

### 334. Otto Ruff und Julian Zedner: Über die Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingeg. am 12. Mai 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Vor 2 Jahren hat der eine von uns gemeinschaftlich mit Geisel<sup>1)</sup> festgestellt, daß die von Joannis<sup>2)</sup> als Metall-Ammonium-Verbindungen bezeichneten Rückstände, die man beim Verdunsten der Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak erhält, nichts anderes sind, als die reinen Metalle mit einem dünnen Überzug von gesättigter Lösung des Metalls in flüssigem Ammoniak; dabei blieb es dahingestellt, in welcher Form das Alkalimetall in der Lösung selbst enthalten ist.

Hr. Joannis<sup>3)</sup> hält seine Ansicht demgegenüber nach wie vor aufrecht, ohne aber neues experimentelles Material beizubringen. Wir verzichten deshalb auf eine Entgegnung, die nur unnötige Wiederholungen brächte, zumal wir der Ansicht sind, daß jeder Fachgenosse, der für die Frage Interesse hat, sich leicht ein eigenes Urteil bilden kann, wenn er den von Ruff und Geisel<sup>4)</sup> beschriebenen Versuch wiederholt, auf den Hr. Joannis in seiner Erwiderung überhaupt nicht eingegangen ist<sup>5)</sup>.

Um unsere früheren Beobachtungen zu ergänzen, haben wir nun die Siede- und Schmelzpunktskurven der Ammoniaklösungen von Kalium, Natrium und Lithium verschiedenster Konzentrationen aufge-

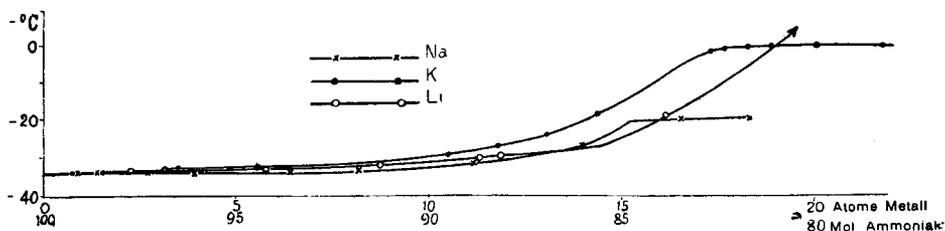
<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 828 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [8] **7**, 5 [1906].      <sup>3)</sup> Ebenda **11**, 101 [1907].

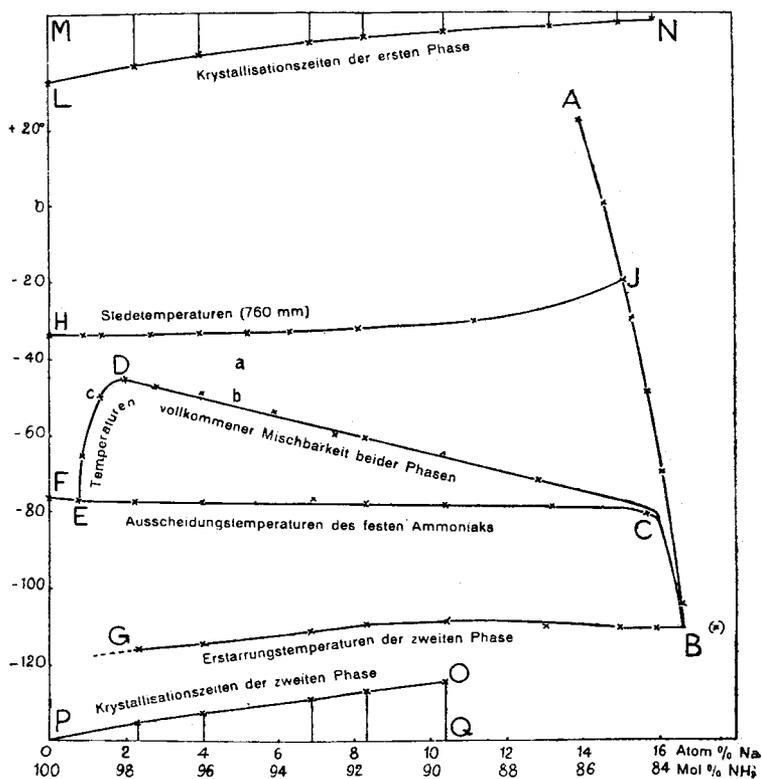
<sup>4)</sup> l. c. S. 832.

<sup>5)</sup> Bereitet man das »Metallammonium« genau so, wie es Joannis (l. c.) für seine Analysen darstellte, indem man eine bestimmte Metallmenge in überschüssigem Ammoniak löst und dann allmählich unter häufigem Umkehren und Durchmischen der Lösung soviel Ammoniak verdunsten läßt, bis ein weiterer Ammoniakverlust eine Bloßlegung blanken Metalls zur Folge hat, so erhält man die schon häufig beschriebenen bronze-kupferfarbenen Massen. Daß diese, auch wenn sie unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen eine einfache molekulare Zusammensetzung zeigen, dennoch keinen einheitlichen Körper darstellen, vielmehr aus einem Gemenge von fester und flüssiger Substanz bestehen, erkennt man, wenn man sie mit einem trocknen, gut abgekühlten Glasstab zusammendrückt. Es zieht sich dann nämlich eine deutlich sichtbare bronzefarbene Flüssigkeit hinter den zusammengesobenen Massen her.

nommen und auf Grund derselben einerseits die in Fig. 1 gezeichneten Siedekurven, andererseits das in Fig. 2 gegebene Zustandsdiagramm für



Figur 1.



Figur 2.

Natriumlösungen mit Temperatur und Konzentrationen als Koordinaten entworfen; das letztere stimmt mit dem von C. A. Kraus jüngst mitgeteilten<sup>1)</sup> und auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen und theoretischen

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1557 [1907].

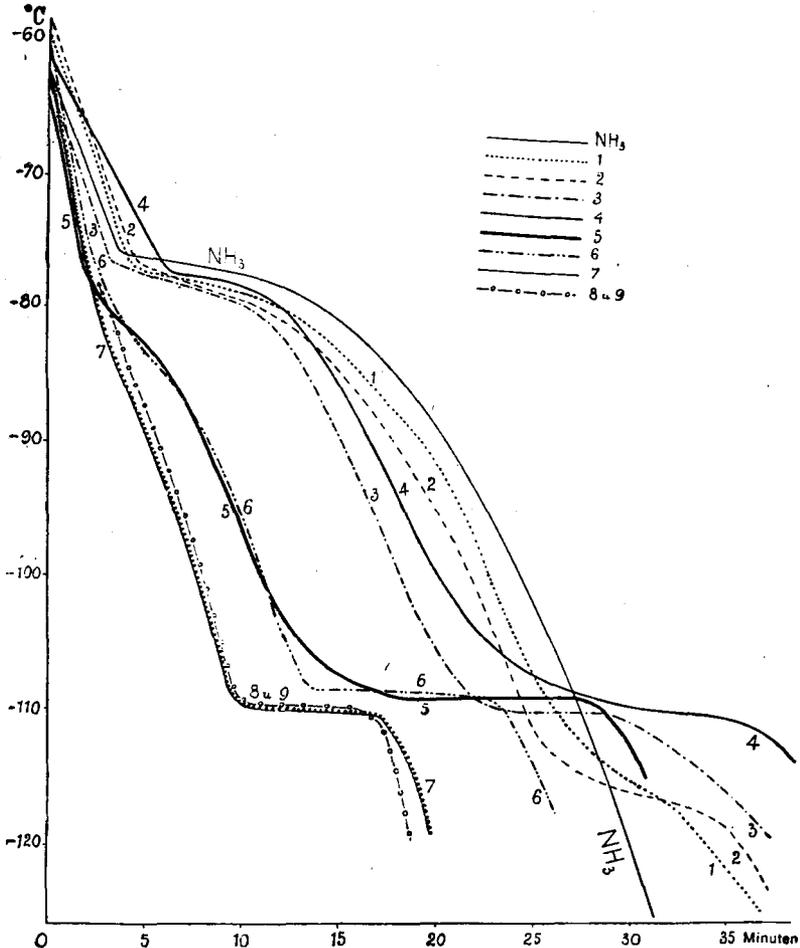
tischen Überlegungen erschlossenen nur in seiner Grundform annähernd überein und bringt für dasselbe die zahlenmäßigen Unterlagen.

Die Siedekurven auf Fig. 1, in welcher als Abszissen die Konzentrationen, als Ordinaten die Temperaturen der Tabelle 1 verwendet sind, weichen bei geringen Konzentrationen von dem normalen Verlauf der Siedekurve einer Lösung mit steigendem Gehalt an gelöstem Stoffe nur wenig ab. Aber schon bei Konzentrationen von etwa 8 Atomprozenten Metall wird der Siedepunkt mit steigender Konzentration anormal stark erhöht. Es ist dies um so bemerkenswerter, als Ammoniak die kleinste bekannte molekulare Siedepunktserhöhung, nämlich 3.5, aufweist, und findet eine befriedigende Erklärung vielleicht am ehesten in der Annahme, daß die Alkalimetalle und Ammoniak Verbindungen bilden, durch welche die aktive Masse des Lösungsmittels mit zunehmender Konzentration an Metall in starkem Maße herabgesetzt und damit auch der Dampfdruck der Lösung stark erniedrigt wird. Über die Zusammensetzung der möglichen Verbindungen läßt sich aus dem Verlauf der Kurven kaum viel mehr entnehmen, als daß die Verbindungen von Lithium und Natrium etwa gleich viel Ammoniak, aber weniger als die Verbindung von Kalium enthalten werden.

Die Siedekurve für Natrium haben wir in unserm Zustandsdiagramm auf Fig. 2 nochmals wiedergegeben, um dieses nach oben hin zu begrenzen (*HJ*); das Diagramm ist nach den in Fig. 3, auf Grund der Tabelle 2, gezeichneten Zeit-Temperaturkurven der Erstarrung und nach den Daten der Tabelle 4 entworfen worden. Es gibt dem Gesamtverhalten von Natrium-Ammoniak-Lösungen unterhalb ihrer Siedetemperatur bei Atmosphärendruck im ganzen Konzentrationsgebiet bis zur Sättigung an Alkalimetall (auf der Linie *AB*<sup>1)</sup>) anschaulichen Ausdruck. Bei Temperaturen über  $-46^{\circ}$  existiert im ganzen Konzentrationsgebiet bis zur gesättigten Lösung nur eine flüssige Phase; aber ähnlich wie bei einer Lösung von Phenol in Wasser erfolgt unterhalb einer bestimmten Temperatur, die in unserm Diagramm durch die Linie *FEDCB* genauer definiert ist, eine Trennung dieser einen Phase in zwei flüssige oder aber eine feste und eine flüssige Phase. Die flüssigen Phasen unterscheiden sich durch verschiedene Konzentration, verschiedene Farbe und verschiedenes spezifisches Gewicht. Bei größeren Konzentrationsunterschieden ist die eine Phase, und zwar die an Natrium konzentriertere, spezifisch leichter und undurchsichtig bronzefarben, die andere, verdünntere dagegen spezifisch

<sup>1)</sup> Die Punkte dieser Linie hat der eine von uns schon früher gemeinschaftlich mit E. Geisel (l. c.) ermittelt.

schwerer, in sehr verdünnten Lösungen durchsichtig und tiefblau. Die feste Phase besteht aus festem, wahrscheinlich reinem Ammoniak. Die Konzentrationen der beiden flüssigen Phasen weichen mit sinkender Temperatur außerordentlich stark auseinander, derart, daß die verdünntere Ammoniaklösung bei ihrer scheinbaren Erstarrungstemperatur (»scheinbar«, weil die Lösung zwar ihrer weitaus größten Menge



Figur 3.

nach, aber doch nur teilweise erstarrt) nur noch etwa 0.7 Atomprozent enthält, während die konzentriertere Lösung zur selben Zeit etwa 16 Atomprozent aufweist, d. h. sich schon ganz nahe der Sättigung mit Alkalimetall befindet.

So ergibt sich nun aus unserem Diagramm etwa Folgendes:

Aus Lösungen mit kleinerer Konzentration als 0.7 Atomprozenten Natrium scheidet sich beim Abkühlen zunächst reines festes Ammoniak aus, während sich die Mutterlauge an Alkalimetall bis zur Konzentration des Punktes *E* anreichert. Im Punkt *E* bestehen also festes Ammoniak und flüssige Lösung neben einander; er darf daher nicht als eutektischer Punkt bezeichnet oder aufgefaßt werden. Bei weiterer Wärmeentziehung bzw. Temperaturerniedrigung vermindert sich die Konzentration der flüssigen Lösung an Ammoniak den Linien *EC* und *CB* folgend weiter, bis schließlich im Punkte *B* die Sättigung an Natrium erreicht ist und völlige Erstarrung eintritt; der Punkt *B* bezeichnet also die Konzentration des wirklichen Eutektikums zwischen Ammoniak und Natrium. (Eine andere Auffassung, s. jedoch unten.) Beim Abkühlen von Lösungen mit größerer Konzentration als 0.7 Atomprozenten Natrium, und zwar bis ca. 16 % (z. B. einer solchen der Konzentration *a*) trifft man zunächst die Linie *EDC* (im Punkt *b*), auf der die Scheidung in die zwei flüssigen Phasen (der Konzentration *b* und *c*) stattfindet. Jede dieser ändert zugunsten der anderen Phase ihre Konzentration weiter, mit sinkender Temperatur auf den Linien *DE* und *DC*, den Punkten *E* bzw. *C* zustrebend, in welchen bei beiden die Ausscheidung von reinem festem Ammoniak erfolgt. Infolgedessen erreicht auch die Konzentration der Mutterlauge aus *E*, wieder der Linie *EC* folgend, die Konzentration *C*. Von da ab wird auf *CB* nur noch wenig festes Ammoniak ausgeschieden, bis in *B* wieder das Eutektikum erreicht ist. Aus Lösungen mit 16–16.7 Atomprozenten Natrium scheidet sich unterhalb  $-81^{\circ}$  nur festes Ammoniak aus, bis die Konzentration *B* und damit das Eutektikum erreicht ist. Das Eutektikum *B*, das nach den weiter unten gegebenen Ausführungen auch eine Verbindung  $\text{Na}(\text{NH}_3)_5$  darstellen kann, bildet eine Masse von bleifarbenen, metallglänzenden Krystallen, die beim Schmelzen in die schon oben beschriebene, bronzefarbene Flüssigkeit übergehen.

Was die in den bisherigen Ausführungen noch nicht erwähnten Kurven unseres Zustandsdiagramms betrifft, so gibt die Kurve *GB* die Erstarrungspunkte der konzentrierteren Phase wieder, so wie man sie beim Abkühlen von Lösungen beliebiger Konzentration wirklich beobachtet (Tab. 2); deren gekrümmter Verlauf scheint uns nach dem Verlauf der übrigen Kurven keine andere Erklärung zuzulassen, als diejenige, daß er durch experimentelle Unzulänglichkeiten veranlaßt ist. In den Dreiecken *LMN* und *OPQ* finden die beobachteten Krystallisationszeiten der ersten und zweiten Phase ihren Ausdruck (Tab. 2). Die Krystallisationszeiten der zweiten Phase ergaben jenseits 13 Atom-

prozenten Natrium wohl allein der Versuchsschwierigkeiten halber, teils etwas größer werdende, teils etwas kleiner werdende Zahlen gegenüber den zuvor beobachteten<sup>1)</sup> und sind daher bei diesen Konzentrationen nicht mehr eingezeichnet worden.

Unser Zustandsdiagramm läßt im Gegensatz zu unseren Siedekurven ohne weiteres keinen Schluß auf die Existenz einer chemischen Verbindung zwischen Natrium und Ammoniak zu. Die Ausscheidung von festem Ammoniak ließ sich noch bis zu dem Punkt *C* verfolgen, und auch die Erstarrungszeiten der beiden flüssigen Phasen zeigten keine ausgesprochenen Maxima oder Minima, die auf eine Verbindung schließen ließen. Gleichwohl ist die Existenz einer Verbindung von Natrium und Ammoniak wohl möglich; sie macht nur eine der beiden folgenden Voraussetzungen nötig. Entweder wird die feste Verbindung erst unterhalb der Erstarrungstemperatur des festen Ammoniaks stabil; oder aber (diese Voraussetzung deckt sich, wie man bei näherem Zusehen finden wird, zum Teil mit der ersten) die Löslichkeit des Ammoniaks in der festen Verbindung ist bei deren unter dem Schmelzpunkt des Ammoniaks liegenden Erstarrungstemperatur so klein, daß das Eutektikum der Verbindung mit dem Ammoniak praktisch mit der Erstarrungstemperatur der reinen Verbindung selbst zusammenfällt. Unter der zweiten Voraussetzung ist die Zusammensetzung der gesuchten Verbindung nach unserem Zustandsdiagramm durch den Punkt *B* mit 16.7 Atomprozenten, d. h. durch die Formel  $\text{Na} \cdot 5 \text{NH}_3$ , gegeben. Da im Punkte *B*, der der Löslichkeitskurve von Natrium in Ammoniak, *AB*, angehört, auch Sättigung an Natrium vorhanden ist, so würde aus der Annahme obiger Verbindung folgen, daß auch die Löslichkeit des Natriums in der Verbindung  $\text{Na} \cdot 5 \text{NH}_3$  bei ihrem Schmelzpunkt,  $-111^\circ$ , praktisch = Null ist, und daß die Verbindung oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Ausscheidung von Natrium dissoziiert. Ihr Dissoziationsgrad wäre dann etwa bis zur Siedetemperatur des Ammoniaks durch die Linie *BI* bestimmt.

#### Experimentelles.

Zu den Siedepunktsbestimmungen verwandten wir den von Beckmann für seine Bestimmungen in flüssigem Chlor benutzten Apparat<sup>2)</sup>. Durch das eingeschmolzene Einleitungsrohr wurde das

<sup>1)</sup> Die Lötstelle des Thermoelements befand sich bei diesen Konzentrationen in der Nähe der Grenzschicht.

<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **51**, 100 [1906].

getrocknete Ammoniakgas hineindestilliert, nachdem es vorher zur Reinigung und zur Entfernung jeder Spur Feuchtigkeit in einem mit metallischem Natrium beschickten Gefäß kondensiert worden war. Das als Rückflußkühler dienende Kugelrohr, das von einem mit Alkohol und fester Kohlensäure gefüllten Dewargefäß umgeben war, trug zum Schutze gegen Feuchtigkeit ein mit Natrium und Natronkalk beschicktes Trockenrohr. In dieses wurde bei der Untersuchung der Kaliumlösungen außerdem durch ein seitliches Ansatzrohr Wasserstoff eingeleitet, um den Luftsauerstoff fern zu halten. Beim Lithium und Natrium erwies sich diese Vorsichtsmaßregel, wie wir uns durch Kontrollversuche überzeugten, als unnötig, während sie beim Kalium zur Erreichung konstanter Siedetemperaturen unerlässlich war. Die angewandte Ammoniakmenge betrug in der Regel 10—14 g. Um Siedeverzüge zu verhindern, wurden Quarzstückchen und zwar immer in gleicher Menge (10 g) in das Siedegefäß gebracht, auch wurden einzelne Windungen der Siedespirale zu scharfen Zacken ausgezogen. Das Siedegefäß war mit einem Glasmantel umgeben und befand sich mit diesem in einem Bad von Alkohol, der durch Einwerfen von fester Kohlensäure bis wenig unter die Temperatur des siedenden Ammoniaks abgekühlt wurde. Die Siedetemperaturen wurden an einem Beckmannschen Thermometer abgelesen, und zwar der Gleichmäßigkeit wegen immer, wenn das äußere Bad  $-38^{\circ}$  hatte. Nachdem der Siedepunkt des Ammoniaks bestimmt war, wurde dieses wieder abgekühlt und dann eine gewogene Menge Alkalimetall aus einem mit Wasserstoff gefüllten Wägeröhrchen zugegeben. Das Einwurfrohr war mit einem Hahn verschlossen, dessen dicker Stopfen nur zur Hälfte durchbohrt war. Das Metall wurde in die nach außen offene Bohrung hineingegeben und der Hahn dann schnell herumgedreht, so daß die Substanz hinunterfiel. Auf diese Weise wurde der sonst schwer zu vermeidende Verlust an Ammoniak und der Eintritt von Luft ausgeschlossen. War dann der Siedepunkt der Lösung ermittelt, so wurde eine weitere Portion des Metalles eingeworfen, so daß in jeder Versuchsreihe etwa 3 bis 6 Bestimmungen ausgeführt werden konnten. Zur Kontrolle wurden viele derselben doppelt ausgeführt, indem die Lösung zwischen den beiden Siedepunktsbestimmungen um mehrere Grad unter den Siedepunkt abgekühlt wurde; wir konnten uns dabei überzeugen, daß dieser bei allen Lösungen auf 1—2 Tausendstel Grad konstant war (und zwar betrug er für das Ammoniak  $33.45^{\circ}$  bei 760 mm B.).

Um die Menge des verwandten Ammoniaks zu ermitteln, wurde dieses nach Beendigung des Versuchs, zunächst durch einfaches Abdünstenlassen, später eventuell durch Erwärmen, schließlich mittels

eines durch das Siedegefäß geleiteten Wasserstoffstroms und Zulaufenlassen von absolutem Alkohol<sup>1)</sup> in drei mit einander verbundene Stocksche Vorlagen hineindestilliert, in denen sich überschüssige titrierte Salzsäure befand, die dann zurückeritriert wurde.

Die gefundenen Siedepunkte wurden auf den normalen Barometerstand reduziert. Wir erhielten so die folgenden Werte und daraus die in Fig. 1 gezeichneten Kurven.

Tabelle I.

Ammoniak g	Natrium g	Atomprozent Natrium	Reduzierter Siedepunkt	[Mol.-Gew.] ( $k_{\text{Anilin}} = 3.5$ )
12.20	0.153	0.91	— 33.33°	36.2
12.20	0.236	1.41	33.27	36.6
10.29	0.388	2.70	33.20	48.7
10.29	0.574	3.94	33.15	62.9
10.29	0.774	5.23	33.1	75.4
10.29	0.956	6.38	33.0	73.4
10.29	1.243	8.13	32.6	50.7
10.29	1.762	11.16	30.5	20.1
9.77	2.149	13.98	27.0	—
9.77	2.616	16.52	19.4) ge-	—
9.77	2.961	18.30	19.4) sättigt	—

Ammoniak g	Kalium g	Atomprozent Kalium	Reduzierter Siedepunkt	[Mol.-Gew.] ( $k_{\text{Anilin}} = 3.5$ )
10.62	0.182	0.76	— 33.2°	74.8
10.62	0.364	1.49	33.1	65.6
10.62	0.577	2.36	33.0	64.0
11.57	0.972	3.52	32.7	74.5
11.57	1.560	5.54	32.5	67.9
12.36	3.327	10.50	29.0	—
12.36	3.769	11.73	26.6	—
12.36	4.123	12.88	23.9	—
12.36	4.742	14.33	18.3	—
13.62	6.549	17.32	2.4	—
13.62	6.701	17.66	1.2	—
13.62	6.998	18.28	0.6	—
13.62	7.265	18.87	0.4	—
13.62	7.826	20.02	0.2) ge-	—
13.62	8.606	21.64	0.2) sättigt	—

<sup>1)</sup> Infolge der höheren Schmelztemperatur des Lithiums sprang beim Einlassen des Alkohols zu diesem Metall häufig das Siedegefäß.

Ammoniak	Lithium	Atomprozent Lithium	Reduzierter Siedepunkt	[Mol.-Gew.] ( $k_{\text{Anilin}} = 3.5$ )
g	g			
9.62	0.095	2.31	- 33.1°	10.9
10.76	0.144	3.17	33.0	11.6
9.62	0.243	5.74	32.7	12.3
10.76	0.421	8.72	31.7	7.7
10.76	0.561	11.28	29.8	5.0
9.62	0.536	11.83	29.5	4.9
9.62	0.757	16.04	19.4	—
			etwa) ge- + 63) sättigt	—

Um einen Anhaltspunkt über die Molekulargrößen zu erhalten, welche den bei Aufstellung vorstehender Tabelle beobachteten Siedepunktserhöhungen entsprechen (deren exakte Werte haben wir der Raumersparnis halber nicht wiedergegeben), bestimmten wir die Siedepunktskonstante des Ammoniaks mit Anilin und fanden sie in guter Übereinstimmung mit Franklin und Kraus<sup>1)</sup> zu  $K = 3.3-3.6$ . Für die Berechnungen benutzten wir den Mittelwert 3.5. Unter Zugrundelegung dieses Wertes errechnet sich bei Konzentrationen von 1 bis ca. 8 Atomprozenten Metall für das Molekulargewicht des Lithiums und Kaliums der etwa einfache bis doppelte, für dasjenige des Natriums der etwa ein- bis vierfache Wert des Atomgewichtes. Die erhaltenen Werte sind in der letzten Spalte der vorstehenden Tabelle verzeichnet.

Das Ende der Siedekurve wird beim Siedepunkt der an Alkalimetall gesättigten Lösung erreicht. Diese hat nach Ruff und Geisel (l. c.) beim Natrium eine Konzentration von 15.1 Atomprozenten, beim Kalium eine solche von 17.5 und beim Lithium von 25.5. Der Siedepunkt der gesättigten Lösung fällt auch mit derjenigen Temperatur zusammen, bei welcher der erste Angriff von Ammoniak auf das Metall von Moissan<sup>2)</sup> beobachtet wurde. Dieser Forscher erhielt für Lithium, Natrium und Kalium bezw. die Temperaturen

$$+ 70^{\circ}; \quad - 2^{\circ}; \quad - 20^{\circ},$$

während wir (vergl. obige Tabelle) die Siedepunkte zu

$$\text{ca. } + 63^{\circ}; \quad - 0.2^{\circ}; \quad - 19.4^{\circ}$$

fanden.

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. **20**, 836 [1898].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **127**, 687 [1898].

Zu den Gefrierpunktsbestimmungen benutzten wir einen Apparat, der dem von Beckmann<sup>1)</sup> für das Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen beschriebenen Gefrierrohr mit elektromagnetischer Rührvorrichtung nachgebildet war, wobei allerdings einige für den vorliegenden Zweck notwendige Änderungen vorgenommen wurden. Das Gefriergefäß hatte ebenso wie das Siedegefäß ein eingeschmolzenes Einleitungsrohr für das Ammoniak, auch die Einwurfvorrichtung für das Alkalimetall war der oben beschriebenen ähnlich.

Das Gefriergefäß war 20 cm hoch und 2.5 cm weit; mit der Flüssigkeit war es nur bis zur Höhe von etwa 5 cm gefüllt. In 7 cm Höhe war es von einem Kautschukring umgeben; an diesem war unten ein Mantel befestigt, der während des Erstarrens in flüssige Luft eintauchte. Dabei mußte das Niveau der flüssigen Luft immer konstant gehalten werden, da man sonst keine brauchbaren Werte bekam. Um das lästige Hinaufkriechen der Lösung, das zu störenden Konzentrationsänderungen geführt hätte, zu verhindern, war oberhalb des erwähnten Kautschukringes ein zweiter Mantel angebracht, der während des Auftauens der Schmelze mit fester Kohlensäure gefüllt wurde und so als Rückflußkühler diente. Die Menge des angewandten Ammoniaks wurde nach jedem Versuch wie bei den Siedepunktsbestimmungen festgestellt. Die Temperaturmessung geschah mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Kupfer-Konstantan-Element, dessen elektromotorische Kraft in gleichen Zeitintervallen ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Minute) mit dem Lindeckschen Kompensationsapparat<sup>2)</sup> gemessen wurde.

Bei der Ausführung der Versuche beobachtet man an Natriumlösungen fast in dem ganzen Konzentrationsgebiet, unterhalb der Temperatur des schmelzenden Ammoniaks (und auch noch etwas oberhalb) zwei flüssige, verschieden gefärbte Schichten; die obere konzentriertere ist bronzefarben, die untere blau. Jede der beiden Schichten krystallisiert für sich; dementsprechend läßt auch jede unserer Zeittemperaturkurven (mit Ausnahme derjenigen von reinem Ammoniak und der gesättigten Lösung) zwei unterschiedliche Krystallisationsperioden erkennen. Wir geben in Fig. 3 ein Beispiel einer in zwei Versuchsreihen (erste Reihe Kurven 1—5, zweite Kurven 6—9) erhaltenen Kurvenschar wieder, die bei der Aufstellung nachstehender Tabelle und des Diagramms in Fig. 2 Verwendung gefunden hat.

<sup>1)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **21**, 240 [1896].

<sup>2)</sup> Vergl. Lindeck & Rothe, Ztschr. für Instr.-Kunde **20**, 285 [1900].

Tabelle II.

Nr.	Konzentration in Atomprozenten Natrium	Erstarrungstemperaturen		Erstarrungszeiten	
		des Ammoniaks °C	der zweiten Phase °C	des Ammoniaks Min.	der zweiten Phase Min.
0	0.0	-76	—	17.2	—
1	2.3	77	-115	13.3	4.3
2	4.0	77	114	10.6	7.4
3	6.9	77	111	8.0	11.3
4	8.3	78	109	6.0	12.7
5	10.4	79	109	4.8	15.2
6	13.2	79	109	3.7	—
7	15.0	79	111	2.0	—
8	15.9	81	111	1.0	—
9	17.5	—	111	—	—

Bei den Lithium- und Kaliumlösungen liegen sehr ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Natriumlösungen; nur lassen sie sich hier nicht so gut experimentell verfolgen.

Bei der Abkühlung der Lösungen dieser Metalle krystallisiert unseren Zeit-Temperaturkurven zufolge, die bis zur Temperatur der flüssigen Luft verfolgt wurden, zunächst gleichfalls fast reines Ammoniak aus; die Temperatur der Krystallisation der zweiten Phase läßt sich aus unseren Kurven aber nicht entnehmen. Es mag das daran liegen, daß der Erstarrungspunkt der tiefer schmelzenden Schicht unterhalb der tiefsten für uns erreichbaren Temperatur liegt, nämlich unter dem Siedepunkt der flüssigen Luft; denn auch wenn das Gefriergefäß ohne Mantel direkt in das Bad eintauchte, zeigte sich keine ausgesprochene Richtungsänderung der Abkühlungskurven, vielmehr näherten sich diese asymptotisch der Siedetemperatur der flüssigen Luft; die Kaliumlösung von 19.1 Atomprozenten Kalium erstarrte dabei so weit, daß der Rührer fest froh, die entsprechende Lithiumlösung von 22.9 blieb bis zum Schluß flüssig.

Eine sichtbare Trennung in zwei Schichten ließ sich beim Kalium überhaupt nicht, beim Lithium nur bei einem Gehalt von etwa 8—10 Atomprozenten Lithium wahrnehmen. Die Wiedervermischung beider Schichten erfolgte bei etwa  $-35^{\circ}$ ; wahrscheinlich sind, wenigstens beim Kalium, die spezifischen Gewichte der beiden Phasen dieser Lösungen nicht genügend verschieden von einander.

Die an Kalium- und Lithiumlösungen für die höher schmelzende Phase ermittelten Werte geben wir nachstehend:

Tabelle III.

Kalium			Lithium		
Konzentration in Atom- prozenten Kalium	Er- starrungs- temperatur °C	Er- starrungs- zeit Min.	Konzentration in Atom- prozenten Lithium	Er- starrungs- temperatur °C	Er- starrungs- zeit Min.
0.0	-76	13.2	0.0	-76	9.7
2.0	77	12.5	6.8	77	8.0
4.1	77	10.2	9.9	77.5	5.0
5.9	78	9.8	15.6	79	3.2
7.0	79	7.2	22.9	nicht mehr wahrnehmbar	
9.7	79	6.0			
12.0	83	2.8			
15.3	} nicht mehr				
19.1	} wahrnehmbar				

Die Bestimmung der Temperatur völliger Mischbarkeit beider Phasen läßt sich bei den Natriumlösungen fast im ganzen Konzentrationsgebiet erreichen, indem Lösungen bekannter Natriummengen erst bis zur Bildung der beiden Phasen abgekühlt und dann wieder bis zu der betreffenden Temperatur erwärmt werden. Da die Schichten verschieden gefärbt sind, so läßt sich deren völlige Mischbarkeit daran erkennen, daß die beiden Farben in eine einzige übergehen. Dieser Übergang ist allerdings nicht sehr scharf, er gestattet aber doch, die gesuchten Temperaturen bis auf 2—3 Grad genau festzustellen<sup>1)</sup>. Wir benutzten für diese Versuche dieselbe Apparatur, die uns auch zur Ermittlung der Abkühlungskurven gedient hatte. Zum Schluß wurde die Ammoniakmenge, wie oben beschrieben, ermittelt und damit die Konzentration jedes Versuches bestimmt. Die

<sup>1)</sup> Löst man Natrium in schmelzendem Ammoniak, d. h. bei einer Temperatur von  $-76^{\circ}$ , so beobachtet man Folgendes:

An der Einfüllstelle des Metalls entsteht zunächst eine bronzefarbene Schicht; sobald etwas mehr Metall in Lösung gegangen ist, bildet sich unterhalb der bronzefarbenen eine blaue Schicht, die allmählich in Schlieren in das durchsichtige und farblose, flüssige Ammoniak hinuntersinkt; nachdem alles Ammoniak geschmolzen und alles Natrium gelöst ist, reicht die blaue Schicht bis zum Boden des Gefäßes, und über ihr befindet sich die zuerst entstandene bronzefarbene Schicht. Die Grenze zwischen beiden ist bei  $-76^{\circ}$  sehr scharf und verschwindet auch nicht, wenn der Rührer lebhaft in Tätigkeit ist. Erst wenn die Temperatur allmählich gesteigert wird, verschiebt sich die Grenze nach oben, und die Farben der beiden Schichten gehen allmählich in ein gleichmäßiges Tiefblau mit bei größeren Konzentrationen nur noch schwach metallischem Reflex über.

beobachteten Zahlen folgen nachstehend; sie wurden verwertet bei Aufstellung des Diagramms in Fig. 2 zur Zeichnung der Kurve *EDC*.

Tabelle IV.

Konzentration in Atomprozenten Natrium	Übergangstemperatur  °C
0.5	} nur eine Schicht
0.6	
0.8	
1.4	
2.0	- 50
2.8	45
4.0	47
5.9	49
7.5	54
8.3	60
10.4	61
12.9	65
	72

#### Zusammenfassung.

Nachdem in einer früheren Arbeit gezeigt worden ist, daß die von Joannis u. a. als »Metall-Ammonium-Verbindungen« beschriebenen Produkte nichts anderes sind, als die reinen Metalle mit einem Überzug gesättigter Lösung in flüssigem Ammoniak, beschäftigt sich die vorstehende Arbeit mit diesen Lösungen selbst.

Es wurden deren Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck ermittelt.

Bei den Versuchen zur Beobachtung der Schmelztemperaturen ergab sich, vor allem bei den Natriumlösungen, innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls das Vorhandensein zweier flüssiger Phasen, und zwar innerhalb eines ziemlich weiten Konzentrationsbereiches.

Es wurden deshalb, so weit möglich, auch die Temperaturen vollkommener Mischbarkeit beider Phasen aufgesucht.

Das an den Natriumlösungen ermittelte Zahlenmaterial ließ sich zum Entwurf eines Zustandsdiagramms verwerten; das an Kalium- und Lithiumlösungen erhältliche reichte dazu nicht aus.

An der Hand des Diagramms wurde die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen zwischen Natrium und Ammoniak diskutiert und schließlich die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Na} \cdot 5\text{NH}_3$  als unter bestimmten Voraussetzungen nicht unwahrscheinlich hingestellt.

Langfuhr, den 11. Mai 1908.