

IV. *Beobachtungen über die Veränderungen, welche die Metalle in ihren physischen Eigenschaften durch gemeinschaftliche Wirkung des Ammoniakgases und der Wärme erleiden; von Hrn. C. Despretz.*

(*Annal. de chim. et de phys.* T. XLII. p. 122.)

Die Veränderungen, welche die Metalle in der Rothglühhitze durch das Ammoniakgas erfahren, sind Gegenstand der Untersuchung mehrerer Chemiker und Physiker gewesen.

Um Humphry Davy's Meinung, daß das Ammoniak eine ähnliche Zusammensetzung wie die übrigen Alkalien haben möge, zu prüfen, leitete Berthollet, der Sohn, einen stark erhitzten Strom von Ammoniakgas über Eisen, und er sah dabei, daß dasselbe, ohne an Gewicht zuzunehmen, brüchig wurde.

Hr. Thénard bemerkte, daß mehrere Metalle, wie Eisen, Kupfer, Gold, Silber und Platin, das Ammoniak zersetzten, und zwar in verschiedenem Grade der Stärke, das Eisen weit stärker als das Kupfer, und dieses wiederum weit stärker als die drei übrigen Metalle. Da er überdies fand, daß das Stickgas und das Wasserstoffgas, welche bei dieser Zersetzung entbunden wurden, wie in dem Ammoniak, in dem Volumensverhältnisse 1:3 standen, und da er zwischen dem Gewichte des Eisens vor und nach der Behandlung mit Ammoniakgas keinen merklichen Unterschied wahrnehmen konnte, so schloß er, daß die Metalle ihre neuen physischen Eigenschaften in diesen Versuchen durch eine neue Anordnung ihrer Theilchen erhalten hätten.

Hr. Ampère glaubte, zu einer Zeit, als man noch keine Gewichtszunahme beobachtet hatte, daß sich an-

fänglich ein Azotür bilde, und daß sich dasselbe unmittelbar nach seiner Bildung wieder zersetze.

Um zu sehen, ob sich wirklich eine besondere Verbindung bildete, bestimmte ich die Dichtigkeit des Eisens und des Kupfers vor und nach dem Versuche, und hierbei fand ich, daß diese Metalle, ohne merklich an Gewicht zugenommen zu haben, beträchtlich an Dichte verloren hatten. So hatte sich die Dichte des Kupfers von 8,9 auf 5,5 vermindert.

In einer Notiz, die Hr. Savart seitdem über diesen Gegenstand bekannt gemacht hat \*), führt er an, daß hierbei das Kupfer um  $\frac{1}{300}$ , das Eisen aber nur um  $\frac{1}{600}$  an Gewicht zunehme, und er schreibt diese Gewichtszunahme einer Verbindung dieser Metalle mit dem Ammoniak oder mit einem der Bestandtheile desselben zu. Die Dichte nimmt, nach diesem Physiker, beim Kupfer in dem Verhältnisse 8,86:7,79, und beim Eisen in dem Verhältnisse 7,78:7,76 ab.

Bei meinen Versuchen habe ich angenommen, daß die von Hrn. Thénard gefundene Gewichtszunahme von  $\frac{1}{300}$  zu vernachlässigen sey, und ich glaube auch, daß selbst die Zahl  $\frac{1}{300}$ , welche Hr. Savart erhalten hat, noch nicht groß genug ist, um bei den Physikern und Chemikern den Verdacht zu entfernen, daß Luft, kohlen-saures Ammoniak oder die ölige Substanz, die dieses Alkali oft mit sich führt, die beobachteten Resultate hervorgebracht habe.

Um neue Data zu haben, nahm ich meine früheren Versuche wieder vor, und dabei erhielt ich immer eine beträchtliche Dichtigkeitsabnahme, obgleich zuweilen auch eine Gewichtszunahme von weniger als  $\frac{1}{300}$ , was zeigt, daß die Verbindung zwischen dem Metall und dem Ammoniak oder seinen Bestandtheilen immer statt findet.

Als ich das Eisen zu wiederholten Malen der Wirkung des Ammoniakgases aussetzte, sah ich, daß dasselbe sein

\*) Man sehe diese Ann. Bd. 89. S. 172.

Gewicht bis zu 11,5 Procent vermehren konnte. Folgendes sind die Resultate mehrerer Versuche:

5 <sup>un</sup>	,928	Eisen	wurden	zu	6,612,	oder	100	zu	111,538
9	,427	-	-	-	10,102	-	100	-	107,162
6	,587	-	-	-	7,095	-	100	-	107,728
29	,960	-	-	-	31,472	-	100	-	105,046
7	,955	-	-	-	8,553	-	100	-	107,517

Setzt man demnach das Eisenatom gleich 33,92 und das Stickstoffatom gleich 8,74, und nimmt man an, dafs das bei diesen Versuchen Absorbirte Stickstoff sey, so wird das Product ein Sub-Azotür seyn.

Die Gewichtszunahme, welche sich bei meinen Versuchen gezeigt hat, ist im Vergleich zu der von andern Chemikern gefundenen zu beträchtlich, als dafs man nicht geneigt seyn sollte, einen Theil derselben auf Rechnung einer Oxydation, sey es nun durch Luft, durch Wasser oder durch die Kohlensäure, zuzuschreiben. Es wird daher nicht unnütz seyn, einiges Detail über die Art der Anstellung dieser Versuche anzugeben.

Die Wirkung der Luft verhinderte ich dadurch, dafs ich das Ammoniakgas sowohl vorher, ehe ich die das Metall- enthaltende Porcellanröhre erwärmte, eine lange Zeit durch dieselbe leitete, als auch nachher bis zu ihrem gänzlichen Erkalten. Das Wasser vermied ich, indem ich das Gas erst durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr von dem Durchmesser eines Zolls und der Länge eines Meters gehen liefs, und endlich entfernte ich die Kohlensäure durch Waschen des Ammoniakgases mit kautischem Kali. Zwar läfst, nach Hrn. Gay-Lussac, das Chlorcalcium dem Gase eine geringe Menge Wasserdampf, aber eine so geringe, dafs sie, vermöge der Anwesenheit der grofsen, aus der Zersetzung des Ammoniaks entstandenen Menge von Wasserstoffgas, während der ganzen, gewöhnlich 6, 7 und selbst 8 Stunden langen, Dauer des Versuchs nicht den mindesten Einflufs ausüben konnte

Ueberdies ist es sehr leicht zu sehen, ob das Eisen eine schwache Oxydation erfahren habe; denn dann ist es auf der Oberfläche bläulich. Jedesmal, wenn die Oberfläche des Metalls die geringste Färbung zeigte, wurde das Product wieder in die Porcellanröhre gebracht und von Neuem der Wirkung des Ammoniakgases unterworfen; nur diejenigen Versuche betrachtete ich als gut, in denen das Eisen die Weiße des unpolirten Platins besaß.

Das so mit Ammoniakgas behandelte Eisen ist weiß, brüchig und selbst zerreiblich, auch leichter, und an der Luft und im Wasser weniger veränderlich als das gewöhnliche Eisen. Es hat seine Leichtlöslichkeit in Säure und seine Fähigkeit für Magnetismus behalten. Seine Dichte ist manchmal bis auf 5 vermindert.

Was ist die Ursache der Veränderungen, welche die Metalle in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen, wenn sie bei Rothglühhitze der Wirkung des Ammoniakgases ausgesetzt werden? Es ist nothwendigerweise die Vereinigung des Metalls mit einem der Bestandtheile des Ammoniaks, entweder für die Dauer oder für den Augenblick. Ich sage: *für den Augenblick*, weil in der That bei Verbindung eines Metalls mit irgend einem Körper die Molecüle des ersteren verschoben, also die Eigenschaften dieses Metalls verändert werden, auf wie kurze Zeit die Verbindung auch Bestand haben mag. So habe ich mehrmals beobachtet, daß Eisen und Kupfer ihr Volumen sehr vergrößerten, ohne an Gewicht mehr als um  $\frac{1}{1000}$  zuzunehmen. Der Zutritt einer so geringen Menge eines Stoffes kann aber, nach allen Analogien, nicht solche Veränderungen erzeugen, wie man sie bei den in Rede stehenden Versuchen beobachtet. Der Stahl z. B., welcher ungefähr  $\frac{1}{100}$  Kohlenstoff enthält, weicht in seinem Ansehen und in seinen meisten physischen Eigenschaften sehr wenig vom reinen Eisen ab.

Um zu sehen, bis wie weit die Dichte und die Cohäsion eines Metalls durch seine vorübergehende Verbin-

lung mit einem Gase wohl verändert werden könnten, oxydirte ich Eisen durch Erhitzen bis zum Rothglühen in Wasserdampf, und reducirte es dann wieder vollkommen durch reines Wasserstoffgas, in einer bei weitem nicht bis zum Schmelzpunkt desselben reichenden Temperatur. Die Cohäsion war außerordentlich geschwächt, und die Dichte auf 6,18 vermindert, während sie bei dem reinen Eisen 7,79 beträgt. Die Dichtigkeitsabnahme betrug also  $\frac{1}{3}$ , obgleich das Eisen nicht die mindeste Spur von Sauerstoff mehr enthielt.

Gesetzt, es fände sich nun keine Gewichtszunahme, so dürfte man doch nicht schließen, daß keine Verbindung stattgefunden habe, sondern vielmehr, daß die Verbindung wieder zerstört worden sey, bei einer Temperatur, bei der dieses Metall noch nicht zum Schmelzen kam.

Welche Substanz verbindet sich nun aber in diesen Versuchen mit dem Metall? Ist es Sauerstoff, oder Kohlenstoff, oder ist es Ammoniak oder einer der Bestandtheile desselben?

Um zu erfahren, ob es wohl Sauerstoff sey, leitete ich in der Rothglühhitze Wasserstoffgas über eine bekannte Gewichtsmenge von dem mit Ammoniak behandelten Eisen. Das Wasserstoffgas war, ehe es zum Metall gelangte, getrocknet, und ging auch hernach durch ein mit Chlorcalcium gefülltes und genau gewogenes Rohr. 7<sup>5m</sup>,094 des mit Ammoniak behandelten Eisens, gaben 6<sup>5m</sup>,585 reinen Eisens, verloren also 0,509 \*); das Chlor-

\*) Dieser Verlust bestand, wie Hr. D. weiterhin bemerkt, aus Stickstoff. Hat sich nun dieser gänzlich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbunden, so wäre das Verhalten des Eisens zum Ammoniak und des Stickstoffeisens zum Wasserstoff ein ähnliches wie das des Eisens zum Wasserdampf und des Eisenoxys zum Wasserstoffgas; hat sich indeß, was fast wahrscheinlich ist, das Wasserstoffgas nicht gänzlich mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbunden, so bleibt es sehr räthselhaft, weshalb das erstere den letzteren vom Eisen abschied, wenn nicht etwa diese

calcium hatte nur um 0<sup>sm</sup>,05 an Gewicht zugenommen. Die mit dem Eisen verbundene Substanz bestand demnach nur zu einem Zehntel aus Sauerstoff. Andere solche Versuche gaben eine noch weit geringere Menge Wasser. Auch muß ich noch hinzufügen, daß reines Wasser, durch welches das zur Reduction des Eisens gebrauchte Wasserstoffgas geleitet wurde, Veilchensyrup grünte, was beweist, daß sich Ammoniak gebildet hatte.

Hienach wird es wahrscheinlich, daß die absorbirte Substanz Stickstoff sey. Die folgenden Versuche werden diese Wahrscheinlichkeit in Gewißheit umwandeln.

Mit Ammoniak behandeltes Eisen, mit Schwefelsäure übergossen, gab ein Gemenge von Wasserstoff- und Stickstoffgas. Das Metall wurde in eine Glocke gebracht, die mit gesäuertem Wasser vollständig gefüllt war, um den Zutritt der Luft auszuschließen, durch den Irrthümer hätten entstehen können. Auf diese Weise fand ich in 100 Theilen des entwickelten Gases bis zu 6 Stickstoff.

Alle Eisenstücke, welche bei der Behandlung mit Ammoniak an Gewicht zugenommen hatten, lieferten Stickgas bei der Auflösung in Säuren.

Ich muß auch bemerken, daß das Volumen des entwickelten Gemenges von Wasserstoff- und Stickstoffgas geringer ist als das Gasvolumen, welches man mit einer gleichen Gewichtsmenge reinen Eisens bekommt. Diefs rührt davon her, daß sich Ammoniak bildet, dessen Erzeugung hier durch die Gegenwart der Säure begünstigt wird. Verdampft man die Flüssigkeit, welche den Ueber-

Abscheidung bloß durch die Hitze bewirkt worden ist. Jedenfalls scheint mir daraus hervorzugehen, daß die Behandlung des Eisens mit Ammoniak nicht die vortheilhafteste Art zur Darstellung des Stickstoffeisens seyn könne. Auch steht wohl kaum zu hoffen, daß man eine homogene Verbindung erhalten werde, so lange man das Eisen in Drähten oder soliden Stücken anwendet; in der Zertheilung, wie man es bei der Reduction des Oxyds durch Wasserstoffgas bekommt, verdient es gewiß in jeder Hinsicht bei diesen Versuchen den Vorzug.

P.

schufs der Säure und Eisenchlorür (falls man nämlich Salzsäure angewendet hatte. *P.*) enthält, und wäscht den Rückstand mit gebranntem Kalk, so entwickelt sich Ammoniak in großer Menge.

Das vom Eisen Absorbirte kann weder Wasserstoff- noch Ammoniakgas seyn, denn im ersten Fall würde sich vom Wasserstoffgas ein größeres Volumen als beim reinen Eisen entwickelt haben, und im zweiten Fall dagegen ein eben so großes, während wir ein geringeres fanden.

Es ist nicht erlaubt, den Kohlenstoff einen merklichen Antheil an der Gewichtszunahme beizulegen, weil das reine Eisen fast eben so viel Kohlenstoff hinterläßt als das mit Ammoniak behandelte Eisen. Indefs, da diese Rückstände in ihrem Ansehen verschieden sind, so werde ich sie untersuchen.

Alles, was bis jetzt angeführt worden, gilt vom Eisen. Das *Kupfer* wird noch mehr in seinen physischen Eigenschaften verändert. Die Dichte desselben nimmt bis zu 5,5 ab, also um mehr als ein Drittel, es wird schiefriger und poröser, und färbt sich sehr verschiedenartig, grau, gelb, grünlich, orangefarben, rosenroth, purpurfarben, je nach den Umständen; auch nimmt es immer ein krystallinisches Ansehen an. Ungeachtet dieser großen Veränderungen in seinen physischen Eigenschaften, enthält das Kupfer doch wenig fremde Stoffe.

Aus dem Vorhergehenden ist man jedoch zu schließen berechtigt, daß das Kupfer sich mit einer beträchtlichen Menge Stickstoff verbinde, dieselbe aber bald wiederum abgebe, und daß hiebei seine Theilchen in einen so großen Abstand von einander zurückbleiben, daß Dichte, Cohäsion und Verhalten zum Lichte abgeändert werden. Was das Platin und Gold betrifft, so erleiden sie keine merkliche Umänderung.

Es ist demnach, wie ich glaube, durch diese Versuche erwiesen, daß die Veränderungen, welche die Wirkung des Ammoniakgases in den Eigenschaften der Me-

talle herbeiführt, von einer dauernden oder vorübergehenden Verbindung des Stickstoffs mit den genannten Metallen herrühren.

Zur Zeit, als Hr. Thenard seine Versuche anstellte, suchte man die Erscheinungen, welche uns beschäftigen, durch eine Verschiedenheit in der Wärmeleitung der Metalle zu erklären. Man sah mit Erstaunen, daß das Eisen, welches ein schlechterer Wärmeleiter als Kupfer, Silber, Gold und Platin ist, lebhafter als diese vier Metalle das Ammoniakgas in der Wärme zersetzte. Damals kannte man nur die Ingenhoufs'sche Bestimmungen über die Wärmeleitung. Aus der Tafel über das Verhältniß der Wärmeleitungen, welche ich vor einigen Jahren der Academie übergab, ersieht man, daß das Wärmeleitungsvermögen hier nur eine ganz secundäre Rolle spielt, und daß hingegen die Verwandtschaft des Metalles zum Stickstoff den größten Antheil an dieser Erscheinung besitzt.

Wenn man diese Versuche mit denen der HH. Gay-Lussac und Thenard über das Kalium und Natrium vergleicht, so ist man gewissermaßen berechtigt vorherzusagen, auf welche Weise sich alle wohl charakterisirten Metalle verhalten werden.

Ich wollte mich anfänglich mit der physikalischen, als der wichtigsten Seite der Aufgabe befassen, da die andere nur Detail betrifft; indess habe ich mir vorgenommen, alle Metalle auf eben die Art, wie das Eisen, Gold und Platin, zu behandeln.

Die Versuche, welche ich die Ehre habe, der Academie vorzulegen, erregen eine Frage, die zwar schon bestritten, aber nicht entschieden worden ist: ich meine die elementare Zusammensetzung des Ammoniaks. Ist diese Base den sauerstoffhaltigen Basen analog, d. h. aus einem Metalle und Sauerstoff zusammengesetzt, oder mit andern Worten: ist der Stickstoff ein oxydirter Körper?

H. Davy hatte diese Meinung, zu der er durch



Analogie so natürlich geleitet wurde, zuerst ausgesprochen; Hr. Berzelius berechnete sogar die Sauerstoffmenge, welche der Stickstoff und der Wasserstoff enthalten müßten. Chemiker, deren Meinung unzweifelhaft von großem Gewicht in der Wissenschaft ist, haben diese Meinung verworfen, und betrachten Stickstoff und Wasserstoff als einfache Körper. Andere Physiker und Chemiker von ausgezeichnetem Verdienste haben dagegen nicht gewagt sich hierüber auf eine entscheidende Weise auszusprechen. Noch andere endlich halten die Hypothese aufrecht, nach welcher das Ammoniak in seiner Zusammensetzung den Alkalien, Kali, Natron u. s. w. analog ist.

Sobald ich entscheidende Versuche erhalte, werde ich mich beehren die Academie mit ihnen bekannt zu machen.

#### V. *Beobachtungen über den Jod- und Chlorstickstoff; von Hrn. Sérullas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLII. p. 200.*)

Da einige Chemiker einen Schwefelstickstoff annehmen, ohne die Möglichkeit seiner Existenz erwiesen zu haben, so glaubte ich, daß man diesen Körper, falls er sich erzeugen könnte, erhalten müßte, wenn man Schwefelwasserstoff mit Jodstickstoff in Berührung brächte. Die bekannte -Wirkung des Jods auf den Schwefelwasserstoff machte eine Bildung von Jodwasserstoffsäure und Schwefelstickstoff unter diesen Umständen sehr wahrscheinlich.

Mengt man Jodstickstoff mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff, so tritt die Zersetzung fast plötzlich ein, wie man dies an der reichlichen Fällung einer weissen, wie Schwefelmilch aussehenden, Substanz erkennt. Da keine Gasentwicklung hiebei statt findet, so könnte man glauben, daß die gesuchte Reaction eingetreten sey. Unter-