ANNALEN DER PHYSIK.

JAHRGANG 1810, SECHSTES STÜCK.

I.

UNTERSUCHUNGEN

über die Bildung eines Amalgams mit Ammoniak und mit ammoniakhaltigen Salzen durch Einwirkung der Volta'schen Säule,

von

GAY-LUSSAC und THENARD.

(Vorgelesen im Institute im September 1809.)

Frei übersetzt von Gilbert *).

Die ersten Versuche über diesen Gegenstand rühren von dem Doctor Seebeck in Jena her. Er fand in den ersten Monathen des Jahrs 1808, dass festes, leicht beseuchtetes, kohlensaures Ammoniak eben so gut als Kali und Natron das Quecksilber in ein wahres Amalgam verwandeln kann, wenn man das Quecksilber mit dem negativen und das Salz mit dem positiven Pole einer Volta'schen Säule in Berührung bringt. Man findet seine Versuche in dem Gehlen'schen Journal, und, im Auszuge,

^{*)} Nach den Annales de Chimie, Févr. 1810. Gilbert. Annal. d. Phylik. B. 35. St. 2. J. 1810. St. 6. K

in den Annales de Chimie, Mai 1808. p. 191. *). Sie lehren, dass das mit kohlensaurem Ammoniak gebildete Amalgam weich und voluminöser als das Quecksilber ist, aus dem es entsieht, dass est mit Wasser ein leichtes Aufbrausen bewirkt, und dass dabei das Wasser alkalisch und das Quecksilber wieder hergestellt wird. Ueber die Theorie dieser aufsallenden Thatsachen hat Herr Seebeck nichts gesagt; auch Herr Trommsdorff, der die Seebeck'schen Versuche wiederholt hat, begnügte sich, bloss Thatsachen mitzutheilen **).

Die HH. Berzelius und Pontin-in Stockholm haben über die Entstehung dieses AmmoniakAmalgams die erste Erklärung gegeben. Durch
die Theorie Davy's, nach welcher Kali und Natron Metalloxyde sind, verleitet, überredeten sie
sich, auch das Ammoniak sey ein Metalloxyd, und
das Ammoniak-Amalgam sey nichts anders als
eine Verbindung von Quecksilber mit dem Metalle
des Ammoniaks ***).

Man begreift leicht, dass diese Bildung eines Amalgams mit Ammoniak Herrn Davy auf das lebhafteste interessiren musste; auch machte er dasselbe zum Gegenstande seiner Untersuchung, so bald er es durch den Herrn Berzelius kennen gelernt hatte. Zuerst forschte er nach einer leichten Art,

^{*)} Sie wurden zuerst bekannt gemacht in dem Intell. Blatt der Jen. Allg. Lit. Zeit. vom 27. Febr. 1808. Gilbert.

[&]quot;) Vergl. diese Annal. B. XXVIII. S. 335. Gilbert.
") Man sehe diese Annalen, 1809. St. 11. oder N. F. B. 3.
S. 246 s. Gilbert.

es zu bilden. Er behandelte zu dem Ende flüssiges Ammoniak nach der Methode der beiden schwedifchen Chemiker, kohlenfaures Ammoniak nach Art des D. Seebeck, und zuletzt salzsaures Ammoniak; und diesem letzten Salze giebt er den Vorzug, als demjenigen, welches das Amalgam am leichtesten erzeugt. Er macht aus Salmiak eine kleine Schale, feuchtet sie ein wenig an, ftellt sie auf einen Platinstreifen, der mit dem positiven Pole der Volta'schen Säule in Verbindung ist, giesst 5 Grammes Quecksilber hinein, und fetzt dieses mit dem negativen Pole in leitende Verbindung. So bald die Säule geschlossen wird, fängt das Queckfilber an, bedeutend an Umfang zuzunehmen, und sich zu einem weichen, doch festen, Körper, welcher weichem Zinkamalgam gleicht, zu verdichten, und es entstehen häufig Ramificationen; die, wenn fie brechen, schnell verfchwinden, und unter Ausstossung eines Dunites, der nach Ammoniak riecht, sich in Quecksilber verwandeln.

Nach Herrn Davy hat dieses Amalgam folgende Eigenschaften, von denen die Herren Seesbeck, Berzelius und Pontin schon einige wahrgenommen hatten: Es ist ein sester Körper, der bei 21 bis 26° C. Wärme eine Consistenz wie Butter hat. Wenn man es einige Zeit in der Temperatur des schmelzenden Eises erhält, so nimmt es einen ziemlichen Grad von Härte an, und krystallisit in Würseln, die manchmahl eben so schön

Fund gross find, als die des Wismuths *). specifiche Gewicht ist kleiner als 5, und das Volumen desselben 5 Mahl so gross, als das des Queckfilbers, aus dem es entstanden ist. An der Lust überzieht es sich mit einem weisen Staube kolilenfauren Ammoniaks. Wird es in ein gegebenes Volumen Luft gebracht, so nimmt dieses sehr merklich zu; es entsteht Ammoniakgas, dessen Volumen 1 Mahl fo grofs, als das des Amalganis ist, und es verschwindet 3 oder 3 so viel Sauerftoffgas, als Ammoniakgas entsteht. Im Wasser entbindet es ein Volumen Wasserstoffgas, 1 so grofs, als das des Amalgams, wobei das Waffer zu einer schwachen Auflösung von Ammoniak wird, und das Queckfilber in seiner gewöhnlichen Gestalt wieder erscheint. In salzsaurem Gas entbindet fich aus dem Amalgam Wafferstoffgas, und entsteht Salmiak. In Schwefelfäure bildet fich schwefelsaures Ammoniak und setzt sich Schwefel ab. Wird das Amalgam in Naphtha geworfen, fo zersetzt es sich auf der Stelle unter Entbindung von Ammoniakgas und von Wasserstoffgas. To zersetzt es sich in andern Oehlen, wobei eine ammoniakalische Scife und Wasserstoff entstehn.

Das Ammoniak - Amalgam hat diesem zufolge die größte Aehnlichkeit mit den Amalgamen aus

^{*)} Vergl. Annal. N. F. B. 3. S. 251. So groß und schön krystallisirt, nach Davy, nur das Kalium-Amalgam; die Gestalt der Krystalle des Ammonium-Amalgams konnte er nicht deutlich erkennen, sondern rieth nur auf die cubische.

Gilbert.

Kali-Metall und aus Natron-Metall. Diele Uebereinstimmung hat Herrn Davy überrascht, so dass er keinen Anstand nimmt, zu schließen, wie es die Herren Berzelius und Pontin gethan hatten, das Ammoniak-Amalgam sey eine Verbindung von Queckfilber mit einem eigenthümlichen Metall, der Basis des Ammoniaks, welchem er den Namen Ammonium, giebt. Um dieses neue Metall einzeln darzuftellen, unterwarf er es der Destillation unter Ausschließung der Luft; wie er sich indels auch bei diesem Processe benehmen mochte, immer erhielt er nur Oueckfilber, Wasserstoffgas und Ammoniakgas. Dieses Erfolgs ungeachtet bleibt er bei feiner Meinung, und um sie aufrecht zu erhalten, schreibt er die Zerstörung des Ammoniums einer nicht wahrzunehmenden Menge von Feuchtigkeit zu, und zeigt, wie man aus diesem Grunde in der Destillation Wasserstoffgas und Ammoniakgas erhalten müffe.

Diesem zusolge kann also Herr Davy das, Ammoniak nicht mehr für eine Verbindung von Stickstoff und von Wasserstoff halten, da er ein Metalloxyd unter den Bestandtheilen desselben annimmt, und da er nach seinen neuesten Versuchen den Stickstoff für ein Oxyd erklärt, welches aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehe.

So fonderbar diese seine Meinungen über die Natur des Ammoniaks auch sind, so war er von der Wahrheit derselben doch so überzeugt, dass er sich durch sie hat weiter führen lassen, und auf diese Art ist er zu einem merkwürdigen Versuche gekommen, zu dem man indess auf einem viel directern Wege gelangen kann.

Er machte in der gewöhnlichen Temperatur flüssiges Amalgam aus Quecksilber und Kali-Metall, und goss dieses in ein schwach beseuchtetes Schälchen von Salmiak. Sogleich, ohne dass die Elektricität mitwirkte, verdichtete sich das Amalgam, und nahm ein 6 bis 7 Mahl so großes Volumen, wie zuvor, ein. Dieses neue Amalgam hatte dieselben Eigenschaften als das vorige, und Hr. Davy fand, dass es sich von diesem bloß darin unterschied, dass es verhältnismässig sehr viel mehr Ammonium enthält, und dass es minder vergänglich ist, so dass es sich in verschlossenen Röhren, in Oehl, und in Naphtha eine geraume Zeit ausheben lässt*).

Alle diese Resultate sind von so großer Wichtigkeit, dass es von dem allerhöchsten Interesse war, sie zu verisciren; und es war um so nothwendiger, sie zu wiederholen, als die Theorie, welche man auf sie gebauet hat, noch außerordentlicher ist.

Wir haben zuerft alle Processe wiederholt, welche die Bildung eines Amalgams mit Ammo-

Gilbert.

^{*)} Vergl. Annal. N. F. B. 3. S. 250. Er erhielt dasselbe Amalgam, wenn er Natronium-, Baryum- oder Kalium-Amalgam auf angeseuchteten Salmiak einwirken ließ, und erklärte es schon für ein dreisaches Amalgam aus Ammonium, einem dieser Metalle und Queckliber.

niak betreffen, fo, wie fie beschrieben werden, und wir haben gefunden, dass alles, was von ihnen gesagt wird, auf das Genaueste der Wahrheit entfpricht. Man erhält zwar mit flüssigem Ammoniak ein Amalgam, aber weit weniger gut als mit feftem kohlenfauren oder falzfauren Ammoniak, das man ein wenig befeuchtet hat; auch gelingt der Process mit diesen Salzen im slüssigen Zustande minder gut. Mit demfelben Erfolge lässt sich dagegen jedes andere festé Ammoniak-haltige Salz anwenden; davon haben wir uns wenigstens mit schwefelsaurem und, mit phosphorsaurem Ammoniak überzeugt. Die Säure des Salzes und der Sauerstoff des Wassers werden in allen diesen Fällen zu dem positiven Pole' geführt, und hat man falzfaures Ammoniak genommen, fo fammelt fich um ihn fo viel oxygenirte Salzfäure an, dass der Geruch, den sie verbreitet, das Athmen beschwerlich macht. Am negativen Pole wird man kaum eine Spur von Aufbrausen gewahr; dieses tritt indess auch dort sehr lebhaft ein, so bald man das Oueckfilber entfernt; ein Zeichen, dass die in dem letztern Falle hier entweichenden Gasarten in dem erstern Falle sich mit dem Quecksilber ver-Zwei Säulen von 100 Plattenpaaren von 50 Quadrat - Centimeter (6,8 Quadratzoll') Oberfläche find zu einem vollständigen Erfolge mehr als hinreichend.

Auch die Bildung des Ammoniak-Amalgams, ohne Mitwirkung von Elektricität, haben wir mit

Glück wiederholt. Herr Davy hat sich dabei bloss des Salmiaks bedient; es ist dazu aber auch jedes andere Ammoniak-haltende Salz brauchbar, wenn es nicht allzu feucht ist, und zwar sind sie alle gleich gut, wenn man sie unter gleiche Umstände versetzt. Kaum ist das Amalgam des Kali-Metalls mit dem Salmiak in Berührung getreten, so schwillt es an und erhält eine Consistenz wie Butter.

Nachdem wir das Ammoniak - Amalgam auf diese verschiedenen Arten erzeugt hatten, beschäftigten wir uns mit Mitteln, die Natur desselben zu bestimmen. Das directeste und genaueste Mittel, dieses zu bewirken, welches wir gefunden haben, ift folgendes: Man trockne das Amalgam, fo bald es entstanden ist, gut mit Löschpapier, schütte es in ein kleines, enges und langes Glasfläschchen, das recht trocken und voll Luft ist, verschließe es darin und schüttele es einige Minuten lang. Es zersetzt sich hierbei auf der Stelle, die Bestandtheile desselben trennen sich und nehmen ihre gewöhnliche Gestalt wieder an, und der eine dieser Bestandtheile, das Quecksilber, erscheint sogleich wieder stüssig und sehr dicht. Die beiden andern Bestandtheile sind Wasserstoff und Ammoniak; sie treten in den Gaszustand zurack, und vermengen sich mit der Luft des Fläschchens, ohne sie im geringsten zu verändern, wovon wir uns mit Hülfe des Volta'schen Eudiometers überzeugt haben.

Wir müsser hieraus den Schluss ziehen, dass das aus Queckfilber, Wasserstoff und Ammoniak gebildete Ammoniak - Amalgam nur unter Einwirkung der Elektricität bestehen kann, und dass folglich die Bestandtheile desselben nur sehr wenig Verwandtschaft zu einander haben.

Eine andere Bewandtnifs hat es mit dem Ammoniak-Amalgam, das mit Hülfe des Amalgams des Kali-Metalls gemacht wird. Es kann für fich felbst bestehen, so lange es Kali-Metall enthält; so bald aber dieses Metall zerstört ist, verschwindet es fast plötzlich. Die Art, wie es sich bildet, lässt fich ohne Schwierigkeit übersehen. Das Kali-Metall wirkt fogleich auf das Wasser des schwach befeuchteten Ammoniak-haltenden Salzes, mit dem es in Berührung kommt, und auf dieses Salz felbst ein, und entbindet Wasserstoff und Ammoniak, die im Augenblicke des Entbundenwerdens von dem Queckfilber und dem übrigen Amalgam des Kali - Metalls verschluckt werden, so dass dieses fichtlich an Umfang wächst, und sich in Ammoniak-Amalgam verwandelt. Hier bewirkt also das Kali-Metall das, was im vorigen Falle die Elektricität that.

Diese Versuche reichen unstreitig hin, zu beweisen, dass das Ammoniak-Amalgam keine Verbindung von Quecksilber mit einem Metalle (der Basis des Ammoniaks) seyn kann. Denn wäre dem so, woher nähme dieses Metall (beim Schütteln in dem Fläschchen) den Sauerstoff, oh-

ne den es nicht zu Ammoniak werden könnte? Nicht aus der atmosphärischen Luft, (wie das Hr. Davy behauptet); denn wir haben gezeigt, dass das Ammoniak-Amalgam die atmosphärische Luft nicht zersetzt. Nicht aus dem wenigen Wasser, welches mit dem Amalgam in Berührung geblieben feyn kann, (wie Davy ebenfalls behauptet); denn da das Amalgam weich wie Butter ist, fo lassen fich zu dem Versuche sehr leicht die innerften Theile desselben allein nehmen, besonders wenn man es in die Eiskälte versetzt, und doch bleiben dann die Refultate ganz dieselben. Ueberdies giebt das Amalgam, wenn man es in eine kleine Glocke voll tropfbarer oxygenirter Salzfäure bringt, die man mit dem Finger verschliesst, Walferstoffgas her.

Da es aus diesen Beweisen offenbar ist, dass das Ammoniak-Amalgam ohne Einstus der Elektricität nicht bestehen kann, und dass es eine Verbindung von Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak ist, so können wir nunmehr leicht a priori voraus bestimmen, wie es sich zu allen andern Körpern verhalten muß. Es muß sich mit ihnen allen zersetzen, und die Bestandtheile desselben müssen auf diese Körper gerade so wirken, wie sie es im freien Zustande thun würden. Zwar könnte man glauben, der Wasserstoff dieses Amalgams werde Zersetzungen bewirken, die er gewöhnlich nicht hervorbringt; bedenkt man aber, dass das Amalgam sogar mit oxygenirter Salzsäure Wasserstoff

ftoffgas hergiebt, so wird man keine solchen Wirkungen von dem Wasserstoffe desselben erwarten.

Einige Körper zersetzen indess das Ammoniak - Amalgam weit schneller als andere; nämlich diejenigen, welche fehr leicht, und deren Theilchen fehr beweglich find; z. B. der Aether Kaum kommt das Amalgam und der Alkohol. mit ihnen in Berührung, so geschieht ein sehr lebhaftes Aufbrausen und das Queckfilber nimmt die gewöhnliche Gestalt wieder an. Der Grund dieser schnellen Zersetzung liegt in der schnellen Bewegung der Theilchen der Flüssigkeit. Auch erhält fich dieses Amalgam einige Minuten lang in der atmosphärischen Luft, wenn sie in vollkommener Ruhe ist, zersetzt sich in ihr aber auf der Stelle, wenn sie in Bewegung ist. Eben so verhält es sich mit Wasser, und ganz besonders mit Schwefelsure. Ohne Zweifel würde es sich im luftleeren Raume augenblicklich zersetzen; ob dagegen ein mächtiger Druck die Bestandtheile desselben in Verbindung erhalten würde, lässt fich nicht voraus bestimmen. Wir wurden diesen merkwürdigen Verfuch schon angestellt liaben, hätte er nicht dadurch außerordentliche Schwierigkeit, dass das Amalgam, indem es sich zerfetzt, einen vier- bis neunfach kleinern Raum einnimmt.

Noch viel interessanter schien es uns zu seyn, das Verhältniss der Bestandtheile des AmmoniakAmalgams zu bestimmen, nachdem wir die Natur derselben aufgefunden hatten; und das haben wir auf folgende Weise bewerkstelligt:

Bestimmung des Gehalts des Ammoniak - Amaigams an Wafferstoff. Wir gossen 5,069 Grammes Queckfilber in ein Schälchen aus Salmiak, brachten das Schälchen mit dem politiven und das Queckfilber mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung, und als das Volumen der Queckfilbermasse ungefähr zum Fünffachen angewachsen war, warfen wir das Amalgam in ein konisches Glas voll Waffer, in welches, vorläufig eine kleine Glocke voll Wasser gestellt war. Die ersten Luftblasen, welche bloss an dem Amalgam adhärirten, ließen wir entweichen, indem wir die Glocke nahe an den Wänden des Glases hielten; dann hoben wir sie auf, das Amalgam siel zu Boden, und alles Wasserstoffgas, welches sich allmählig daraus entband, fammelte fich in den obern Theil der Glocke. Auf diese Art gaben 6 Amalgame, jedes aus einerlei Menge Queckfilber (5,069 Grammes) bereitet, so viel Wasserftoffgas, dass das Queckfilber 3,47 Mahl sein Volumen an Wafferstoff verschluckt haben musste, um in den Zuftand des weichen Ammoniak - Amalgams überzugehen. Um allen Irrthum zu vermeiden, haben wir das Volumen des verbrauchten Queckfilbers und das des aufgefangenen Wafferstoffgas in derselben sehr vollkommen graduirten Röhre gemessen. - Ein zweiter Versuch, gleichfalls mit fechs solchen Ammoniak - Amalgamen angestellt, gab ein Resultat, welches von dem des ersten Versuchs kaum abwich. Wir dürsen daher beide Versuche als sehr genau oder wenigstens als der Wahrheit sehr nahe kommend anschen. Und dech wäre es möglich, dass man beim Wiederholen dieses Versuchs etwas andere Zahlen fände. Zuverlässig würde dieses der Fall seyn, wenn man das Ammoniak - Amalgam nicht so bereitete, dass man es weich erhielte, oder dass das Quecksilber wenigstens bis zum Fünfsachen seines ansänglichen Volumens anschwillt.

Bestimmung des Gehalts des Ammoniak-Amalgams an Ammoniakgas. Wir hofften, diefen Gehalt genau zu finden, wenn wir eine beftimmte Menge Queckfilber amalgamirten, das Amalgam wögen, und die bekannten Gewichte des Queckfilbers und des Wafferstoffs abzögen; wir überzeugten uns aber bald, dass dieses Verfahren zu sehr ungenauen Resultaten führte. Denn 1) ist das Amalgam halb zerftört, ehe man es gehörig abgewischt hat; 2) lässt sich das Luftvolumen, welches es aus der Stelle drückt, schwer in Rechnung bringen; und 5) treiben das aus dem Amalgam fich entbindende Wasserstoffgas und Ammoniakgas, indem man das Amalgam in das Fläschchen bringt, eine Luftmasse heraus, die sich auf keine Art schätzen lässt, und welche nothwendig grofsen Irrthum in das Refultat bringen muß. Daher fielen unsere Abwägungen sehr verschieden aus: fie

gaben uns auf 3,069 Grammes Queckfilber eine Gewichtszunahme, die eine von 2, die zweite von 3, die dritte von $4\frac{1}{2}$, die vierte nur von 1 Milligramme. Es wäre felbst möglich, dass man einen Verlust an Gewicht fände, da sich statt der atmosphärischen Lust Wasserstoffgas und Ammoniakgas in dem Fläschchen einsinden. Unstreitig ist es diesen kaum zu vermeidenden Ursachen von Irzthum zuzuschreiben, dass Herr Davy zum Resultate erhalten hat: Quecksilber nehme, indem es zu Ammoniak-Amalgam wird, nur um $\frac{1}{12000}$ am Gewichte zu.

Wir schlugen nun folgenden Weg ein, den wir für fehr genau halten. Da wir die Menge des Wafferstoffs kannten, welche das Ammoniak-Amalgam enthält, und da fich nicht zweifeln lässt, dass der Wasserstoff und das Ammoniak in diesem Amalgame zu einander in einem festen und unveränderlichen Verhältnisse stehen, so haben wir uns dieses Verhältnisses bedient, um die ganze, Menge des Ammoniaks in dem Amalgame Wir haben zu dem Ende 5,069 zu beltimmen. Grammes Queckfilber in Amalgam verwandelt, dieles mit Löschpapier gut getrocknet, und es sogleich in eine kleine, recht trockne Glocke, die zu einem Viertel mit Queckfilber gefüllt war, gebracht. Darauf verschlossen wir die Oeffnung der Glocke mit dem Finger, und schüttelten einige Minuten lang, wobei der noch bestehende Theil des Amalgams zersetzt, und der Wasserstoff und

das Ammoniak desselben gasförmig wurden. Aus diesem Grunde fank das Queckfilber in der kleinen Glocke, als der Finger von der Oeffnung derfelben unter Queckfilber zurückgezogen wurde. Wir stellten noch drei ähnliche Versuche an, und nach jedem ließen wir das Gas in dieselbe graduirte, recht trockne, mit Queckfilber gefüllte Röhre steigen. Als sich darin das Gas von allen diesen Versuchen befand, schüttelten wir es mit Wasser; die Absorption gab die Menge des Ammoniakgas. Dem Rückstande setzten wir im Volta'schen Eudiometer bekannte Mengen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu, damit die Verbrennung bei der Menge beigemischter atmofphärischer Luft gewiss vollständig vor sich ginge. So fanden wir das Verhältniss des Ammoniakgas zu dem des Wallerstoffgas wie 28:25. nun wussten, dass das Quecksilber 5,47 Mahl fein Volumen an Wafferstoffgas verschluckt, wenn es in den Zuftand des weichen Ammoniak - Amalgams übergeht, fo folgt hieraus, dass es bei diefem Uebergange zugleich 4,22 Mahl fein Volumen an Ammoniakgas in fester Gestalt mit sich vereinigen muls.

Ist dieses aber der Fall, so solgt daraus weiter, dass das Quecksilber, wenn es in den Zustand des weichen Ammoniak-Amalgams übergeht, ungefähr um 1000 an Gewicht zunimmt; eine Gewichtszunahme, welche Davy durch Irrthum nur zu 1200 gefunden hat. Wir sinden diese

Zunahme des Gewichts des Queckfilbers hier zuverläßig eher zu klein als zu groß, da es leicht
möglich wäre, daß ein Theil des Ammoniaks
bei unserm Versuche verschluckt worden sey. So
gering auch übrigens diese Gewichtszunahme ist,
so reicht sie doch zur Erklärung der Bildung des
Ammoniak-Amalgams völlig hin. Denn der Wasserstoff und das Ammoniak sind sehr leichte Körper, und da sie nur durch eine sehr schwache
Verwandtschaft in diesem Amalgame zurück gehalten werden, so können sie darin kaum stärker, als in dem Zustande ihrer Freiheit, verdichtet seyn.