

121. Otto Ruff und Emil Geisel:

Ueber die Natur der sogenannten Metallammoniumverbindungen.

[Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium
der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingeg. am 20. Febr. 1906; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Das sogenannte Sulfammonium verdankt, wie wir früher gezeigt haben, seine Bildung einer bei gewöhnlicher Temperatur umkehrbaren Reaction des Schwefels mit flüssigem Ammoniak:



und seine dichroitische Färbung der Gegenwart von gelöstem Schwefel in wahrscheinlich colloïdaler Form¹⁾.

Dem »Sulfammonium« gleichen die »Metallammoniumverbindungen« insofern, als auch sie mit flüssigem Ammoniak blaue Lösungen bilden und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels unter Verlust ihres Ammoniaks die gelösten Metalle unter Umständen wieder unverändert zurückliefern. Diese Aehnlichkeit veranlasste uns, auch dem Studium der Metallammoniumverbindungen näher zu treten²⁾.

Die Alkalimetalle: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und die Erdalkalimetalle: Calcium, Strontium, Baryum treten mit Ammoniak von Atmosphärendruck unterhalb nachstehender Temperaturen in Reaction.

Li + 70°, Na — 20°, Kalium etwas über 0°, Rb — 3°, Cs + 40°,
Ca + 20°, Sr + 40°, Ba näheres unbekannt.

Man beobachtet bei den Alkalimetallen und dem Strontium dabei Folgendes: Das blanke Metall überzieht sich zunächst oberflächlich mit einer indigoblauen Farbe, welche rasch einer schön metallisch-rothen (bei Li mehr gelbrothen) Platz macht, verflüssigt sich aber alsdann und bildet nun eine dunkelkupferrothe (besser goldkäferfarbene), in grösserer Verdünnung intensiv dunkelblaue Lösung. Vermindert man den Druck des Ammoniaks über der Lösung oder erhöht man deren Temperatur, so verliert sie Ammoniak, und es scheiden sich, wie man sich leicht überzeugen kann, am oberen Rande der Flüssigkeit kupferrothe, krystallinische Massen ab, welche an der Gefässwand rasch emporkriechen, trotzdem ihre Adhäsion an die Glaswand nur gering ist. Ist keine flüssige Lösung mehr zu beobachten, dann

¹⁾ Diese Berichte 38, 2659 [1905].

²⁾ Eine ziemlich vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Literatur giebt Joannis in den Annal. de chim. et de phys. [8] 7, 5 [1906], sodass uns eine Wiederholung derselben in dieser Arbeit entbehrlich erscheint.

verlieren auch diese Massen ihr Ammoniak und hinterlassen unter leichter Aenderung ihrer oberflächlichen Beschaffenheit wieder Metall und zwar in krystallinischer Form. Die Erscheinungen des Krystallisirens dieser Lösungen gleichen, abgesehen von ihrer besonderen Färbung und der Färbung der ausgeschiedenen Massen, in allen Einzelheiten dem sogenannten »Ueberkriechen« vieler gesättigter Lösungen in Folge der zwischen der Lösung und den aus ihr abgeschiedenen Krystallen wirksamen Oberflächenkräfte.

Das Calcium verhält sich nach Moissan insofern anders, als dessen Löslichkeit in flüssigem Ammoniak äusserst gering sei und es sich darum nicht verflüssige, doch sind die Färbungen ähnlicher Art. Dessen erstes Reactionsproduct ist mehr gelb, das Calciumammonium selbst je nach der Temperatur orange-gelb bis tief blau mit goldkäuferfarbenen Reflexen, dessen Lösung aber gleichfalls blau.

Die Frage, ob die beschriebenen Reactionen zwischen Metall und Ammoniak zur Bildung einer chemischen Verbindung zwischen diesen Stoffen oder zu einer Lösung führen, ist seit Jahren, besonders seitens Joannis', Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Er hat die Frage im Gegensatz zu Seely im ersten Sinne bejahend beantwortet und als die Verbindungen, welche diesen Lösungen zu Grunde liegen, die kupferrothen Massen angesprochen, welche bei deren Verdunsten zuerst zurückbleiben. Diese Auffassung fand sich gestützt durch Moissan, der dem »Kalium- und Natrium-Ammonium« von Joannis ein »Lithium, Rubidium-, Cäsium- und Calcium-Ammonium« hinzugefügt, und durch Röderer, der noch ein »Strontiumammonium« beschrieben hat.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der aus den Kalium- und Natrium-Metalllösungen sich ausscheidenden Massen bot besondere Schwierigkeiten insofern, als bei allen untersuchten Temperaturen der Dampfdruck der über ihnen stehenden, gesättigten Lösungen und der, wie Joannis ihn nennt, »Dissociationsdruck der ausgeschiedenen Ammoniumverbindungen«, genau gleich sind und eine exacte Grenze zwischen Rückstand (»solide rouge« nach Joannis) und Lösung darum nicht festzulegen ist. Joannis glaubte gleichwohl, in dem Rückstand neue Verbindungen annehmen zu müssen, weil er gegenüber dem blanken Metall metallisch-kupferroth gefärbt ist, und weil eine Gegenwart von fließender Lösung in demselben nicht mehr zu erkennen ist; so blieb ihm nur übrig, rein tastend den Punkt zu suchen, bei dem die Entfernung des Ammoniaks aus der Lösung ebenso weit gediehen ist, dass jeder weitere Ammoniakverlust eine Blosslegung von blankem Metall zur Folge hat. Bei solcher Arbeitsweise fand er die Zusammensetzung seines »Natrium- und Kalium-Ammoniums« zu NaNH_2 resp.

KNH_3 . In ähnlicher Weise arbeitete auch Moissan bei der Darstellung und Analyse der weiteren »Ammoniumverbindungen« LiNH_3 , RbNH_3 , CsNH_3 , und Röderer beim Strontiumammonium. Joannis hat dann die »Molekulargrösse« seiner Ammoniumverbindungen aus der Dampfdruckerniedrigung von flüssigem Ammoniak durch Lösen bestimmter Metallmengen ermittelt und zu $(\text{NaNH}_3)_2$ bzw. $(\text{KNH}_3)_2$ gefunden. Des weiteren bestimmte er die Löslichkeit von Kalium und Natrium in flüssigem Ammoniak für verschiedene Temperaturen, indem er die Zusammensetzung derjenigen Lösungen ermittelte, welche bei allmählichem Eindunsten verdünnter Lösungen schliesslich constanten Dampfdruck aufwiesen, also an »Metallammonium« gesättigt waren. Er fand sie für Natrium bei

— 23° zu $\text{Na} + 4.89 \text{NH}_3$; 0° zu $\text{Na} + 5.17 \text{NH}_3$; 5° zu $\text{Na} + 5.20 \text{NH}_3$
und 9° zu $\text{Na} + 5.25 \text{NH}_3$;

für Kalium bei

0° zu $\text{K} + 4.31 \text{NH}_3$ und bei 8.44° zu $\text{K} + 4.37 \text{NH}_3$.

Die Lösungswärme von Kalium und Natrium in flüssigem Ammoniak beträgt nach Joannis + 0.75 Cal. für Natrium, und + 1.85 Cal. für Kalium.

Messbare elektromotorische Kräfte treten bei der Lösung dieser Metalle nicht auf, und die elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösungen ist eine rein metallische. In ihren chemischen Reactionen verhalten sich die Metallammoniumlösungen, soweit sich übersehen lässt, so wie es auch bei einfachen Lösungen der Metalle zu erwarten sein würde.

Wie aus dieser kurzen Zusammenstellung dessen, was über die Lösungen der Alkali- und Erdalkali-Metalle in flüssigem Ammoniak bekannt geworden ist, hervorgeht, ist Joannis zu dem Schluss, dass die Reaction zwischen Ammoniak und diesen Metallen die Bildung chemischer Verbindungen zur Folge habe, nur durch die Beobachtung verleitet worden, dass die verdampfenden Rückstände der zunächst resultirenden Lösungen unter seinen Versuchsbedingungen kupferroth gefärbt sind und keine beim Neigen fließende Lösungen mehr erkennen lassen. Hiermit steht die beobachtete Gleichheit des »Dissociationsdruckes der Alkali-ammoniumverbindungen« mit dem Dampfdruck ihrer gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen völlig im Widerspruch. Während man sonst eine chemische Verbindung dahin definiert, dass ihr ein eigenes Existenzgebiet innerhalb bestimmter Druck- und Temperatur-Intervalle zukommen müsse, hätte man es hier mit Verbindungen zu thun, die nicht mehr hierdurch, sondern lediglich durch ihre Farbe und ihre angeblich feste Beschaffenheit als solche charakterisirt würden. Auch die übrigen Eigenschaften der physikalisch allein genauer untersuchten Alkali-ammoniumverbindungen können Joannis' Annahme in keiner Weise stützen.

In nachstehender Arbeit soll nun gezeigt werden unter A: dass die kupferrothen Massen, welche beim Eindunsten der ammoniakalischen Alkalimetalllösungen erhalten werden, die bisher sogenannten Ammoniumverbindungen der Alkalimetalle, keinesfalls chemische Verbindungen darstellen und keineswegs einheitlich feste Substanzen sind, dass dieselben vielmehr aus Metall und anhaftender, flüssiger, gesättigter Lösung bestehen, sodann unter B: dass wir beim Kalium, Natrium und Lithium und flüssigen Ammoniak wenigstens bis -105° resp. -80° neben Metall und gesättigter Lösung das Auftreten keiner anderen festen Phase, also auch keiner Verbindung, beobachten konnten, und endlich unter C: dass Gleichgewichte ähnlicher Art, wie sie zu Lösungen von Schwefel in Ammoniak führen, bei der Lösung der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak ausgeschlossen sind.

Es steht hiernach nichts mehr der Annahme im Wege, dass die Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak¹⁾, wie übrigens schon Seely es ausgesprochen hat, als echte Lösungen zu betrachten sind, welche vor allem hinsichtlich ihres osmotischen Druckes den für diese geltenden Gesetzen gehorchen.

Da Joannis die Molekulargrösse seines »Kalium- und Natrium-Ammoniums« in der Weise ermittelt hat, dass er aus der Dampfdruckerniedrigung von flüssigem Ammoniak durch gelöstes Kalium resp. Natrium die Molekelzahl in der Lösung berechnete, so erlaubt uns obige Auffassung von diesen Lösungen die erste Folgerung, das Ergebniss der Bestimmungen von Joannis ohne weiteres für die Metalle selbst zu übernehmen; danach enthalten dann diese Lösungen die Molekeln Na_2 und K_2 zu nicht merklich dissociirtem Betrage; somit ist die übliche Annahme von der Einatomigkeit der Alkalimetalle, wie sie aus ihren Atomwärmen erschlossen wurde, für deren Lösungen nicht gültig.

Andere Lösungen von Metallen in nicht metallischen Lösungsmitteln sind zur Zeit noch nicht bekannt; es hat daher nichts Befremdendes, wenn gerade diese Lösungen auch einige von den übrigen abweichende Eigenschaften zeigen, die sie als einen besonderen Typ von Lösungen charakterisiren.

Zu diesen Eigenschaften gehört vor allem ihre Farbe. Aber schon Seely hat eine unserer Ansicht nach durchaus befriedigende Erklärung für dieselbe gegeben. Er ist der Ansicht, dass uns das

¹⁾ Ob ähnliche Schlussfolgerungen auch für die Erdalkaliammoniumverbindungen, so besonders für das Calciumammonium Moissan's, gezogen werden können, lässt sich nach unseren bisherigen Versuchen nicht entscheiden, da die Bedingungen für deren Bildung und Zersetzung noch weiterer Aufklärung bedürfen. Wir sind mit dessen Untersuchung noch beschäftigt.

Natrium nur deshalb weiss erscheine, weil es dank seiner Dichte und Undurchsichtigkeit das weisse Licht fast vollständig reflectire, während es in Wirklichkeit roth sei. Die letztere Farbe trete erst dann zu Tage, wenn durch Verminderung der Dichte und Undurchsichtigkeit des Natriums durch Lösung desselben in flüssigem Ammoniak die anderen Lichtstrahlen auch wirklich absorbirt werden könnten; in concentrirter Lösung würden alsdann allein die rothen Lichtstrahlen reflectirt, während in sehr verdünnter Lösung die complimentäre, blauviolette Farbe auftrete. Eine weitere charakteristische Eigenschaft unserer Metalllösungen ist, soweit sich aus den kurzen, uns zur Verfügung stehenden Notizen entnehmen lässt¹⁾, in deren Verhalten gegen den elektrischen Strom zu suchen. Während wir sonst bei allen gelösten Stoffen es mit Leitern II. Klasse zu thun haben, handelt es sich hier um Lösungen von Leitern I. Klasse; dem entspricht ihr besonderes Leitvermögen in der Weise, dass es gleichfalls metallischer Natur ist.

Die erneute Auffassung der Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak als wirkliche Lösungen stellt vor allem der Physik eine ganze Reihe neuer Probleme, und zwar nicht blos hinsichtlich oben genannter Eigenschaften, sondern vor allem auch hinsichtlich deren Capillaritätsconstanten und Adhäsion an die Metalle. Denn wie sich im Folgenden zeigen wird, spielen gerade diese Grössen bei dem abnormen Verhalten der Lösungen gegen die gelösten Metalle selbst eine besondere Rolle; es kommt noch hinzu, dass es sich bei diesen Lösungen um die specifisch leichtesten handelt, die wir überhaupt kennen.

Experimentelles.

A.

Schon durch einen einfachen Versuch kann man sich davon überzeugen, dass die mehrfach erwähnten rothen Massen, auch wenn sie gerade der Zusammensetzung $1 \text{ Me}^2): 1 \text{ NH}_3$ entsprechen, dennoch keine einheitlichen Substanzen vorstellen. Wenn man sie nämlich mit einem trocknen und gut abgekühlten Glasstabe berührt, so merkt man alsbald, dass man es mit einem Gemenge von festen Bestandtheilen mit Flüssigkeit zu thun hat. Benutzt man dazu einen Glasstab, welcher in die Röhre, in der man das Metallammonium bereitet hat, und in der es beim Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks in die Höhe geklettert ist, eben hineinpasst, so sieht man, wenn man damit die rothen Massen wieder auf den Boden der Röhre zusammenschiebt,

¹⁾ s. a. Zeitschr. für angew. Chemie 1905, Ref. Heft 47.

²⁾ $\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$.

wie hinterher sich eine Flüssigkeit an den Wänden entlang zieht. Dies tritt auch dann noch ein, wenn die Masse in ihrer Zusammensetzung noch erheblich weniger Ammoniak enthält, als dem Verhältniss 1 Me:1 NH₃ entspricht.

Um die gesättigte Lösung, welche offenbar neben dem ausgeschiedenen festen Körper vorhanden war, von diesem zu trennen, wandten wir zunächst eine Centrifuge an. Der uns zur Verfügung stehende Apparat war eine Milchcentrifuge mit im Maximum 1200 Touren in der Minute. Ihre Dimensionen gestatteten uns, nur ganz kleine Röhren anzuwenden. Wir packten dieselben vollständig in feste Kohlensäure ein, damit innerhalb der Röhren keine Destillation von Ammoniak von einer Stelle zur anderen stattfinden konnte.

Die Anordnung des Versuches war im einzelnen folgende:

Ein einerseits geschlossenes, ca. 10 cm langes und 10 mm weites Glasröhrchen wurde in der Mitte an zwei nahe bei einander liegenden Stellen verengt und die so entstandene kleine Kugel mit Watte angefüllt. In einem etwas engeren Rohre, welches sich eben in das erste hineinschieben liess und beliebig lang sein konnte, wurde das Metallammonium hergestellt, indem eine abgewogene Menge Metall in reinstem Zustande mit einem grossen Ueberschuss an ebenfalls reinstem und absolut trockenem, verflüssigtem Ammoniak behandelt wurde, bis sich alles Metall darin gelöst hatte. Alsdann wurde der Ueberschuss des Ammoniaks durch Abdunsten entfernt, bis die Zusammensetzung des Rückstandes annähernd 1 Me:1 NH₃ betrug. Beide Röhren wurden alsdann auf -80° abgekühlt, dem engeren Rohre rasch mit einer Beisszange der Boden abgezwickelt und der Inhalt in das weitere Röhrchen mit Hilfe eines Glasstabes bis zu der Watte hineingeschoben¹⁾. Das Watteröhrchen wurde dann mit einem gut schliessenden Korkpfropfen verschlossen und, in feste Kohlensäure eingehüllt, in einer der Messingkapseln der Centrifuge mit 1200 Touren so lange geschleudert, als die Kohlensäure darin vorhielt, ohne dass ein Theil des Röhrchens blossgelegt wurde. Dies dauerte ca. 6–7 Minuten. War der Versuch geglückt, so war die rothe Masse stellenweise silberhell metallisch geworden, während zugleich kupferrothe Lösung durch die Watte hindurch in den äusseren Theil der Röhre geschleudert worden war.

Leider führte uns dies Verfahren nur beim Natrium zum Ziele, und auch bei diesem nur unter der Voraussetzung, dass der Ammoniakgehalt des Rückstandes um ein Geringes höher genommen wurde, als der Formel Na: NH₃ entsprach.

Die Analyse der abgeschleuderten Lösung und des Rückstandes auf der Watte zeigte jedoch, dass mehr gesättigte Lösung durch das Filter gegangen war, als dem Ueberschuss an Ammoniak allein ent-

¹⁾ Es machte dies keine Schwierigkeiten, da die Adhäsion der Massen an das Glas äusserst gering ist.

sprochen hätte. Bei den übrigen Alkalimetallen gelang es, sofern nicht erheblicher Ueberschuss an Lösung verwendet wurde, weder Lösung abzuschleudern, noch Metall blank zu legen.

Zur Analyse wurde unter dauernder Kühlung mit fester Kohlensäure die beiden Theile des Röhrchens auseinander geschnitten und jeder für sich sofort in bereitstehenden Apparaten analysirt. Die Rohrtheile wurden zu dem Zweck in einen Zersetzungskolben mit Tropftrichter und Ableitungsrohr geworfen; das freiwillig abdunstende Ammoniak wurde mit Wasserstoff in eine mit Salzsäure beschickte Vorlage übergetrieben; alsdann wurde durch den Tropftrichter zuerst etwas Alkohol und nach der Auflösung des Natriums Wasser in den Kolben nachfließen gelassen, hierdurch auch das während der Zersetzung des Natriumammoniums entstandene Natriumamid zerlegt und schliesslich alles Ammoniak in die gleiche Vorlage hineindestillirt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, in einer Platinschale eingedampft, geglüht, mit Wasser aufgenommen, von dem beim Abdestilliren des Ammoniaks Gelösten und nunmehr durch das Glühen unlöslich gemachten Glase abfiltrirt, nochmals eingedampft und gewogen. Der Inhalt der Vorlage wurde gleichfalls in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbade bei 100° bis zur Constanz getrocknet und als Chlorammonium direct gewogen.

1. Versuch: Abgewogen wurden ca. 0.5 g Natrium, darauf ca. 3 g Ammoniak condensirt. Alsdann wurde das überschüssige Ammoniak abgedunstet, bis auf einen Rest von ca. 0.5 g. Die genaue Zusammensetzung des Gemisches ergab sich nach dem Centrifugiren aus den Summen der in den beiden Theilen der Röhre gefundenen Mengen Natrium und Ammoniak.

Analyse des metallischen Rückstandes:

Gef. 1.2234 g NaCl, 1.0119 g NH₄Cl, d. h. 1 Na : 0.90 NH₃.

Analyse der abgeschleuderten Lösung:

Gef. 0.1322 g NaCl, 0.6324 g NH₄Cl, d. h. 1 Na : 5.23 NH₃.

Das ursprüngliche Gemisch bestand also aus 0.5342 g Na und 0.5242 g NH₃, d. h. 1 Na : 1.33 NH₃.

Es war demnach aus diesem Gemisch eine gesättigte Lösung abgeschleudert worden, wie die weiter unten angeführten Löslichkeitsbestimmungen zeigen werden, und zwar in solcher Menge, dass der Rückstand auf 1 Atom Natrium 0.1 Molekül weniger Ammoniak aufwies, als es einer Verbindung von der Zusammensetzung NaNH₃ entsprechen hätte.

2. Versuch der gleichen Art: Abgewogen wurden ca. 0.6 g Natrium und ca. 3 g Ammoniak, welches dann bis auf 0.6 g abgedunstet wurde. Dann wurde centrifugirt.

Analyse des metallischen Rückstandes:

Gef. 1.2705 g NaCl, 1.0118 g NH₄Cl, d. h. 1 Na : 0.87 NH₃.

Analyse der abgeschleuderten Lösung:

Gef. 0.1888 g NaCl, 0.9177 g NH₄Cl, d. h. 1 Na : 5.31 NH₃.

Das ursprüngliche Gemisch bestand also aus 0.5750 g Na und 0.6152 g NH₃, d. h. 1 Na : 1.45 NH₃.

Das Ergebniss dieses Versuches bestätigte das des vorigen.

Die Adhäsion der Lösung an den festen Rückstand war also so gross, dass die aufgewandte Centrifugalkraft deren Ueberwindung nur partiell gestattete.

Wir gingen deshalb zu kräftigeren mechanischen Mitteln über, um die ausgeschiedene feste Substanz von der anhaftenden Lösung zu befreien.

Wir gedachten zuerst, so zum Ziele zu gelangen, dass wir ein frisch bereitetes Gemenge von der Zusammensetzung des Metallammoniums unter guter Kühlung mit einem trocknen, porösen Thonplättchen abzapressen versuchten. Wir erzeugten zu dem Zweck in einem 20 mm weiten Glasrohre Metallammonium, pressten dann ein eben hineinpassendes Thonplättchen, welches mit Siegelack an einem dicken Glasstab angeklebt war, wie einen Stempel hinein, um so die Lösung aufzusaugen und das Metall blosszulegen. Dieser Versuch gelang jedoch nicht, offenbar weil der Rückstand das Thonplättchen nicht benetzte, sondern seitlich auswich.

Erfolg hatte schliesslich ein etwas anders gestalteter Versuch: Wir nahmen an, dass, wenn es gelingen sollte, etwas Metallammonium unter Aufrechterhaltung der nöthigen, tiefen Temperaturen in ein Stückchen Leinwand einzupacken, dieses zusammenzufalten und abzapressen, man es einwandfrei erreichen könne, die Lösung oder doch einen Theil derselben durch die Leinwand hindurchzudrücken, während das Metall darin zurückbleiben würde.

Dies war in der That in folgender Weise möglich: 0.5—1 g Metall wurden ebenso wie es bei den Centrifugirversuchen beschrieben ist, mit viel überschüssigem Ammoniak versetzt und dann auf die Zusammensetzung 1 Me : 1 NH_3 gebracht, wobei wir der Sicherheit halber noch etwas mehr Ammoniak abdunsten liessen, um unter allen Umständen keine weitere Lösung mehr neben dem angeblich festen »Metallammonium« zu haben. Nun wurde ein 20 cm langes, 20 mm weites, sehr starkes Glasrohr auf -80° abgekühlt, und dann das in einem 10 mm weiten Rohre bereitete gleichfalls -80° kalte Metallammonium wie oben beschrieben hineingeschoben und zwar so, dass dabei zugleich ein kreisrundes Stück Leinwand von 10 cm Durchmesser mitgenommen wurde, in das das Metallammonium hineingestossen wurde. Alsdann wurde mit einem dicken Glasstabe die Leinwand auf dem Boden des weiten Rohres zusammengepresst, und man sah, wie auf allen Seiten Lösung aus dem Tuche herausquoll.

Durch einige kleine Abänderungen des Versuches gelang es, das Verfahren selbst einigermassen quantitativ zu gestalten. Wir gaben nämlich dem weiten Rohre 2 cm vom Boden entfernt eine Einschnürung, welche seinen Durchmesser bis auf 3 mm an dieser Stelle ver-

ringerte. Des weiteren banden wir die Leinwand an zwei Bindfäden an, um sie nach dem Abpressen wieder sofort aus dem Rohre herausziehen zu können. Dieses Mal wurde das Abpressen nicht auf dem Boden des weiten Rohres, sondern an der Einschnürung besorgt, dann wurde mit einem kräftigen Ruck die abgepresste Lösung durch die Einschnürung hindurch in den untersten Theil des Rohres hineingeschleudert, die Leinwand mit dem ausgepressten Rückstand sehr rasch herausgezogen und das Rohr selbst mit einem bereit stehenden Apparate verbunden, der das beim Erwärmen des Rohres abdunstende Ammoniak mit Hilfe von Wasserstoff, wie oben schon beschrieben, in Salzsäure zu leiten gestattete.

Abgepresst in dieser Weise wurden Natrium-, Kalium-, Lithium- und Rubidium-Ammonium. Beim Cäsiumammonium gelang es nicht, etwas Lösung durch das Tuch hindurch zu pressen, da auf 1.33 g Cäsium nur 0.17 g Ammoniak, entsprechend der Formel $CsNH_3$, kommen und diese geringe Menge Flüssigkeit sich naturgemäss nur schwer von dem Tuch, in welchem sie nach dem Abpressen hing, in das untere Gefäss der Röhre abschleudern liess.

Der Rückstand im Innern des Tuches bestand beim Natrium und Kalium aus einem compacten Stück Metall, das nur oberflächlich noch von anhaftender Lösung röthlich gefärbt war, während es nach dem Durchschneiden im Innern vollkommen silberfarben und blank aussah. Beim Lithium bestand der Rückstand aus feinpulvrigem, offenbar nur oberflächlich noch blau gefärbtem Metall; beim Rubidium und Cäsium entzog sich der Inhalt des Tuches der genaueren Betrachtung, da das Metall jedes Mal sofort, wenn es aus der Röhre kam, sammt dem Tuch anfang zu brennen.

Alle Operationen, das Hineinschieben des Metallammoniums, das Abpressen, das Herausziehen des Tuches und das Verbinden des Rohres, das die abgepresste Lösung enthielt, mit der Analysirvorrichtung war stets das Werk von nur wenigen Augenblicken, sodass geringe Erwärmung und Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Röhre während des Abpressens bei den relativ grossen Substanzmengen, die zur Verwendung kamen, ohne erheblichen Einfluss bleiben mussten. Die Zusammensetzung der abgepressten Lösungen bestimmten wir nur beim Natrium, Kalium und Lithium, weil nur bei diesen dreien die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen uns bekannt war, um sie zum Vergleich heranziehen zu können.

Der Befund der abgepressten Lösungen war folgender:

1. beim Natrium: 1 Na: 9.02 NH_3 (gef. 0.0090 NaCl, 0.0743 NH_4Cl).
 1 Na: 8.88 NH_3 (gef. 0.0177 NaCl, 0.1438 NH_4Cl). Gehalt einer gesättigten Lösung: bei -80° : 1 Na: 5.2 NH_3 (siehe unten).

2. beim Kalium: 1 K: 4.57 NH_3 (gef. 0.0895 K_2SO_4 , 0.2511 NH_4Cl).
Gehalt einer gesättigten Kaliumlösung: bei -80° 1 K: 4.81 NH_3 (siehe unten).

3. beim Lithium: 1 Li: 4.08 NH_3 (gef. 0.0280 Li_2SO_4 , 0.1111 NH_4Cl).
Gehalt einer gesättigten Lithiumlösung: bei -80° 1 Li: 3.93 NH_3 (siehe unten).

Dass die gefundenen Werthe beim Natrium im Gegensatz zu denjenigen bei Kalium und Lithium nicht exacter mit denen der gesättigten Lösung übereinstimmen, wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, um wieviel empfindlicher die Natriumlösung gegen Temperaturerhöhung ist (zersetzt bei -20° und Atm. -Druck) als die Lösung des Kaliums oder gar des Lithiums, und so wird es gekommen sein, dass zu der abgepressten Lösung von dem Rückstand in dem Tuche in Folge der Temperaturerhöhung, welche das Pressen selber hervorruft, aus der Lösung im Tuche oder am Metall, noch etwas Ammoniak hindestillirt ist, welches den zu hohen Befund erklärt. Dass eine solche Annahme durchaus berechtigt ist, zeigt der in dieser Hinsicht unter günstigeren Versuchsbedingungen unternommene Centrifugirversuch, bei dem die Zusammensetzung der abgeschlenderten Lösung genau derjenigen einer gesättigten entsprach.

Es bleibt nach dem bisher Ausgeführten nur auffällig, dass die Zusammensetzung aller »Alkali ammoniumverbindungen« gleich 1 Me: 1 NH_3 ist, wenn man bei deren Darstellung so arbeitet, wie dies Joannis angegeben hat.

Man kann sich aber durch einen einfachen Versuch leicht davon überzeugen, ein wie unsicheres Kriterium für die Zusammensetzung des »Metall ammoniums« das erste Erscheinen des blanken Metalles ist und wie wenig dies für die Feststellung des Grenzwertes an Ammoniak besagen will, wenn man darauf die Charakterisirung desselben als einer Verbindung begründen wollte. Wenn man nämlich die beim Eindunsten einer Metall ammoniumlösung hochklettern den Massen mit einem gekühlten Eisenspatel immer wieder auf den Grund der Röhre zurückschiebt, so kann man z. B. beim »Natrium ammonium« mehr als die Hälfte des Ammoniaks, welches der Formel NaNH_3 entspräche, noch abdunsten lassen, ohne dass die Masse dauernd hell-metallische Stellen aufweisen wird, vorausgesetzt, dass das am oberen Rande der Röhre in seiner gewöhnlichen Farbe eventuell hervortretende Natrium mit dem Spatel in den Bereich der noch vorhandenen Flüssigkeit wieder zurückgebracht wird¹⁾. Erst wenn

¹⁾ Auch hierbei beobachtet man deutlich die Gegenwart von Lösung neben festeren Bestandtheilen selbst dann noch, wenn der Ammoniakgehalt schon bedeutend geringer geworden ist, als der Zusammensetzung 1 Me: 1 NH_3 entspräche.

die Menge der Lösung so geringfügig geworden ist, dass sie das ausgeschiedene Metall, auch wenn man es auf dem Boden der Versuchsröhre auf ein ganz kleines Volumen zusammengedrückt hat, nicht mehr von allen Seiten zu überziehen vermag, dann tritt dauernde Hellfärbung desselben ein. Der Zeitpunkt des dauernden Hervortretens von blankem Metall stellt also eine von der rein äusserlichen Beschaffenheit desselben abhängige Erscheinung dar und kann mit Aenderung der Volum- und Oberflächen-Beschaffenheit der metallischen Massen beliebig verschoben werden. Wenn gleichwohl beim Eindunsten der Lösungen der verschiedenen Alkalimetalle unter gleichen Bedingungen (Joannis' Verfahren) molekular annähernd gleich zusammengesetzte Rückstände erhalten werden, so lässt sich hierfür zur Zeit keine Erklärung geben, und es erscheint uns zwecklos, darüber zu discutiren, so lange uns jede Kenntniss von der Grösse der Oberflächenspannung der in Frage stehenden Lösungen einerseits und von deren Adhäsion an die Metalle andererseits fehlt.

B.

War durch die bisherigen Versuche gezeigt worden, dass die von Joannis als »Metallammonium« beschriebenen Rückstände als einheitliche chemische Verbindungen nicht anzusprechen sind, so war damit die Bildung chemischer Verbindungen zwischen Metall und Ammoniak als Ursache der Löslichkeit der Metalle doch noch nicht ausgeschlossen.

Um die Zahl der Möglichkeiten weiter einzuschränken, bestimmten wir daher nunmehr die Löslichkeit von Kalium, Natrium und Lithium in verflüssigtem Ammoniak innerhalb eines möglichst weiten Temperaturbereiches und unter sorgfältiger Beobachtung des jeweiligen Bodenkörpers — und zwar beim Kalium zwischen 0° und -100° , beim Natrium zwischen $+22^{\circ}$ und -105° , beim Lithium zwischen 0° und -80° . Es trat jedoch bei keiner Temperatur an Stelle des metallischen Bodenkörpers eine neue Phase auf, die auf die Bildung einer neuen Verbindung hätte schliessen lassen, und auch die ermittelten Löslichkeitscurven wiesen nirgends auf das Auftreten eines solchen hin. Der Bodenkörper bestand in allen Fällen aus Kalium bezw. Natrium oder Lithium. Die verwendeten Metallstückchen hatten nach der Behandlung mit Ammoniak noch dieselbe compacte Form, in der sie in die Versuchsröhre hineingebracht worden waren, und zeigten besonders beim Durchschneiden im Innern, den silberhellen Glanz der unveränderten Metalle.

Das Verfahren, das wir bei der Bestimmung der Löslichkeiten anwandten, war folgendes: Als Gefässe benutzten wir kleine, ca. 16—17 cm lange, 8—9 mm weite Filtrirschiessröhrchen von ähnlicher Art, wie wir sie oben bei den Centrifugirversuchen beschrieben haben. In den unteren Theil der Röhren brachten wir ca. 0.5 g Metall, condensirten darauf eine zur Lösung

der Gesamtmenge nicht ausreichende Menge Ammoniak, brachten darauf in die Kugel Watte und schmolzen am oberen Ende die Röhren zu, alles unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft in einer trocknen Wasserstoffatmosphäre. Wenn es sich um Temperaturen unter 0° handelte, benutzten wir als Bad einen Dewar-Cylinder, in welchem Alkohol durch zutropfende flüssige Luft auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde. Die Röhren wurden dann darin mit Hilfe eines kleinen Motors rasch auf- und abbewegt. Wie wir uns des öfteren überzeugt haben, war in allen Fällen die Sättigung der Lösung nach dreistündigem Schütteln erreicht. Darauf wurden die Röhren in dem Bade rasch umgedreht und darin so lange belassen, bis so viel Lösung durch das Wattefilter hindurchgeflossen war, dass es zu einer Analyse ausreichte. Alsdann wurden die Röhren in einen anderen Dewar-Cylinder, in welchem sich flüssige Luft befand, hineingeworfen, sodass darin alles auf einmal, oben wie unten, erstarren musste, und eine Destillation von Ammoniak von einem Theile eines Röhrens nach einem anderen so gut wie ausgeschlossen war.

Darauf wurde der untere Theil der Röhren, ohne dass sein Inhalt, die zu untersuchende gesättigte Lösung, dabei aufthaute, schnell angeritzt, dicht über der Lösung¹⁾ abgebrochen und in der erwähnten Weise analysirt.

Die Analyse der gesättigten Lösungen ergab folgende Werthe:

a) für das Kalium:

1 Grammatom löst sich:		Gefundene Einzeldaten:	
bei 0° in 4.74 Mol. NH_3	. . .	{ 4.72 (0.3633 K_2SO_4 , 1.0530 NH_4Cl))
		{ 4.75 (0.3325 » 0.9690 »)	
» -50° » 4.79 » »	. . .	{ 4.82 (0.4607 » 1.3640 »))
		{ 4.77 (0.1291 » 0.3782 »)	
» -100° » 4.82 » »	. . .	{ 4.82 (0.3513 » 1.0393 »))

Die Löslichkeit nimmt also mit der Temperatur ab, jedoch ist der Temperaturcoefficient ein sehr kleiner.

Der von Joannis bei 0° ermittelte Werth ist 1K:4.31 NH_3 .

b) für das Natrium:

1 Grammatom löst sich:		Gefundene Einzeldaten:	
bei $+22^{\circ}$ in 6.14 Mol. NH_3	. . .	{ 6.19 (0.3376 NaCl , 1.9128 NH_4Cl))
		{ 6.10 (0.4370 » 2.4376 »)	
» 0° » 5.87 » »	. . .	{ 5.92 (0.3742 » 2.0258 »))
		{ 5.82 (0.2027 » 1.0789 »)	
» -30° » 5.52 » »	. . .	{ 5.51 (0.4038 » 2.0350 »))
		{ 5.53 (0.4979 » 2.5178 »)	
» -50° » 5.39 » »	. . .	{ 5.45 (0.3868 » 1.9292 »))
		{ 5.32 (0.3503 » 1.7068 »)	
» -70° » 5.20 » »	. . .	{ 5.20 (0.1544 » 0.7347 »))
		{ 4.98 (0.2353 » 1.0730 »)	

¹⁾ Bei diesem Verfahren wurde der Fehler, welcher durch die geringe Menge des aus dem Dampfraum über der Lösung stammenden und an den Wänden der Röhren condensirten Ammoniaks bedingt war, nach Möglichkeit eliminirt.

Auch diese Werthe weichen ihrem absoluten Betrage nach von denen ab, die Joannis ermittelt hat (s. oben S. 830); ihr Gang mit der Temperatur ist der gleiche, indem wir zwar eine geringere, jedoch gleichfalls eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Löslichkeit fanden. Die Abweichungen sind jedenfalls auf die Verschiedenheit der angewandten Methoden zurückzuführen. Die Wahrscheinlichkeit der grösseren Genauigkeit liegt wohl auf unserer Seite, da wir eine regelrecht gesättigte Lösung vom Bodenkörper abfiltrirt und analysirt haben, während Joannis eine verdünnte Lösung eindampfte und das Constantwerden des Dampfdruckes über der Lösung als Criterium ihrer Sättigung ansah.

c) für das Lithium:

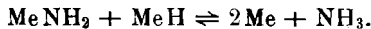
1 Grammatom löst sich:		Gefundene Einzeldaten:	
bei	0° in 3.93 Mol. NH ₃ . . .	{ 3.87 (0.3146 Li ₂ SO ₄ , 1.1823 NH ₄ Cl)	
		{ 3.99 (0.5128 » 1.9903 »)	
»	— 25° » 3.93 » » . . .	{ 3.95 (0.5256 » 2.0163 »)	
		{ 3.92 (0.2882 » 1.0970 »)	
»	— 50° » 3.93 » » . . .	{ 3.90 (0.4820 » 1.8283 »)	
		{ 3.96 (0.4413 » 1.7001 »)	
»	— 80° » 3.93 » » . . .	{ 3.86 (0.1399 » 0.5249 »)	
		{ 3.99 (0.4368 » 1.6957 »)	

Die Löslichkeit des Lithiums in verflüssigtem Ammoniak ist somit merkwürdiger Weise zwischen 0° und — 80° constant.

Moissan fand bei Zimmertemperatur in offener Röhre 1 Li:3.3—2.7 NH₃.

C.

Es erübrigte noch, zu prüfen, ob bei der Auflösung der Alkalimetalle in verflüssigtem Ammoniak sich eventuell ähnliche umkehrbare Reactionen abspielten wie bei der Auflösung von Schwefel, etwa derart, dass sich gleichzeitig eine Metallstickstoffverbindung neben einer Metallwasserstoffverbindung bildete, welche beide beim Entfernen des Ammoniaks unter Rückbildung des Metalls etwa im Sinne nachstehender Gleichung auf einander einwirken könnten:



Beim Sulfammonium war uns der Nachweis einer derartigen Reaction auf die Weise gelungen, dass wir die Wasserstoffverbindung mit Hilfe von Silberjodid als Schwefelsilber aus der Lösung ausfällten und im Filtrat den Schwefelstickstoff feststellten. Ausserdem konnten wir einen zweiten Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme dadurch erbringen, dass wir aus Schwefelstickstoff und Schwefelwasserstoff in verflüssigtem Ammoniak umgekehrt die blaue Sulfammoniumlösung synthetisirten.

Der erste Weg, nämlich die Trennung der eventuell vorhandenen Stickstoff- und Wasserstoff-Verbindungen durch Fällung zu erreichen, war bei den Metall-Ammoniaklösungen von vornherein wenig aussichtsreich. Nach dieser Richtung hin unternommene Versuche zeigten das alsbald: Beispielsweise fiel beim Zusammenbringen einer frisch bereiteten Lösung von Kalium in Ammoniak mit einer ebensolchen Lösung von Bleijodid eine der angewandten Kaliummenge äquivalente Menge metallischen Bleis aus. Die Lösung verhielt sich wie eine einfache Lösung von metallischem Kalium.

Der zweite Weg, nämlich der der Synthese einer Metallammoniumlösung aus Metallamid und Metallhydrid, schlug ebenso in allen Fällen fehl. Die Amide sämtlicher Alkalimetalle wurden mit ihren Hydriden in verflüssigtem Ammoniak bei den verschiedensten Temperaturen zusammengebracht, aber niemals zeigte sich eine Spur einer Blaufärbung in der Lösung.

Um die Gründe für dieses vom Schwefel abweichende Verhalten der Metalle gegen verflüssigtes Ammoniak klar zu stellen, ergänzten wir die oben beschriebenen Versuche noch durch einige weitere hinsichtlich der Beständigkeit 1. der Metallammoniaklösungen und 2. der Hydride gegen verflüssigtes Ammoniak und ermittelten, im Einklang mit einzelnen entsprechenden qualitativen Angaben von Moissan und Joannis, Folgendes:

1. Die Lösungen aller Alkalimetalle im flüssigen Ammoniak zersetzen sich beim Stehen bei Zimmertemperatur im Rohre mehr oder minder langsam unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Metallamid nach der Gleichung:



So fanden wir an circa halb gesättigten Lösungen etwa folgende Zeiten, die vergingen, bis vollständige Zersetzung und Entfärbung eingetreten war (die Röhren wurden zeitweilig geöffnet, um den entwickelten Wasserstoff abblasen zu lassen):

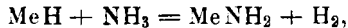
beim Cäsium	1— 2 Stunden,
» Rubidium	6—10 »
» Kalium	2— 3 Tage,
» Natrium	2— 3 Wochen,
» Lithium	2— 3 » .

Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Zersetzung erheblich: Lässt man Natrium- oder Lithium-Lösungen z. B. statt bei Zimmertemperatur bei 60° stehen, so ist die Zersetzung schon nach wenigen Stunden vollständig eingetreten. Temperaturerniedrigung kann sie so erheblich verlangsamen, dass es den Anschein haben mag, als sei das Metall dem Ammoniak gegenüber stabil geworden.

Dass dies aber auch bei tiefen Temperaturen nicht der Fall ist, lässt sich zeigen¹⁾, wenn man diesen Lösungen spezifische Wasserstoffkatalysatoren, z. B. etwas Platinasbest, zusetzt. Alsdann beobachtet man, dass z. B. die Kaliumlösung bei -60° schon in $1\frac{1}{2}$ Stunden vollständig in Amid und Wasserstoff umgewandelt wird.

Beachtet man die Thatsache, dass die untere Grenze der Bildungsmöglichkeit der Alkalimetalllösungen in der Nähe des Schmelzpunktes des Ammoniaks (-78°) liegt, und dass bei -60° der Zerfall ein so bedeutender sein kann, so ist ohne weiteres klar, dass, falls die blauen Lösungen überhaupt eine Verbindung enthalten, diese unter allen Umständen gegenüber Amid und Wasserstoff metastabiler Natur sein muss.

2. Was die Einwirkung des verflüssigten Ammoniaks auf die Alkalimetallhydride anlangt, so stellten wir fest, dass bei allen sich eine Reaction in folgendem Sinne abspielt:



und zwar verläuft sie mindestens bei Atmosphärendruck so gut wie vollständig von links nach rechts.

In einem Falle, beim Kalium nämlich, wurde diese Reaction von uns quantitativ verfolgt.

Ueber frisch bereitetem und in flüssiger Luft abgekühltem reinem Kaliumhydrür wurde in einem Rohre Ammoniak condensirt und das kalt gehaltene Rohr darauf mit der Quecksilberluftpumpe völlig evacuirt. Dann trat nach dem Aufthauen des festen Ammoniaks die Reaction ein. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde das Rohr wieder mit flüssiger Luft abgekühlt, sodass alles Ammoniak wieder fest wurde, und der Wasserstoff wurde in ein Eudiometer übergeführt und gemessen: Da das directe Abwägen des selbstentzündlichen Kaliumhydrürs mit Schwierigkeiten verknüpft ist, wurde die angewandte Menge in der Weise festgestellt, dass nach der Reaction und nach dem Verdunsten des Ammoniaks durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure das entstandene Amid in Chlorid übergeführt und als solches gewogen wurde.

Gef. 0.3742 g KCl, entsprechend 0.2006 g KH: 120.8 ccm H (22.4° , 765 mm), entsprechend 0.0101 g H (ber. 0.0100 g).

Bezüglich der Lebhaftigkeit der Reaction zeigen die verschiedenen Alkalihydride Unterschiede, die den zugehörigen Metallammoniaklösungen in der Reihenfolge ziemlich entsprechen. Und zwar zersetzen sich die Hydride des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums schon beim Schmelzpunkt des Ammoniaks mit vom Cäsium zum Kalium abnehmender Heftigkeit. Natriumhydrid wird erst gegen -40° von Ammoniak sichtlich angegriffen und verwandelt sich dabei sehr langsam, bei $+20^{\circ}$ jedoch rasch, in Amid. Lithiumhydrid bedarf selbst

¹⁾ Die Verwendung von Katalysatoren zur Aufsuchung von Stabilitätsgrenzen dürfte sich vielleicht auch bei anderen Gelegenheiten empfehlen.

bei gewöhnlicher Temperatur mehrerer Tage, ehe es völlig in Amid verwandelt ist. Von den Amiden selbst sind die des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums reichlich, die des Natriums und Lithiums sehr wenig löslich in Ammoniak, woraus sich die erschwerte Umwandlung der Hydrüre der beiden Letzteren in Amide erklärt.

Diese Unbeständigkeit der Alkalihydride gegen Ammoniak, zusammengehalten mit dem metastabilen Charakter der Metalllösungen, machen es leicht verständlich, dass diese Lösungen sich aus dem in Ammoniak stabilen Amid und dem instabilen Hydrid nicht aufbauen, wie auch andererseits analytisch nachweisbare Mengen des Letzteren überhaupt nicht enthalten können.

Zusammenfassung.

Die sogenannten »Metallammoniumverbindungen« des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind keine chemischen Verbindungen, sondern bestehen aus Gemischen von Metall und anhaftender, flüssiger, gesättigter Lösung.

Die Löslichkeit von Lithium, Natrium und Kalium wurde innerhalb möglichst weiter Temperaturintervalle ermittelt; hierbei wurde festgestellt, dass sich neben Metall und gesättigter Lösung niemals das Auftreten einer anderen festen oder flüssigen Phase beobachten liess.

Die Veranlassung für die unter äusserst geringer Wärmetönung vor sich gehende Auflösung der Alkalimetalle sind auch auf keinen Fall Umsetzungen ähnlicher Art, wie sie zwischen Schwefel und flüssigem Ammoniak stattfinden.

Die Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak sind daher als wirkliche Lösungen anzusprechen, und es enthalten dann den Bestimmungen von Joannis zufolge die Natrium- und Kalium-Lösungen die Moleküle Na_2 und K_2 in nicht merklich dissoziiertem¹⁾ Betrage.

Der Begriff »Alkalimetallammonium« ist gleich dem Begriff »Sulfammonium« somit aus der Literatur zu streichen. In wieweit diejenigen des »Calcium-, Strontium- und Baryum-Ammoniums« berechnigt sind, werden weitere Untersuchungen entscheiden.

¹⁾ Das ist wohl mit ein Grund für die geringen Wärmetönungen bei der Bildung dieser Lösungen.