperatur dagegen ist die Geschwindigkeit dieses Zerfalls stark herabgesetzt und das Ammonium kann wie ein Alkalimetall reagieren,  $2\text{NH}_4 + \overset{++}{\text{Cu}} = \overset{+}{\text{Cu}} + 2\text{NH}_4$ .

Um aber jeglichem — auch nicht berechtigtem — Einwände in dieser Richtung zu begegnen, habe ich auch solche Metalle, die überhaupt nicht durch Wasserstoff aus einer Lösung reduziert werden können, durch Ammoniumamalgam reduziert, Cadmium und Zink.

Hrn. Smith hat das nicht genügt, und er unternimmt es »einwandsfrei und ein für allemal«, die metallische Natur des  $\text{NH}_4$  zu beweisen. Er schreibt: »Wenn also gefunden wäre, daß Ammoniumamalgam Barium resp. Kalium in ihren Salzlösungen zu reduzieren imstande ist, so könnte dieser Ersatz nichts anderes sein, als

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2941 [1907].<sup>2)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **38**, 609 [1901].<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. (Suppl.) **6**, 346 [1868].<sup>4)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 430 [1900].

ein Austausch zwischen dem  $\text{NH}_4$ -Radikal des Amalgams und Barium- resp. Kaliumionen der Salzlösung.«

Ich kann nach dem oben Gesagten nicht zugeben, daß erst dies der endgültige Beweis sein würde, und Hr. Smith hätte sich von diesem Gesichtspunkte aus den Versuch sparen können.

Aber auch von einem anderen Gesichtspunkte aus. Denn die Tatsache, »daß bei genügend tiefer Temperatur durch  $\text{NH}_4$ -Amalgam Ba-Amalgam sich erzeugen läßt«, habe ich bereits vor längerer Zeit<sup>1)</sup> in einer von Hrn. Smith wohl übersehenen Arbeit mitgeteilt. Ich führte diesen Versuch aus, um die Stellung des  $\text{NH}_4$  in der Spannungsreihe zu ermitteln. Über die gegenseitige Ausfällung der Amalgame hat dann später Hr. Kettembeil<sup>2)</sup> auf meine Veranlassung Näheres mitgeteilt.

Hr. Smith hätte also auch den »einwandfrei und ein für allemal« erbrachten Beweis in der Literatur finden können.

Über Folgerungen, die ich aus der metallischen Natur des  $\text{NH}_4$  gezogen habe, ist an anderer Stelle<sup>3)</sup> bereits berichtet worden, und ich hoffe, demnächst Weiteres über diese Folgerungen mitteilen zu können.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1907.

#### 444. A. Binet du Jassonneix: Über die Darstellung und die Eigenschaften der Manganboride $\text{MnB}$ und $\text{MnB}_2$ .

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Die jüngst erfolgte Publikation von Hrn. Wedekind über magnetochemische Untersuchungen<sup>4)</sup> behandelt einen Gegenstand, der der Hauptsache nach schon durch die Forschungen von Troost und Hautefeuille, sowie durch die meinigen bekannt war. Ich sehe mich daher genötigt, hier kurz einen Abriß meiner Arbeiten zu geben.

Im Jahre 1875 haben Troost und Hautefeuille ein Manganborid beschrieben, das der Zusammensetzung  $\text{MnB}_2$  entsprach, indem sie im Windofen Borsäure durch Mangancarbid reduzierten. Ich habe dieselbe Verbindung, sowie ein neues Borid,  $\text{MnB}$ , durch Reduktion von Manganoxyden mittels Bor im elektrischen Ofen erhalten. Ich

<sup>1)</sup> Ztschr. für Elektrochem. 8, 591 [1902].

<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. 38, 213 [1904].

<sup>3)</sup> Nachr. d. Ges. d. Wissensch., Göttingen 1906. Ztschr. für Elektrochem. 12, 509 [1906].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 40, 1259 [1907].