

Über das Leitvermögen und die Löslichkeitsverhältnisse in den beiden ternären Systemen Natrium-Kalium-Ammoniak und Natrium-Lithium-Ammoniak zwischen -40 und -70°

Von

FRANZ GRIENGL, FRITZ und KARL STEYSKAL

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1933)

O. RUFF und E. GEISEL¹ hatten zunächst im Gegensatz zu den Annahmen von JOANNIS² festgestellt, daß die Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak echte Lösungen darstellen, in denen vornehmlich Metalldoppelmoleküle, etwa Na_2 , K_2 usw. gelöst sind und *keine* Verbindungen dieser Metalle mit NH_3 als Bodenkörper auftreten, bzw. andere Reaktionen erfolgen, vorausgesetzt, daß man bei genügend tiefer Temperatur, rasch genug, bzw. in Abwesenheit von Katalysatoren arbeitet und so die unter H_2 -Entwicklung vortretende Amidbildung vermeidet.

Das Leitvermögen solcher Lösungen ist, wie im besonderen C. A. KRAUS und W. W. LUKASSE³ ausgeführt haben, praktisch ein metallisches Leitvermögen, was u. a. daraus hervorgeht, daß es der Größenordnung nach mit dem Leitvermögen der Metalle übereinstimmt. Mit steigender Verdünnung nimmt das Leitvermögen dieser Lösungen zunächst sehr rasch, dann langsam ab, und selbst das *molekulare* Leitvermögen nimmt mit steigender Verdünnung ab. Im Gebiete der höheren Konzentrationen nähert sich die Abhängigkeit der Logarithmen von spezifischem Leitvermögen und dem Volumen einer Geraden, so daß C. KRAUS und LUKASSE auf eine exponentielle Abhängigkeit beider Größen geschlossen haben. Sie erklären diesen Verlauf damit, daß die Leitungselektronen mit steigender Verdünnung in steigendem Maße von NH_3 Molekülen abgeschirmt werden.

¹ Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 828—843.

² Ann. chim. phys. [8] 7, 1906, S. 5.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 2529.

Es schien uns nun von Interesse, zunächst das Leitvermögen von Kalium-Natrium-Legierungen bzw. Natrium-Lithium-Legierungen zu untersuchen, um festzustellen, ob sich aus dem Leitvermögen die Existenz der aus dem Zustandsdiagramm erschlossenen Verbindung Na_2K ⁴, bzw. einer solchen anderer Zusammensetzung in den ammoniakalischen Lösungen erkennen ließe, im Gegensatz zu den Lösungen der Legierungen von Lithium und Natrium, die nach dem Zustandsdiagramm⁵ keine Verbindungen geben.

Daß in den Lösungen eine Verbindung anderer Zusammensetzung aufträte als bei Kristallisation aus der Schmelze, ist durchaus wahrscheinlich, weil ja selbst schon in den *Schmelzen* der Kalium-Natrium-Legierungen auf Grund der Messung der inneren Reibung von R. KREMANN, M. PESTEMER und H. SCHREINER⁶ der Zerfall der Verbindung Na_2K in eine solche der Zusammensetzung K_2Na , wie sie ja auch auf Grund von Mischungswärmen von JOANNIS⁷ angenommen worden war, wahrscheinlich gemacht wurde.

Wenn auch aus den aufgenommenen Leitfähigkeitskurven sich Anzeichen der Existenz von Verbindungen keineswegs ergaben, indem die Leitfähigkeitskurven der Na-K-Legierungen ebenso wie die der Na-Li-Legierung in Ammoniak sich mehr oder minder praktisch additiv erwiesen, so ist die Kenntnis der Leitfähigkeitskurven der genannten Metalle und ihrer Legierungen deshalb von Bedeutung, weil man aus den Knickpunkten derselben, an Stelle des Überganges der gesättigten zu den ungesättigten Lösungen, die Löslichkeiten ableiten kann.

Somit konnten die Leitfähigkeitskurven dazu dienen, um außer durch direkte analytische Versuche die gegenseitige Löslichkeit von Natrium und Kalium bzw. Natrium und Lithium zu ermitteln.

Im weiteren haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Grenzen der im System Natrium-Ammoniak bei Temperaturen unter -42°C vorliegende Mischungslücke in den beiden im Titel genannten ternären Systemen festzulegen, nachdem das Nichtauftreten von Mischungslücken in den binären Systemen von K-NH_3 bzw. Li-NH_3 durch gesonderte Versuche festgelegt worden war.

⁴ N. S. KURNAKOW und N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. 30, 1902, S. 111; G. L. M. VAN ROSSEN, Z. anorg. Chem. 74, 1902, S. 152.

⁵ G. TAMMANN und G. MASING, Z. anorg. Chem. 67, 1910, S. 189.

⁶ Rec. trav. chim. 51, 1932, S. 557.

⁷ Ann. chim. phys. [6] 12, 1887, S. 358.

Die

Die experimentelle Versuchsanordnung für die Leitfähigkeitsmessungen

war der von G. E. GIBSON und F. E. PHIPPS⁸ beschriebenen Apparatur nachgebildet, die schrittweise abgeändert und unter tunlichster Ausscheidung von Fehlerquellen vereinfacht und verbessert wurde, bis schließlich die folgende in Fig. 1 wiedergegebene Versuchsan-

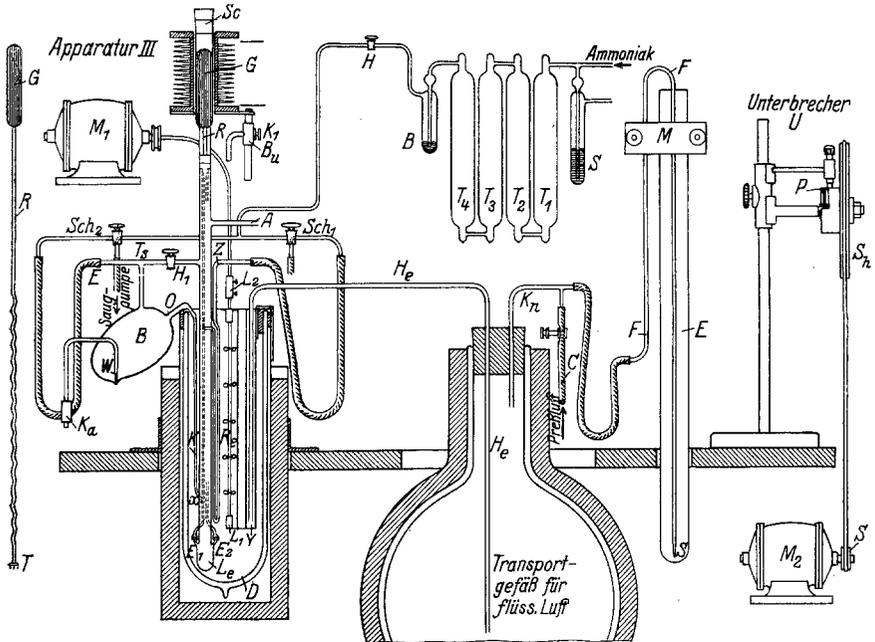


Fig. 1.

ordnung als die bestgeeignetste zur Verwendung kam. Der Kernpunkt der Versuchsanordnung war ein hohes Glasrohr, in der Hauptsache von der Länge von 67—70 cm und 1,3 cm lichter Weite, das einerseits am unteren Ende in der Höhe von 3,2—3,3 cm auf eine lichte Weite von 2 cm sich erweiterte. Am oberen Ende dieser mit L_e bezeichneten Erweiterung waren an den Stellen E_1 und E_2 zwei Elektroden eingeschmolzen, u. zw. aus blanken Platindrahtösen, um eine katalytische Beschleunigung der Na, bzw. K-Amidbildung zu vermeiden. Von etwa 1,1—1,6 cm oberhalb der Elektroden an, war das Elektrodengefäß bis in eine Höhe von 38—39 cm graduiert, um das Volumen der jeweils zu untersuchenden Lösung

⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 312.

bestimmen zu können. Durch Auswägen mit Quecksilber wurde die Graduierung geeicht, so daß das jedem Teilstrich entsprechende Volumen mit einer Genauigkeit einer Bürettenablesung bekannt war.

Andererseits war am oberen Ende des Rohres in der Höhe von 50—52 *cm* eine etwa gleich große Erweiterung wie unten durch etwa 16—17 *cm* auf 1·6—1·7 *cm* lichte Weite angebracht. In diesen Teil paßt ziemlich eng ein mit weichen Eisendrähten gefüllter Glaskörper *G* der Länge von 8—10 *cm* und Weite von 1·6 *cm*, der in einen in seiner unteren Hälfte schneckig gedrehten Glasstab *R* der Dicke von 0·3—0·4 *cm* und Länge von 49—51 *cm* auslief, welcher unten einen Glasteller *T* von 0·85—1 *cm* Durchmesser und 0·3—0·4 *cm* Dicke mit mehreren Warzen an der Unterseite trug. 3·7—5·3 *cm* unterhalb des Glaskörpers *G* war der Glasstab zu einem zylindrischen Hohlgefäß von 4 *cm* Länge und 1 *cm* lichter Weite erweitert, um eine Führung des gesamten Rührers im oberen Teil des kalibrierten Gefäßes zu gewährleisten.

Dieses beschriebene System diente als Rührer, der in der Weise betätigt wurde, daß er durch ein mit einem Unterbrecher ausgestatteten Solenoid mit einer Hubhöhe von 5—6 *mm* und einem Hubwechsel von 300—360 pro Minute gehoben und gesenkt wurde. Zwecks Federung sitzt am unteren Ende des mit Eisendraht gefüllten Glaskörpers *G* ein Lederring. Am oberen Ende ist das beschriebene Glasrohr, das in seinem unteren Teil als Leitfähigkeitsgefäß diente, mit einem Gummipropfen *Sc* verschließbar. Etwa 12—14 *cm* unterhalb der oberen Verjüngung *rechts* finden wir noch einen seitlichen Ansatz *A* und etwa 6—7·5 *cm* weiter unten einen zweiten nach *links*, der zum Hahn *H*₁ führt. Schließlich führt in das Leitfähigkeitsgefäß an der Stelle *x* das mit einer senkrecht nach unten gerichteten Absaugspitze versehene Rohr *K*, das bei *O* in das birnenförmige Reservoir *B* mündet. Schließlich mündete 23·5 bis 24·5 *cm* vom untersten Ende des Gefäßes in dieses ein U-förmiges Rohr mit einer Schenkellänge von 17 *cm*, das über *Z* nach dem Dreiweghahn *Sch*₁ geht. Das durch eine Kolonne⁹ gereinigte und getrocknete Ammoniakgas streicht zunächst bei geschlossenem Hahn *Sch*₁ und offenem Hahn *Sch*₂ und geschlossenem Hahn *H*₁ durch das Gefäß *B* über *O* und *K* bei *x* in das Leitfähigkeitsge-

⁹ Sie besteht aus dem mit Hg als Sperrflüssigkeit beschickten Sicherheitsventil *S*, den mit festem NaOH gefüllten Trockentürmen *T*₁, *T*₂, *T*₃ und *T*₄ und dem Blasenähler *B*.

fäß L_e , in welchem die gewünschte Menge kondensiert wird, da sich ja das Gefäß in einem zweckentsprechenden Kältebad befand¹⁹.

Um das Natrium, Kalium bzw. dessen Legierungen oxydfrei in die Apparatur einführen zu können, wurden diese in sehr dünnwandige Glaskugeln oxydfrei unter einer Paraffinschicht einge-zogen, die durch Abschmelzen der Einzugenden der Kapillaren geschlossen wurden. Auf diese, vor Füllung mit Ammoniak nun in die Apparatur gebrachten Kugeln wurde vorsichtig der vorbeschriebene Rührer gesetzt.

Nach Füllung des Apparates mit Ammoniak und Verflüssigung einer genügenden Menge desselben wird der Rührer durch das Solenoid gehoben und der mit Metall gefüllte Glaskörper durch das Fallen des Rührers zertrümmert. Die an der Unterseite des Tellers sich befindenden Warzen verhindern einseitiges Ausgleiten des Rührers auf der glatten Oberfläche des Glaskörpers und gestatten so eine leichtere Zertrümmerung. Die Einströmungsgeschwindigkeit des Ammoniaks wird so hoch gehalten, daß stets auch noch gasförmiges Ammoniak nach L_e gelangt, wodurch man verhindert, daß zunächst Metalllösung in das enge Rohr K gelangt. Das noch gasförmig gebliebene Ammoniak geht dann durch das Ablaufrohr A ins Freie. Während der ganzen Zeit der Verflüssigung ist der Rührer in Tätigkeit.

Sobald die ungefähr erwünschte Konzentration erreicht war, wurde die Ammoniakzufuhr unterbrochen, der Hahn H_1 geöffnet, so daß die Metalllösung in das enge Rohr K aufsteigen konnte (weil die Apparatur, einschließlich des Volumens, von K kalibriert war) und unter steter Rührung die Leitfähigkeit bis zu deren Konstanz gemessen. Die Menge des Metalles war durch die Analyse am Schluß des Versuches bekannt, das Volumen der Lösung und damit ihre Konzentration ergab sich durch Ablesung an der Kalibrierung. Um nun die gleiche Lösung stufenweise verdünnen und das Leitvermögen der so erhaltenen Lösungen zu ermitteln, wurde von der zuerst erzeugten Lösung etwa die Hälfte durch das enge Rohr K bis zur Stelle x in den Behälter B abgesaugt, wo die Hauptmenge des Ammoniaks verdampft wurde. Im Leitfähigkeitsgefäß blieben je

¹⁹ Von den beiden Schwanzhähnen Sch_1 und Sch_2 stellt Hahn Sch_1 einerseits eine Verbindung von Kolonne K mit der Apparatur her, andererseits kann Ammoniak bei der Querstellung des Schwanzhahnes ins Freie (Abzug) gelangen. Durch den Hahn Sch_2 gelangt Ammoniak bei geschlossenem Hahn H_1 der Apparatur in die Kapillare K . Bei der Querstellung verbindet er die Apparatur mit einer Saugpumpe.

ungefähr 10—12 cm^3 der Lösung zurück. Diese zurückbleibende Menge war für jeden der drei verwendeten Apparate durch Kalibrierung vorher genau bestimmt.

Sodann wurde nach entsprechender Einstellung der Hähne Sch_1 , Sch_2 und H_1 Ammoniak in das vorerwähnte U-Rohr Z eingeleitet, wo es sich verflüssigte und in das Elektrolysiergefäß gedrückt wurde, hiebei die an den Wänden noch haftende Menge der konzentrierten Lösung abspülend.

War die Menge der Lösung wieder auf eine genau abzulesende Marke — meist die 20—24 cm^3 entsprechende — gestiegen, wurde unter steter Rührung wieder das Leitvermögen bis zur eingetretenen Konstanz bestimmt. Vor Bestimmung der konstanten Endwerte war es nötig, Ammoniak durch die enge Röhre K zu leiten, damit der Anteil an Lösung, der sich in ihr befindet, einen Konzentrationsausgleich mit der Lösung im Hauptteil des Elektrolysiergefäßes erfährt. Diese Reihe von Operationen wurde wiederholt, bis das Leitvermögen für verschiedene Konzentrationen bestimmt war.

Von jeder dieser Messungen reicherte sich im Gefäß B der Metallgehalt der abgesaugten Lösungsanteile an. Nach der Messung bei der letzten Verdünnung wurde das gesamte Ammoniak aus dem Gefäß B sowie dem Leitfähigkeitsgefäß L_e verdampft und bei geschlossenem Hahn H_1 nach Entfernung der Kappe K_a vom Heber W durch Ansaugen bei A Luft durch die ganze Apparatur gesaugt und das in B , bzw. zum kleineren Teil noch in L_e befindliche Metall praktisch vollständig oxydiert. Dann wurde Alkohol durch B nach L_e gesaugt, und sobald alles Oxyd in Lösung gegangen war, die Lösung durch das enge Rohr K in den Behälter B rückgesaugt und schließlich durch den Heber W in ein Becherglas abgehebert. Sodann wurde die Apparatur zur vollständigen Auswaschung der Lösung mehrmals mit Wasser durchgespült.

Als Thermostat diente ein mit einem isolierenden Außengefäß umkleidetes, mit Petroläther als Thermostatenflüssigkeit gefülltes DEWARSCHE'S Gefäß D .

In den Petroläther tauchte, nach Art eines Tauchkühlers, ein oben offenes, im Querschnitt halbmondförmiges Blechgefäß von 20 cm Tiefe und 0.5 cm weitester innerer Lichte, in das flüssige Luft aus einem Vorratsgefäß durch H_e mittels Preßluft geblasen wird, die durch Chlorkalzium getrocknet und in einer WULFFSCHE'S Flasche, in die eine Wasserstrahlpumpe eingebaut war, erzeugt wurde.

Seitlich trägt der oben beschriebene Tauchkühler zwei Lager L_1 und L_2 , in denen ein fünfflügeliger, durch eine flexible Welle vom Motor M_1 angetriebener, eine kräftige Durchrührung der Thermostatenflüssigkeit bewirkender Rührer R_e läuft.

Die Vorrichtung M dient zur Regulierung bzw. zur Konstanthaltung des Druckes über dem Niveau der flüssigen Luft. Durch eine geeignete Einstellung der Tauchtiefe der Spitze S des verkehrt U-förmig gebogenen Glasrohres F in einer Lösung von Glycerin in Wasser, die sich im Gefäß E befand, war es möglich, einen stets konstanten Druck über der Oberfläche der flüssigen Luft zu erhalten und damit die Einflußmenge der flüssigen Luft in das Verdampfungsgefäß bzw. die Temperatur im Thermostaten zu regeln. Die Menge von Kalium, Natrium bzw. Lithium allein wurde jeweils durch Titration mit 1/10 n. HCl ermittelt, der gleichzeitige Gehalt an Natrium und Kalium bzw. Lithium in den Legierungen wurde indirekt, nach bekannter Methode durch Titration mit 1/10 n. HCl, welche die beiden Metallen entsprechende Menge Chlor ergibt, einerseits, Wägung der Chloride der beiden Metalle andererseits ermittelt ¹¹.

Die Messung des Leitvermögens erfolgte durch Bestimmung des Widerstandes mittels der WHEATSTONSCHEM Brückenkombination, wobei als Nullinstrument ein Telephon diente. An Stelle des einfachen Induktoriums diente eine nach dem Rückkopplungsprinzip geschaltete Elektronenröhre, deren Hochfrequenzschwingungen durch einen transformatorisch gekoppelten Niederfrequenzverstärker dem Telephon zugeführt wurden, um das Tonminimum, das in nichtwässerigen Lösungen sonst schwer zu erhalten ist, feststellen zu können.

Die mit 0·1 n. KCl-Lösung bei 25° erfolgende Bestimmung der Kapazität mußte öfter kontrolliert werden, da diese sich wegen der manchmal leicht eintretenden Elektrodenabstandverschiebung beim Zertrümmern der mit Metall gefüllten Glaskugeln geändert haben konnte. Da der Widerstand der konzentriertesten Lösung sehr klein ist, mußte bei diesen zur Leitfähigkeitszelle — zwecks Erhaltung eines scharfen Minimums im Mittelteil der Brücke — noch ein Ballastwiderstand zugeschaltet werden.

Die Messungen mußten möglichst rasch durchgeführt werden,

¹¹ F. P. TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Band, 1923, S. 3.

um die Amidbildung in tunlichst geringen, die Meßdaten nicht beeinflussenden Grenzen zu halten, die aber von einer Verdünnung über ein Mol in 3000 cm^3 trotzdem stark in Erscheinung tritt, kenntlich an beginnender Bildung von kleinen weißen Amidflöckchen, so daß eine Ausdehnung der Messung über dieses Gebiet hinaus unzulässig wäre. Während bei den Lösungen von Natrium in Ammoniak bei der Temperatur von $-40^\circ C$, ebenso wie bei denen von Kalium und Lithium in Ammoniak bei allen Versuchstemperaturen von -55 und $-70^\circ C$ homogene Lösungen vorliegen und keine Schichtenbildung auftritt, ist dies bei den Lösungen von Natrium in Ammoniak bei Temperaturen von -55 und $-70^\circ C$ der Fall. Um im Gebiete der zweiphasigen Systeme eine gleichmäßige Verteilung zu erzielen und damit vergleichbare Mittelwerte des Leitvermögens zu erhalten, mußte die oben beschriebene kräftige Rührung durchgeführt werden. Die Amerikaner haben dagegen nur oberhalb des kritischen Punktes, also außerhalb der Mischungslücke, die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration studiert. Die Resultate unserer Messungen sind in der Tabelle 1 für die Temperaturen -40 , -55 und $-70^\circ C$ wiedergegeben.

Tabelle 1.

	Temp. -40°		Temp. -55°		Temp. -70°	
	log α	log V	log α	log V	log α	log V
	3·66210	1·94488	3·54580	1·89953	3·23649	2·00976
	3·66210	—	3·54580	—	3·23649	2·00976
	3·66210	—	3·54580	2·09207	3·23649	—
	3·66210	2·10379	2·93834	2·17949	3·23649	2·07482
	2·73268	2·28222	2·93834	2·17949	2·30340	2·25217
	2·73268	2·28222	1·90235	2·44940	2·30340	2·25217
	1·98086	2·45248	1·90235	2·49940	1·33340	2·50340
	1·66428	2·59397	1·19362	2·60981	1·33340	2·50340
	1·66428	2·59397	0·93834	2·73634	0·36902	2·76664
	1·10399	2·75534	0·93834	2·73634	0·36902	2·76664
	0·63516	2·89182	0·34577	2·91243	0·81226—1	2·99921
	0·63516	2·89182	0·95214—1	3·09159	0·81226—1	2·99921
	0·05841	3·17285	0·95214—1	3·09159	0·95756—2	3·27796
	0·05841	3·17285	0·08929—1	3·40849	0·95756—2	3·27796
	0·12527—1	3·49091	0·08929—1	3·40849	0·60921—2	3·42923
	0·12527—1	3·49091	0·12223—2	3·75571	0·29391—2	3·53524
	0·39544—2	3·82132	0·12223—2	3·75571	0·29291—2	3·53524
	0·39544—2	3·82132	0·71644—3	3·91271	0·90729—3	3·73022
	0·26030—3	4·15577	0·16796—3	4·03280	0·90729—3	3·73022
					0·18255—3	3·85244

Zu Tabelle 1.

Temp. —40°		Temp. —55°		Temp. —70°		
log α	log V	log α	log V	log α	log V	
19.96 At.-% Na, 80.04 At.-% K	3.64229	2.08386	3.50459	2.08386	3.20356	2.08386
			3.22204	2.31713		
	3.24736	2.16721	3.57368	2.05361	3.27623	1.99114
	2.50442	2.31726	3.57368	2.06684	2.56023	2.14893
	2.42889	2.35464	2.59810	2.25436	2.31422	2.22522
68.13 At.-% Na, 31.87 At.-% K	2.42889	2.35464	2.08232	2.35464	2.31422	2.22522
	1.34568	2.60372	2.08232	2.35464	1.32880	2.42250
	1.34568	2.60372	1.05913	2.60372	1.32880	2.42250
	0.58533	2.85039	1.05913	2.60372	0.40794	2.70881
	0.58533	2.85039	0.30745	2.85039	0.40794	2.70881
	0.82942—1	3.15354	0.30745	2.85039	0.74380—1	2.90630
	0.82942—1	3.15354	0.54580—1	3.15354	0.74380—1	2.90630
	0.08939—1	3.43720	0.54580—1	3.15354	0.20428—1	3.12815
	0.08939—1	3.43720	0.77295—2	3.47435	0.20428—1	3.12815
	0.14349—2	3.80456	0.77295—2	3.47435	0.54961—2	3.40881
	0.14349—2	3.80456	0.15111—2	3.70879	0.54961—2	3.40881
	0.16796—3	4.10123	0.15111—2	3.70879	0.81297—3	3.68181
			0.36672—3	3.95546	0.81297—3	3.68181
			0.36672—3	3.95546	0.11982—3	3.90366
			0.67545—4	4.17875		
70.14 At.-% Na, 29.86 At.-% K	3.63772	2.07115	3.46764	2.07115	3.19237	2.07115
	2.63920	2.27531				
	2.32270	2.35044				
	3.63443	2.01441	2.99974	2.13016	2.69873	2.13194
	3.63443	—	2.15466	2.32332	2.22701	2.20928
	3.63443	2.07240	1.61967	2.44115	1.77108	2.30803
	2.73134	2.27197	1.61967	2.44115	1.77108	2.30803
	2.18727	2.36429	0.78558	2.73562	0.78558	2.57127
	2.18727	2.36429	0.78558	2.73562	0.78558	2.57127
	1.25061	2.64114	0.92765—1	3.04312	0.99927—1	2.83913
	1.25061	2.64114	0.92765—1	3.04312	0.99927—1	2.83913
	0.71719	2.81481	0.92495—2	3.36946	0.12650—1	3.15275
	0.71719	2.81481	0.92495—2	3.36946	0.12650—1	3.15275
	0.01953	3.06197	0.27130—2	3.64360	0.33215—2	3.42971
	0.01953	3.06197	0.27130—2	3.64360	0.33215—2	3.42971
	0.63143—1	3.21579	0.14051—3	3.97805	0.50147—3	3.72214
	0.63443—1	3.21579	0.14051—3	3.97805	0.50147—3	3.72214
	0.95756—2	3.47106	0.31605—4	4.27908	0.60881—4	4.06572
	0.95756—2	3.47106			0.60881—4	4.06572
	0.42843—2	3.70363			0.41642—4	4.23331
	0.42843—2	3.70363				
	0.90739—3	3.90548				

		Zu Tabelle 1.					
		Temp. —40°		Temp. —55°		Temp. —70°	
		log α	log V	log α	log V	log α	log V
59.80 At.-% Na 40.20 At.-% K		3·62373	2·08636	3·42961	2·08636	3·17500	2·08636
				2·74007	2·16346		
				2·22579	2·26245		
		3·60182	1·97434	3·57368	1·98158	3·17574	1·98285
		3·60182	2·07318	3·57368	2·02658	3·17574	2·00972
		2·48891	2·29885	3·57368	2·05291	3·17574	2·05894
		2·48891	2·29885	2·97262	2·13863	2·45974	2·13029
	K	1·21800	2·61691	1·12551	2·28046	2·21379	2·19156
		1·21800	2·61691	1·12554	2·28046	1·48910	2·35214
	50·79 At.-% Na, 49·21 At.-% K	0·40179	2·90021	1·37456	2·50403	1·48910	2·35214
		0·40179	2·90021	1·37456	2·50403	0·30745	2·68864
		0·61746—1	3·17205	0·37465	2·84801	0·30745	2·68864
		0·61746—1	3·17205	0·37465	2·84801	0·56994—1	2·96587
		0·74246—2	3·50043	0·32002—1	3·14254	0·56994—1	2·96587
		0·74246—2	3·50043	0·32002—1	3·14254	0·55850—2	3·32112
		0·03767—2	3·80146	0·98071—2	3·30848	0·55850—2	3·32112
		0·03767—2	3·80146	0·84188—2	3·36122	0·84664—3	3·59103
		0·84615—4	4·10681	0·84188—2	3·36122	0·84664—3	3·59103
				0·36768—3	3·53172	0·81801—4	3·91297
				0·36768—3	3·53172		
				0·75654—3	3·77291		
				0·75645—3	3·77291		
				0·81801—4	4·02866		
49.73 At.-% Na 50.27 At.-% K		3·61004	2·07188	3·41662	2·07188	3·15472	2·07188
				2·22851	2·18583		
				2·06327	2·29688		
		3·54580	1·92531	3·20388	2·11284	2·15466	2·20009
		3·54580	1·96278	2·03362	2·29866	1·39770	2·35235
		3·54580	2·11144	1·61729	2·39885	1·03953	2·42020
		2·94374	2·16329	1·61729	2·39885	0·91897	2·46960
	K	2·94374	2·16329	0·71594	2·67760	0·91897	2·46960
		1·56365	2·41126	0·71594	2·67760	0·08872	2·75963
		1·56365	2·41126	0·69951—1	3·02785	0·08872	2·75963
		0·58533	2·73141	0·69951—1	3·02785	0·26332—1	3·04743
		0·58533	2·73141	0·08850—1	3·29030	0·26332—1	3·04743
		0·93090—1	2·96441	0·08850—1	3·29030	0·44602—2	3·35918
		0·93090—1	2·96441	0·14068—2	3·61458	0·44602—2	3·35918
		0·47004—1	3·13760	0·14068—2	3·61458	0·47516—3	3·69764
		0·02107—1	3·26108	0·21150—3	3·97061	0·47516—3	3·69764
		0·02107—1	3·26108			0·61631—4	3·96715
		0·11331—2	3·53524				
		0·11331—2	3·53524				
		0·21342—3	3·81627				
		0·21342—3	3·81627				
		0·74299—4	3·99811				
35·19 At.-% Na, 64·81 At.-% K				41·67 At.-% Na, 58·33 At.-% K		38·20 At.-% Na, 61·80 At.-% K	

Zu Tabelle 1.

Temp. —40°		Temp. —55°		Temp. —70°				
log α	log V	log α	log V	log α	log V			
39.07 At.-% Na 60.13 At.-% K	3·59794	2·04139	3·38007	2·04319	3·14657	2·04319		
			2·24117	2·15836				
			2·00362	2·25285				
	2·51752	2·24922	3·27623	2·04357	2·98171	2·05286		
	2·12255	2·34055	3·27623	2·08496	1·68068	2·21611		
	2·12255	2·34055	2·22501	2·21676	1·37965	2·28799		
	1·25061	2·57373	1·77108	2·33582	1·37965	2·28799		
K	1·25061	2·57373	K	1·77108	2·33583	K	0·91767—1	2·62873
	0·43440	2·81932		1·00485	2·54084		0·91767—1	2·62873
	0·43440	2·81932		1·00485	2·54084		0·23753—1	2·90845
	0·81226—1	3·03538		0·42989	2·77611		0·23753—1	2·90845
	0·81226—1	3·03538		0·42989	2·77611		0·12263—2	3·20014
	0·15911—1	3·28503		0·85200—1	2·94374		0·12263—2	3·20014
28·23 At.-% Na, 71·77 At.-% K	0·15911—1	3·28503	33·46 At.-% Na, 66·54 At.-% K	0·85200—1	2·94374	30·04 At.-% Na, 69·04 At.-% K	0·37681—3	3·55742
	0·60921—2	3·49891		0·32793—1	3·16415		0·37681—3	3·55742
	0·60921—2	3·49891		0·32793—1	3·16415		0·39965—4	3·92671
	0·90739—3	3·75854		0·71839—2	3·36466			
	0·90739—3	3·75854		0·71839—2	3·36466			
	0·18255—3	3·96801		0·11002—2	3·59574			
				0·11002—2	3·59574			
				0·55279—3	3·80075			
				0·55279—3	3·80075			
				0·09515—3	3·97803			
39.12 At.-% Na 60.88 At.-% K	3·58227	2·08814	3·34764	2·08814	3·13238	2·08814		
			1·90357	2·18327				
			1·81236	2·31175				
	2·03237	2·33209	1·21792	2·42026	2·78040	2·08147		
	1·73132	2·39174	0·75750	2·55535	2·13942	2·15095		
	1·73132	2·39174	0·75750	2·55535	1·92058	2·19062		
	1·25061	2·56902	0·40179	2·70764	1·51724	2·27494		
K	1·25061	2·56902	K	0·98692—1	2·85202	K	1·26645	2·34793
	0·66496	2·76498		0·98692—1	2·85202		1·26645	2·34793
	0·66496	2·76498		0·26603—1	3·10487		0·34559	2·60320
	0·80081—1	3·01865		0·26603—1	3·10487		0·34559	2·60320
	0·80081—1	3·01865		0·58879—2	3·38133		0·49620—1	2·90423
	0·03843—1	3·26424		0·58879—2	3·38133		0·49620—1	2·90423
	0·03843—1	3·26424		0·77246—3	3·67136		0·96170—2	3·07449
	0·65273—2	3·45561		0·77246—3	3·67136		0·69664—2	3·17374
	0·65273—2	3·45561		0·79901—4	3·99151		0·69664—2	3·17474
17·03 At.-% Na, 82·97 At.-% K	0·08609—2	3·66756	21·99 At.-% Na, 78·01 At.-% K	0·08609—2	3·66756	18·86 At.-% Na, 81·14 At.-% K	0·33516—2	3·34511
	0·08609—2	3·66756		0·42747—3	3·90699		0·98380—3	3·48761
	0·42747—3	3·90699		0·42747—3	3·90699		0·98380—3	3·48761
	0·42747—3	3·90699		0·69290—4	4·13798		0·15693—3	3·76177
	0·69290—4	4·13798					0·15693—3	3·76177
							0·24163—4	3·99222

Zu Tabelle 1.

Temp. —40°		Temp. —55°		Temp. —70°		
log α	log V	log α	log V	log α	log V	
19.92 At.-% Na 80.08 At.-% K	3·57376	2·09691	3·31768	2·09691	3·10625	2·09691
			2·37965	2·16137		
			1·94098	2·25816		
<hr/>						
	3·57368	2·01563	3·27623	2·01860	3·07211	1·97534
	3·57368	—	3·27623	2·06308	3·07211	—
	3·57368	—	2·56023	2·13057	3·07211	—
	3·57368	2·07689	1·68964	2·31115	3·07211	2·05249
	2·53230	2·20751	1·68964	2·31115	2·29936	2·10352
	2·53230	2·20751	0·79980	2·54991	1·47005	2·27827
K	1·59275	2·43578	0·79980	2·54991	1·47005	2·27827
	1·59275	2·43578	0·47318	2·68557	1·25670	2·32619
	0·68780	2·66948	0·47318	2·68557	0·90148	2·42954
	0·68780	2·66948	0·73380—1	2·93680	0·90148	2·42954
	0·54580—1	3·02269	0·73380—1	2·93680	0·07812	2·65999
	0·54580—1	3·02269	0·13734—1	3·14318	0·07812	2·65999
Na, 95·14 At.-% K	0·71432—2	3·33508	0·13734—1	3·14318	0·51430—1	2·86871
	0·71432—2	3·33508	0·46817—2	3·40046	0·51430—1	2·86871
4·86 At.-% Na, 95·14 At.-% K	0·78421—3	3·70041	0·46817—2	3·40046	0·81481—2	3·11577
	0·78421—3	3·70041	0·88470—3	3·61354	0·81481—2	3·11577
	0·63215—4	4·05153	0·88470—3	3·61354	0·27009—2	3·33106
			0·22229—3	3·83539	0·27009—2	3·33106
					0·85703—3	3·45328
					0·55279—3	3·57203
					0·55279—3	3·57203
					0·91851—4	3·80672
					0·91851—4	3·80672
					0·38240—4	3·96809
<hr/>						
	3·54580	1·91739	3·26416	1·98917	3·06004	1·99138
	3·54580	—	3·26416	—	3·06004	—
	3·54580	—	3·26416	2·05975	3·06004	—
	3·54580	2·07575	2·73268	2·09317	3·06004	2·03813
	2·94374	2·12958	1·65350	2·31982	2·75901	2·05974
	2·64271	2·19634	1·65350	2·31982	2·01865	2·14032
K a l i u m	2·64271	2·19634	0·63029	2·60085	1·13966	2·33020
	0·99598	2·58114	0·63029	2·60085	1·13966	2·33020
	0·99598	2·58114	0·65836—1	2·91260	0·88941	2·41299
	0·34577	2·80391	0·65836—1	2·91260	0·43165	2·51772
	0·95152—1	2·95631	0·95651—2	3·18676	0·06605	2·64407
	0·95152—1	2·95631	0·95651—2	3·18676	0·06605	2·64407
	0·56144—1	3·07670	0·39544—2	3·37988	0·50223—1	2·85626
	0·02107—1	3·28421	0·15805—2	3·47006	0·12527—1	2·97448
	0·02107—1	3·28421	0·15805—2	3·47006	0·12527—1	2·97448

Zu Tabelle 1.

Temp. —40°		Temp. —55°		Temp. —70°		
log α	log V	log α	log V	log α	log V	
Kalium	0·11331—2	3·62283	0·56175—3	3·69017	0·56854—2	3·17588
	0·11331—2	3·62283	0·26030—3	3·81248	0·35769—2	3·27115
	0·91758—4	4·00188	0·26030—3	3·81248	0·35769—2	3·27115
			0·66909—4	3·98567	0·52544—3	3·54531
		0·45585—4	4·06775		0·53544—3	3·54531
					0·59775—4	3·89361
<hr/>						
90·1 At.-% Na, 9·9 At.-% Li	3·62847	1·92227	3·50591	1·99123	3·22587	1·97313
	3·62847	—	3·50591	—	3·22587	—
	3·62847	—	3·50591	—	3·22587	—
	3·62847	—	3·50591	2·08636	3·22587	2·06819
	3·62847	2·09342	2·75139	2·22011	2·66912	2·15836
	3·40768	2·15836	2·75139	2·22011	1·86406	2·29447
	3·18583	2·24304	1·42370	2·50791	1·86406	2·29447
	3·18583	2·24304			0·48294	2·55454
	1·63253	2·51288				
<hr/>						
90·02 At.-% Na, 9·98 At.-% Li	3·62847	2·00860	3·48374	1·98227	3·18583	2·01284
	3·62847	—	3·48374	—	3·18583	2·06070
	3·62847	—	3·48374	—	2·54238	2·14922
	3·62847	—	3·48374	—	1·94538	2·25527
	3·62847	2·08991	3·48374	2·07555	1·94538	2·25527
	3·40768	2·13354	2·70518	2·24055	0·99775	2·47367
	3·18583	2·22789	2·70518	2·24055	0·99775	2·47367
	3·18583	2·22789	1·45984	2·48410	0·78976—1	2·74084
	1·75770	2·51569	1·45984	2·48410	0·78976—1	3·74084
	1·75770	2·51569	0·50468	2·70034	0·72441—2	3·03755
<hr/>						
79·35 At.-% Na, 20·15 At.-% Li	0·81810	2·78753	0·50468	2·70034	0·72441—2	3·03755
	0·81810	2·78753	0·02365	2·87762	0·96575—3	3·31198
	0·99104—1	3·08856	0·02365	2·87762	0·96575—3	3·31198
	0·99104—1	3·08856	0·40693—1	3·09586	0·46239—3	3·57248
	0·34007—1	3·36959	0·40693—1	3·09586		
	0·34007—1	3·36959	0·92307—2	3·29410		
	0·45387—2	3·69593				
<hr/>						
70·01 At.-% Na, 29·99 At.-% Li	3·59414	1·99564	3·40768	1·99564	3·14661	1·95036
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	2·07555	3·40768	2·06819	3·14661	2·05115
	3·48378	2·13033	3·40768	2·06819	2·44764	2·13033
	3·26193	2·21484	2·62908	2·20140	2·44764	2·13033
	3·26193	2·21484	2·62908	2·20140	1·42370	3·32066
	2·16851	2·38490	1·96528	2·51095		
	1·94387	2·44168				
<hr/>						
70·02 At.-% Na, 29·98 At.-% Li	3·59414	1·99564	3·40768	1·99564	3·14661	1·95036
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	2·07555	3·40768	2·06819	3·14661	2·05115
	3·48378	2·13033	3·40768	2·06819	2·44764	2·13033
	3·26193	2·21484	2·62908	2·20140	2·44764	2·13033
	3·26193	2·21484	2·62908	2·20140	1·42370	3·32066
	2·16851	2·38490	1·96528	2·51095		
	1·94387	2·44168				
<hr/>						
70·05 At.-% Na, 29·95 At.-% Li	3·59414	1·99564	3·40768	1·99564	3·14661	1·95036
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	—	3·40768	—	3·14661	—
	3·59414	2·07555	3·40768	2·06819	3·14661	2·05115
	3·48378	2·13033	3·40768	2·06819	2·44764	2·13033
	3·26193	2·21484	2·62908	2·20140	2·44764	2·13033
	3·26193	2·21484	2·62908	2·20140	1·42370	3·32066
	2·16851	2·38490	1·96528	2·51095		
	1·94387	2·44168				

Zu Tabelle 1.

Temp. —40°		Temp. —55°		Temp. —70°	
log κ	log V	log κ	log V	log κ	log V
Li 3·53378	1·85733	Li 3·32270	1·97772	Li 3·01076	1·82413
3·53378	—	3·32270	—	3·01076	—
3·53378	2·02653	3·32270	—	3·01076	—
3·26193	2·09691	3·32270	2·04532	3·01076	—
3·26193	2·09691	2·17657	2·24055	3·01076	2·02202
2·21271	2·29287	2·17657	2·24055	2·16156	2·08636
2·21271	2·29287	1·15772	2·52385	2·16156	2·08636
1·39552	2·51111			1·19226	2·29460
<hr/>					
	3·50591	3·22579	1·79934	2·96090	1·84880
	3·50591	—	—	2·96090	—
	3·50591	—	—	2·96090	—
Li 3·50591	—	Li 3·22579	2·01494	Li 2·96090	—
3·50591	2·02531	3·22579	2·01494	2·96090	2·01452
3·50591	2·02531	2·44764	2·14527	2·02138	2·07918
2·61082	2·21564	1·56873	2·31379	2·02138	2·07918
1·98524	2·34546	1·56873	2·31379	0·69800	2·30514
1·98524	2·34546	0·47575	2·58563	0·69800	2·30514
1·18694	2·57591	0·47575	2·58563	0·63199—1	2·52120
1·18694	2·57591	0·94686—2	2·90991	0·63199—1	2·52120
0·99104—1	2·85694	0·94686—2	2·90991	0·63465—2	2·74791
0·99104—1	2·85694	0·16659—2	3·18866	0·63465—2	2·74591
0·82300—2	3·17916	0·16659—2	3·18866	0·55952—3	3·00058
0·82300—2	3·17916	0·50235—3	3·41655	0·55952—3	3·00058
0·83426—3	3·44634	0·50235—3	3·41655	0·90420—4	3·20559
0·83426—3	3·44634	0·86807—4	3·68137		
0·49707—3	3·73860				
<hr/>					
	3·48382	3·18583	1·76343	2·92877	1·93095
	3·48382	—	—	2·92877	—
	3·48382	—	—	2·92877	2·00561
	3·48382	—	—	1·96528	2·10278
	3·48382	2·00561	—	1·96528	2·10278
	3·48382	2·00561	1·98717	1·11616	2·33891
10·32 At.-% Na, 89·68 At.-% Li	2·58169	2·22140	1·98717	1·11616	2·33891
	2·58169	2·22140	0·91060	0·01753	2·59227
	1·29552	2·48190			
<hr/>					
	3·44768	3·16851	1·77169	2·92163	1·91708
	3·44768	—	—	2·92163	—
	3·44768	2·00734	—	2·92163	1·99019
	2·95163	2·07291	3·16851	1·74064	2·17034
	2·64217	2·15576	2·58169	1·74064	2·17034

Zu Tabelle 1.

	Temp. —40°		Temp. —55°		Temp. —70°	
	log κ	log V	log κ	log V	log κ	log V
Lithium	2·64217	2·15576	2·58169	2·09184	0·02751	2·47137
	1·45938	2·42058	1·72285	2·25702	0·02751	2·47137
	1·15772	2·47591	1·72285	2·25702	0·45387—2	2·75917
	1·15772	2·47591	0·96521	2·45526	0·45387—2	2·75917
	0·99104—1	2·77694	0·96521	2·45526	0·45291—3	3·03563
	0·99104—1	2·77694	0·81950—1	2·63729	0·45291—3	3·03563
	0·61040—2	3·09916	0·81950—1	2·63729	0·84392—4	3·26608
	0·61040—2	3·09916	0·74023—2	2·85553	0·84392—4	3·26608
	0·89669—3	3·39583	0·74023—2	2·85553	0·45362—4	3·59036
	0·89669—3	3·39583	0·09572—2	3·05604		
0·52338—3	3·68586	0·09572—2	3·05604			
0·52338—3	3·68586	0·53849—3	3·21629			
0·04471—3	3·96916	0·53849—3	3·21629			
		0·08085—3	3·44737			

Trägt man die Logarithmen der gemessenen spezifischen Leitfähigkeitswerte κ (rez. Ohm) in Abhängigkeit von den Logarithmen der Volumina, in denen je 1 Grammoll von Natrium bzw.

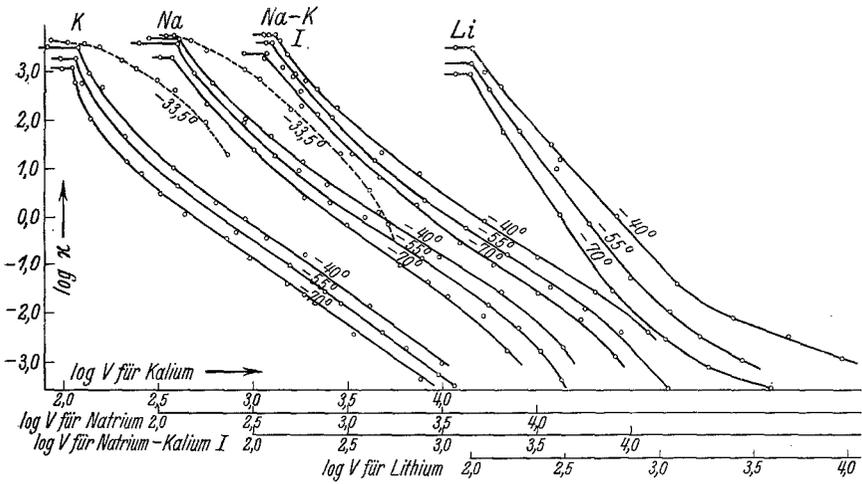


Fig. 2.

Kalium oder Lithium bzw. der einzelnen Legierungen gelöst ist, auf, erhält man Kurven von stets dem gleichen Typus, wie er für Natrium, Kalium, Lithium und eine Natrium-Kalium-Legierung mit 88·7 (bzw. 90·1, bzw. 88·4) At.-% Na für die Temperaturen —40, —55 und —70° C in Fig. 2 dargestellt ist. Da er auch für

alle übrigen Legierungen der gleiche ist, verzichten wir auf die graphische Wiedergabe der übrigen in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuche¹².

Man sieht aus den Kurven in Fig. 2 bzw. den übrigen korrespondierenden, hier nicht wiedergegebenen Kurven¹², daß in jenen Gebieten höherer Konzentrationen, bei denen die Lösung noch mit Bodenkörper im Gleichgewicht steht, bei bestimmter Temperatur die gleiche Leitfähigkeit herrscht und mit dessen Verschwinden diskontinuierlich zunächst so rasch abnimmt, daß im konzentrierten Gebiet einer Zunahme der Verdünnung auf das Doppelte eine Abnahme der Leitfähigkeit ungefähr auf deren zehnten Teil entspricht. In Gebieten mittlerer Verdünnung sinkt die spezifische Leitfähigkeit dann weniger rasch ab, während sie bei weiterer stärkerer Verdünnung, etwa von 200—1000, vielfach wieder rascher abnimmt. Im Gebiet der ungesättigten Lösungen erfolgt die Abnahme der Leitvermögen scheinbar nach einer Exponentialgleichung, welchen Verlauf C. A. KRAUS¹³ so erklärt hatte, daß in verdünnten Lösungen Ionen, also Komplexe von Elektronen mit Ammoniakmolekülen vorliegen, in konzentrierter Lösung in steigendem Maße erstere von letzteren sich loslösen, daß die Größe des Trägers der negativen Ladung kleiner, daher seine Geschwindigkeit größer und endlich so groß wird, wie die Geschwindigkeit der Elektronen in den Metallen.

Diese Geschwindigkeitszunahme der Träger der negativen Ladungen bewirkt die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration, was von A. KRAUS als ein Übergang zwischen elektrolytischer und metallischer Leitfähigkeit aufgefaßt wurde.

Charakteristisch ist, daß der geschilderte Kurvenverlauf der gleiche bleibt ob die Lösungen einphasig, wie beim Kalium und Lithium bei allen Versuchstemperaturen und bei Natrium in Ammoniak bei -40° C, oder zweiphasig, wie bei Natrium in Ammoniak

¹² In Fig. 2 sind die Messungen von C. A. KRAUS und W. W. LUCASSE, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 2529, für die Temperatur -33.5° eingetragen, allerdings bezieht sich dort $\log V$ auf das Volumen reinen Ammoniaks, bei uns auf das Volumen Lösung, worin ein Mol Na gelöst ist. Dies erklärt vielleicht mit den etwas andersartigen Kurvenverlauf bei diesen Versuchen bei -33.5° . Insoferne ist die Übereinstimmung gut, weil sich für das Leitvermögen der gesättigten Lösungen aus unseren Messungen für -33.5° extrapolatorisch sich 0.498×10^4 für Na und 0.42×10^4 für K ergibt, während C. A. KRAUS und W. W. LUCASSE 0.5047×10^4 für Na, 0.4569×10^4 für K errechneten.

¹³ C. KRAUS, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 749.

bei -55° und -70° C sind, was darauf hindeutet, daß man infolge genügend intensiver Durchmischung das additiv sich aus den Werten für beide flüssige Schichten zusammensetzende Leitvermögen mißt.

Die obenerwähnten Knickpunkte des horizontalen Stückes mit dem abfallenden Ast der erwähnten Leitfähigkeitskurven haben naturgemäß die Bedeutung der Überschreitung von Sättigungsgrenzen eines fest-flüssigen Systems. Während der horizontale Verlauf bei den gesättigten Lösungen der reinen Metalle selbstverständlich ist, ist es schon auffallend, daß er, wie theoretisch nicht zu erwarten, auch bei den gesättigten Lösungen der Legierungen, wo je nach ihrer Zusammensetzung bei den Natrium-Kalium-Legierungen Na, K oder die von VAN ROSSEM bzw. S. KURNAKOW und A. PUSCHIN¹⁴ beschriebene Verbindung Na_2K , bei den Natrium-Lithium-Legierungen Natrium oder Lithium, bzw. bei einer Zusammensetzung, deren Eutektikum als Bodenkörper vorliegen sollte, horizontal bleibt¹⁵. Dies erklärt sich jedenfalls so, daß in den gesättigten Lösungen von Alkalimetallen bzw. ihren Verbindungen in der Lösung der Bodenkörper mehr oder weniger vollständig durch die zweite metallische Komponente ersetzt zu werden scheint, was wir im folgenden noch bestätigt sehen werden.

Da nun das Leitvermögen von Kalium und Natrium bzw. Lithium und Natrium nicht allzu verschieden ist und in den Lösungen der Legierungen beider in NH_3 , wie wir gleich sehen werden, sich additiv aus dem der Komponenten zusammensetzt, bleibt auch in diesen gesättigten Lösungen praktisch das Leitvermögen konstant, wenn diese auch nicht mehr monovarianten, sondern divarianten Gleichgewichten entsprechen.

Betrachtet man das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, d. h. vom Gehalt an Kalium und Natrium sowohl für die gesättigten Lösungen als für die verdünnten Lösungen je gleichen Verdünnungsgrades, z. B. von $V = 159, 316, 1000$ und 3170 , so sieht man aus Fig. 3, daß innerhalb der Fehlergrenzen das Leitvermögen der Kalium-Natrium-Lösungen in Ammoniak für sämtliche Temperaturen und Verdünnungen, unabhängig davon, ob die Lösungen ein- oder zweiphasig sind, ziemlich streng additiv ist.

¹⁴ VAN ROSSEM, Z. anorg. Chem. 74, 1912, S. 152; S. KURNAKOW und W. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. 30, 1902, S. 111.

¹⁵ Nach G. MASING und G. TAMMANN bilden die beiden Metalle keine Verbindung, sondern zwei flüssige Schichten und einfaches Eutektikum. Z. anorg. Chem. 67, 1910, S. 189.

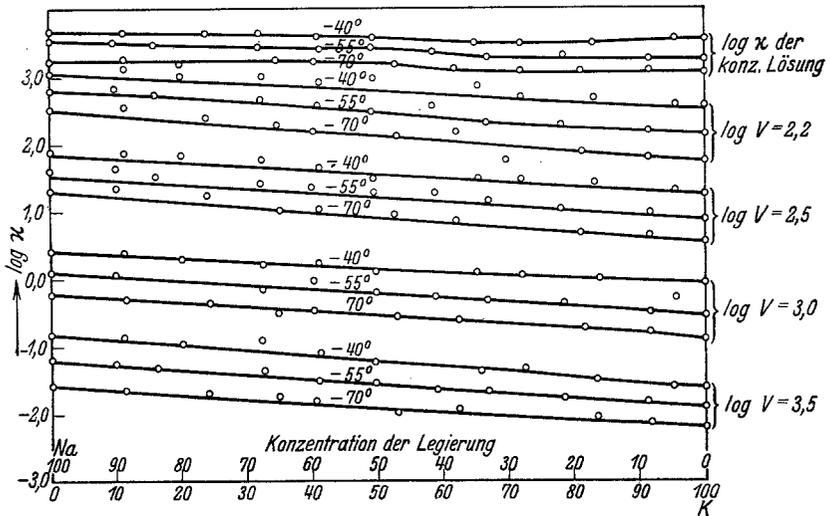


Fig. 3.

Für die Existenz der Verbindung der beiden Alkalimetalle Na_2K oder einer solchen anderen Zusammensetzung, ergibt die Messung des Leitvermögens der verdünnten Lösungen dieser beiden Metalle keinerlei Anhaltspunkte.

Ebenso ist, wie Fig. 4 zeigt, das Leitvermögen der konzentrierten Lösungen der Lithium-Natrium-Legierungen ziemlich ge-

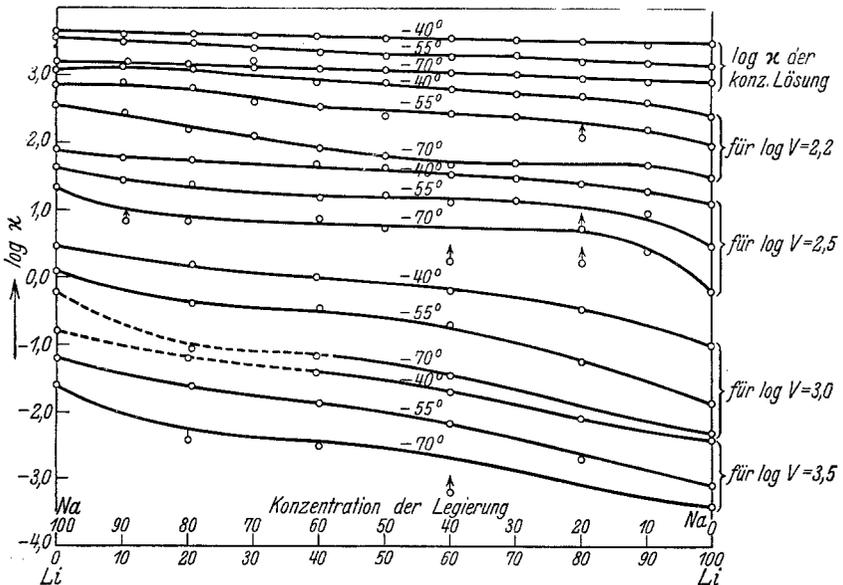


Fig. 4.

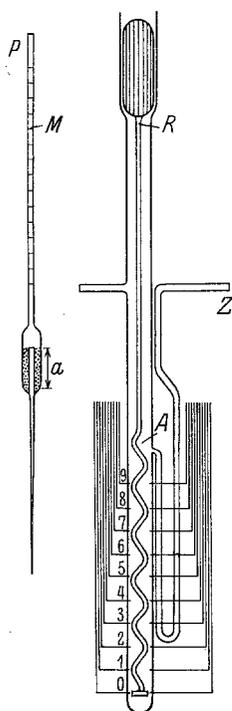


Fig. 5.

nau additiv. In den verdünnteren Lösungen traten hier Fehler stärker in den Vordergrund, doch ist es wahrscheinlich, daß hier die der Additivität entsprechenden Geraden, bei höheren Verdünnungen von schwach S-förmigen Kurven abgelöst werden.

Wir haben nach Obigem die vorerwähnten Knickpunkte als Sättigungsgrenzen angesehen und konnten daher einerseits aus ihnen die gegenseitige Löslichkeit von Kalium und Natrium ableiten, andererseits diese durch direkte analytische Löslichkeitsbestimmungen ermitteln.

Zu letzterem Zweck wurden in der in Fig. 5 dargestellten, auch zur Ermittlung der Konzentration der gesättigten flüssigen Schichten im Gebiet der Mischungslücke dienenden, späterhin genauer zu beschreibenden Apparatur gesättigte Lösungen von Natrium-Kalium-Legierungen wechselnder Verhältnisse hergestellt und mittels der gleichfalls dort zu beschreibenden Einzugpipette bestimmte Mengen von Lösungen der Analyse in der vorbeschriebenen Weise zugeführt.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben, wobei die aus den Leitfähigkeitskurven abgeleiteten Werte durch + gekennzeichnet sind.

Aus den in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchen, bzw. der graphischen Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit der Gehalte von Kalium und Natrium in je 100 cm^3 gesättigter Lösung als Abszissen in Fig. 6 sieht man einmal, daß die nach den beiden obenerwähnten Methoden gewonnenen Versuchsergebnisse gut untereinander übereinstimmen. Ferner sieht man, daß mit sinkender Temperatur die Löslichkeiten der reinen Metalle wie ihrer Legierungen zunehmen¹⁶, sowie daß die beiden Metalle ihre Löslich-

¹⁶ In Übereinstimmung mit den Versuchen von O. RUFF und E. GEISEL, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 828.

Rechnet man die Angaben dieser Autoren unter der Annahme, daß bei Lösung von Na in fl. NH_3 weder eine Kontraktion noch eine Dilatation erfolgt, unter Zugrundelegung der spezifischen Gewichte von NH_3 nach HOLST (Comm. Phys. Lab. LEIDEN, N. 144 d, 1914), auf 100 cm^3 Lösung um, ist, wie

Tabelle 2.

Zusammensetzung d. Legierung At. % Na	Zusammensetzung d. Lösung, g Na in 100 cm ³		Zusammensetzung d. Legierung At. % Na	Zusammensetzung d. Lösung, g Na in 100 cm ³		Zusammensetzung d. Legierung At. % Na	Zusammensetzung d. Lösung, g Na in 100 cm ³	
	—40° Na	K		—55° Na	K		—70° Na	K
100·0	17·1	—	100·0	17·5	—	100·0	19·2	—
100·0	17·6+	—	100·0	18·4+	—	100·0	19·4+	—
96·6	16·6	3·0	96·6	17·4	3·0	96·6	18·7	3·3
88·74+	16·55+	3·55+	90·01+	18·35+	3·47+	88·38+	18·8+	4·18+
88·32+	15·80+	6·55+	83·91+	17·00+	5·53+	—	—	—
79·8	15·6	6·7	79·8	12·6	14·3	79·8	17·1	7·4
68·13+	13·7+	10·2+	—	—	—	65·45+	14·32+	12·81+
60·0	12·2	13·7	60·0	12·6	14·3	60·0	13·3	14·9
59·31+	12·9+	14·06+	—	—	—	59·91+	13·17+	14·22+
50·79+	10·36+	17·36+	49·79+	10·84+	17·45+	47·43+	10·29+	19·33+
47·8	10·0	18·3	47·8	12·2	18·7	47·8	10·08	19·6
33·4	6·9	23·0	33·46+	7·14+	24·05+	33·4	7·3	24·7
—	—	—	33·40	7·1	23·6	30·69+	6·78+	25·65+
19·92+	3·24+	29·3+	19·92+	4·42+	29·94+	29·94+	4·25+	31·06+
15·9	3·3	29·7	15·9	3·3	29·4	15·9	3·5	31·3
4·86+	0·97+	32·3+	8·72+	1·74+	32·6+	8·39+	1·85+	34·23+
0·0	—	33·7	0·0	—	34·7	0·0	—	35·9
0·0	—	33·2+	0·0	—	34·4+	0·0	—	35·8+

keit gegenseitig recht erheblich herabsetzen, so daß sich der Verlauf der Gesamtlöslichkeitskurve dem additiven Verlauf stark nähert.

Wegen dieses flachen Verlaufes der Kurve ist es schwer, die genaue Grenze der einzelnen Löslichkeitslinien von K, von Na bzw.

folgende Übersicht zeigt, die Übereinstimmung bei Kalium und Natrium eine gute. Bei Lithium fanden wir allerdings eine erheblich geringere Löslichkeit.

Temperatur	Ungerechnet nach		Unsere Werte	
	RUFF und GEISEL		aus Analyse	aus den Knicken
	Gramm Natrium im 100 cm ³ Lösung			
—40	17·14	17·1	17·6	
—55	17·99	17·5	18·4	
—70	18·88	19·2	19·4	
	Gramm Lithium in 100 cm ³ Lösung			
—40	9·01	6·94	6·92	im Mittel
—55	9·15	6·94	6·93	„ „
—70	9·52	6·55	7·05	„ „
	Gramm Kalium in 100 cm ³ Lösung			
—40	33·10	33·74	33·2	
—55	33·97	34·68	34·4	
—70	34·84	35·9	35·8	

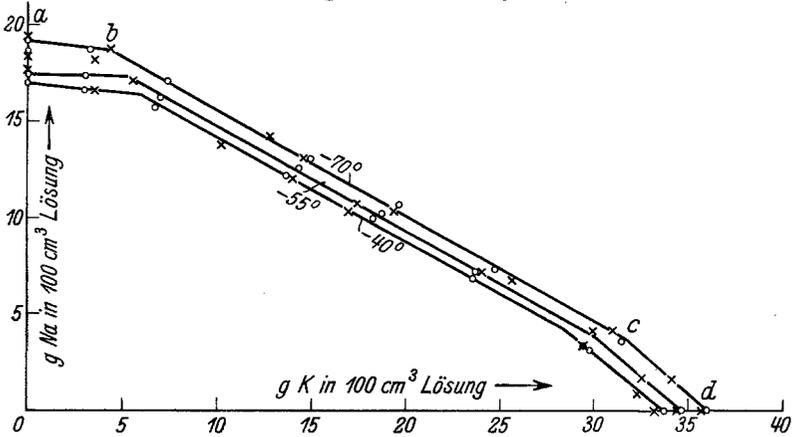


Fig. 6.

der Verbindung beider Metalle festzustellen. Man darf vielleicht die Strecken $a-b$ und $c-d$ als Löslichkeitskurven von Natrium bzw. von Kalium und die Strecke $b-c$ als die der Verbindung ansprechen.

Die Löslichkeitskurve der Lithium-Natrium-Legierungen wurde im Hinblick auf obige Übereinstimmung nur aus den Knickpunkten der nach den Daten der Tabelle 1 ableitbaren Leitfähigkeitskurven, die den in der folgenden Übersicht (Tabelle 3) wiedergegebenen Werten entsprechen, abgeleitet. Man sieht aus der

Tabelle 3.

Zusammensetzung d. Legierung At.% Na	Zusammensetzung d. Lös. g Na(Li) in 100 cm ³ Lösung bei -40°		Zusammensetzung d. Legierung At.% Na	Zusammensetzung d. Lös. g Na(Li) in 100 cm ³ Lösung bei -55°		Zusammensetzung d. Legierung At.% Na	Zusammensetzung d. Lös. g Na(Li) in 100 cm ³ Lösung bei -70°	
	Na	Li		Na	Li		Na	Li
100·0	17·10+	—	100·0	17·5+	—	100·0	19·2+	—
100·0	17·60	—	100·0	18·40	—	100·0	19·40	—
90·1	16·76	0·55	90·02	16·95	0·57	89·95	17·60	0·60
79·35	14·88	1·16	79·82	15·39	1·20	80·0	15·97	1·22
70·01	13·57	1·63	70·02	13·80	1·66	70·05	14·72	1·72
61·03	11·96	2·35	60·24	11·18	2·28	60·14	14·87	2·88
50·48	10·22	3·01	50·21	10·48	3·10	50·11	10·70	3·17
39·99	8·47	3·82	40·17	8·47	3·82	40·10	8·65	3·90
—	—	—	30·04	7·61	5·48	30·01	6·55	4·62
20·28	4·58	5·41	20·09	4·52	5·35	19·82	4·94	5·90
10·32	2·34	6·13	9·95	2·35	6·17	10·03	1·87	4·92
0·0	—	9·92	0·0	—	6·93	0·0	—	7·05
0·0	—	6·94+	0·0	—	6·94+	0·0	—	6·55+

Die durch Analyse ermittelten Werte sind durch + gekennzeichnet.

graphischen Darstellung in Fig. 7, daß, abgesehen von drei fehlerhaften Punkten, die Löslichkeit von Natrium durch Lithium bzw. von Lithium durch Natrium so weit, weiter als im System Kalium-Natrium, herabgesetzt wird, so daß die gegenseitigen Löslichkeiten der beiden Metalle in Ammoniak sich praktisch additiv zusammensetzen und der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven von Natrium und Lithium praktisch nicht zum Ausdruck kommt.

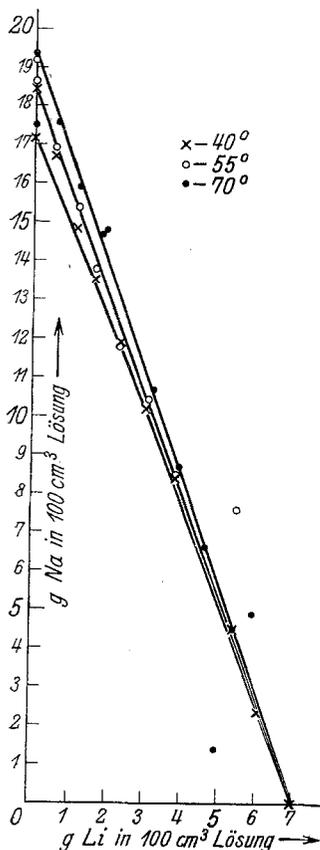


Fig. 7.

setzen und der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven von Natrium und Lithium praktisch nicht zum Ausdruck kommt. Ferner haben wir festgestellt, daß die Löslichkeit von Lithium sich praktisch mit der Temperatur nicht ändert.

Zur Feststellung des Vorhandenseins bzw. der Grenzen von zwei flüssigen Schichten

in den Systemen Na-K-NH₃ bzw. Li-Na-NH₃ in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, bzw. bei Na-NH₃ auch von der Temperatur, bedienen wir uns des vorhin in Fig. 5 wiedergegebenen, wie erwähnt auch zur Löslichkeitsbestimmung benützten Apparates. Wie bei der Leitfähigkeitsapparatur wurde durch das dünnwandige, U-förmig gebogene Rohr Z Ammoniak in das Leitfähigkeitsgefäß A eingeleitet, in das in Abständen von zirka 1 cm zehn Elektrodenpaare (Nr. 0—9 in Fig. 5) eingeschmolzen waren und auf dessen Boden die, wie vorhin erwähnt, in dünne, leicht zertrümmerbare Glaskugeln eingeschmolzenen Metalle bzw. Legierungen gebracht

wurden. War in dem, im vorbeschriebenen Kältethermostaten befindlichen Leitfähigkeitsgefäß A genügend Ammoniak kondensiert, wurde das Kügelchen durch den Rührer zertrümmert, die entstandene Lösung kräftig durchgerührt und so lange absitzen gelassen, bis die beiden Schichten sich genügend scharf abgetrennt hatten, was man aus dem Konstantwerden der Brückenwerte der einzelnen Elektrodenpaare ersehen konnte. Solange im Apparat eine gesättigte Lösung sich befindet, bleibt das Leitvermögen konstant und sinkt allmählich bei weiterer Verdünnung in den unge-

sättigten Lösungen, u. zw. ist für jede Verdünnung das Leitvermögen an den verschiedenen Elektrodenstellen gleich, falls *keine* Schichtenbildung eintritt. Dies war der Fall bei den Lösungen von Kalium und Lithium bei den untersuchten Temperaturen sowie solchen von Natrium bei -40° . Dagegen tritt bei dem System Natrium-Ammoniak bei -55 und -70° die bekannte Schichtenbildung ein, u. zw. existiert eine natriumreichere, spezifisch leichtere, rot gefärbte Schicht und eine natriumärmere, spezifisch schwere, blau gefärbte Schicht, wie dies zuerst O. RUFF und D. ZEDNER festgestellt hatten¹⁷. Kondensiert man nun im Leitfähigkeitsgefäß nur so viel Ammoniak, daß eine gesättigte Lösung entsteht, ist das Leitvermögen auch bei weiterer Verdünnung konstant und an allen Elektrodenstellen gleich. Ist der Bodenkörper verschwunden, sinkt das Leitvermögen ab, bleibt aber, solange die Lösung einphasig ist, an allen Elektroden gleich. Sobald bei weiterer Verdünnung zwei Schichten auftreten, mißt man an den unteren Elektrodenpaaren das konstante Leitvermögen der spezifisch schweren Schicht und an den oberen Elektrodenpaaren das Leitvermögen der spezifisch leichteren Schicht, wenn man die Schichten genügend absitzen läßt.

Wenn man rührt, erhält man, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen war, einen Mittelwert des Leitvermögens.

Verdünnt man mit Ammoniak so weit, daß beide Schichten verschwunden sind, sinkt mit steigender Verdünnung das Leitvermögen wieder und ist an allen Elektrodenpaaren das gleiche.

Aus den in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchen ersieht man, daß bei Kalium und Lithium bei den drei Temperaturen -40 , -55 und -70° , sowie bei Natrium bei -40° das Leitvermögen konstant bleibt, solange noch Bodenkörper vorhanden ist und dann bei jeder weiteren Verdünnungsstufe stetig absinkt, aber an allen Elektrodenpaaren gleiche Werte aufweist, Schichtenbildung also nicht auftritt. Dagegen tritt solche ein bei Natrium bei -55 und -70° . Nach dem Überschreiten der Sättigungsgrenze bei einer Verdünnung von 1 Mol Na in 124 cm^3 hat die Lösung nahezu die gleiche spezifische Leitfähigkeit wie die der gesättigten Lösung, wie sie den bereits früher beschriebenen, nach Tab. 1 konstruierbaren Leitfähigkeitskurven zu entnehmen ist. Verdünnt man diese rote Lösung weiter auf 1 Mol in 153.7 cm^3 , mißt man an den Elektrodenpaaren 0 und 1 das bedeutend kleinere spezifische Leitvermögen der blauen, schweren Schichte und an den Elektrodenpaaren 2

¹⁷ Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 1948.

und 3 das größere spezifische Leitvermögen der leichteren, roten Schicht. Während bei weiterer Verdünnung mit Ammoniak die rote Schicht sich zugunsten der blauen Schicht verringert, ist bei einer Verdünnung von 1 Mol auf 332.5 cm^3 nur mehr eine einphasige blaue Lösung vorhanden. Ganz ähnlich ist es bei -70° .

Tabelle 4.

Gesamtzusammensetzung d. Lösung 1 Mol Na im l	Logarithmus Leitvermögen \times i. M.	An den Elektro- denpaaren	Charakteristik
Kalium bei -40° .			
71.0	3.525	0—2	kupferrote gesättigte Lösung
103.2	3.540	0—3	kupferrote gesättigte Lösung
117.1	3.520	0—3 ¹⁸	braunviolette Gerade an der Sättigungsgrenze liegende Lösung
119.2	3.516	0—4	braunviolette einphasige Lösung
175.0	2.402	0—6	blaue einphasige Lösg.
225.6	1.881	0—8	„ „ „
Kalium bei -55°			
82.2	3.257	0—3	kupferrote gesättigte Lösg. m. Bodenkörper
115.0	3.230	0—5 ¹⁹	kupferrote gesättigte Lösg. m. Bodenkörp. ¹⁹
125.0	2.708	0—4	braunviolette einphasige Lösung
133.0	2.012	0—6	braunviolette einphasige Lösung
Kalium bei -70° .			
76.6	3.050	0—4	kupferrote gesättigte Lösg. m. Bodenkörper
105.5	3.434	0—3 ²⁰	kupferrote gesättigte Lösg. m. Bodenkörp. ²⁰
118.0	2.626	0—7	braunviol. einphas. Lösg.
124.0	2.511	0—3	„ „ „
138.2	1.975	0—8	„ „ „

¹⁸ Durch Analyse ergab sich die Zusammensetzung der gesättigten Lösung: bei -40° zu 1 Mol K in 116.2 cm^3 .

¹⁹ Durch Analyse ergab sich die Zusammensetzung der gesättigten Lösung: bei -55° zu 1 Mol K in 113.0 cm^3 .

²⁰ Durch Analyse ergab sich die Zusammensetzung der gesättigten Lösung: bei -70° zu 1 Mol K in 108.9 cm^3 .

Zu Tabelle 4.

Gesamtzusammen- setzung d. Lösung 1 Mol Na im <i>l</i>	Logarithmus Leitvermögen κ i. M.	An den Elektro- denpaaren	Charakteristik
Lithium bei -40° .			
100·0	3·453	0—3	kupferrote Lösung, einphasig, eben gesättigt
117·0	2·942	0—3	braunviolette, einphasige ungesättigte Lsg.
Lithium bei -55° .			
100·5	3·145	0—4	kupferrote Lösung, einphasig, eben gesättigt
148·0	2·158	0—6	schwarzblaue, einphasige ungesättigte Lösung
Lithium bei -70° .			
100·8	2·912	0—3	kupferrote Lösung, einphasig, eben gesättigt
154·2	1·713	0—4	schwarzblaue, einphasige ungesättigte Lösung
Natrium bei -40° .			
84·0	3·643	0—3	} gesättigte, einphasige kupferrote Lösung m. Bodenkörper. Laut Tabelle 1: $\log \kappa$ 3·662
120·0	3·627	0—5 ²¹	
138·0	3·425	0—6	braunviol. einphas. Lsg.
174·0	2·901	0—8	blaue einphasige Lösung.
Natrium bei -55° .			
124·0	3·525	0—2	gesättigte kupferrote Lösung ohne Schichtenbildung gerade b. Verschwinden des Bodenkörpers. $\log \kappa$ nach Tabelle 1: 3·546
154·0	1·540	0	} blaue Schichte beide Schichten rote Schichte blaue „ ²² rote „ ²³ einheitliche blaue Lösung. „ „ „
—	1·906	1	
—	3·512	2—3	
187·4	1·522	0—1	
—	3·508	2—4	
332·5	1·401	0—4	
598·5	0·803	0—8	

²¹ Durch Analyse ergab sich die Zusammensetzung der gesättigten Lösung: bei -40° zu 1 Mol Na in $138\cdot5\text{ cm}^3$.

²² Auf Grund der Analyse enthält die blaue Schicht 1 Mol Na in $319\cdot13\text{ cm}^3$ oder $0\cdot31$ Mol Na in 100 cm^3 .

²³ Auf Grund der Analyse enthält die rote Schicht 1 Mol Na in $134\cdot8\text{ cm}^3$ oder $0\cdot74$ Mol Na in 100 cm^3 .

Zu Tabelle 4.

Gesamtzusammensetzung d. Lösung 1 Mol Na im <i>l</i>	Logarithmus Leitvermögen κ i. M.	An den Elektrodenpaaren	Charakteristik
Natrium bei -70° .			
102·5	3·222	0—3	gesättigte, kupferrote einphasige Lösung.
115·3	3·235	0—4 ²⁴	$\log \kappa$ nach Tab. 1: 3·236
119·0	3·222	0—4	kupferrote einphas. Lsg., die eben an der Sättigungsgrenze liegt
Natrium bei -70° .			
143·0	1·077	0	blaue Schichte
—	1·690	1	beide Schichten
—	3·221	2—5	rote Schichte
178·0	1·066	0—2	blaue „ ²⁵
—	2·356	3	beide Schichten
—	3·222	4—6	rote Schichte ²⁶
209·0	1·036	0—5	blaue „ ²⁷
—	2·711	6	beide Schichten
—	3·217	7	rote Schichte ²⁸
378·5	0·863 i. M.	0—6	einphas. blaue Lösung
432·0	0·649	0—8	„ „ „

Um außer durch diese schrittweise Verdünnung die genaue Zusammensetzung der beiden Schichten, der blauen und der roten, zu erfahren, haben wir noch zweierlei Wege eingeschlagen. Sucht man das experimentell gemessene Leitvermögen der roten bzw. blauen Schicht bei der betreffenden Temperatur auf den nach Tabelle 1 ableitbaren Leitfähigkeitskurven, erhält man auf diesen zugehörige Werte des Lösungsvolumens, in dem 1 Mol Na gelöst ist. Daraus folgt sofort der Gehalt der Lösung in Molen Na in 100 cm^3 Lösung.

Andererseits kann man diese Werte direkt durch Analyse erfahren. Zu diesem Zweck wurde mittels vorgekühlter Pipetten

²⁴ Die Zusammensetzung der gesättigten Lösung ergab sich zu 1 Mol Na in 119·2, bzw. 118·2 cm^3 oder i. M. 0·86 Mol Na in 100 cm^3 .

²⁵ Auf Grund der Analyse enthält die blaue Schichte 1 Mol Na auf 366·5 cm^3 oder 0·272 Mol Na in 100 cm^3 .

²⁶ Auf Grund der Analyse enthält die blaue Schichte 1 Mol Na auf 370·0 cm^3 oder 0·264 Mol Na in 100 cm^3 .

²⁷ Auf Grund der Analyse enthält [die rote Schichte 1 Mol Na auf 118·1 cm^3 oder 0·86 Mol Na in 100 cm^3 .

²⁸ Auf Grund der Analyse enthält die rote Schichte 1 Mol Na auf 117·8 cm^3 oder 0·85 Mol Na in 100 cm^3 .

der in Fig. 5 angegebenen Form jeweils eine bestimmte Menge aus der im Thermostaten befindlichen Lösungen angesaugt und wieder ausfließen gelassen, so daß die im auspunktiert gezeichneten Raum a , der bei verschiedenen Pipetten 0.95 bis 1.32 cm^3 betrug, befindliche Menge zurückblieb, die nach Verdampfung des Ammoniaks, Oxydation und Ausspülen mit Alkohol bzw. Wasser zur Analyse kam. Der obere Schaft der Pipetten war graduiert, um die Tauchtiefe der Pipetten in der undurchsichtigen Lösung ermitteln zu können. Die der tiefsten Eintauchstelle (bis zum Boden des Gefäßes) entsprechende Marke M war besonders gekennzeichnet.

Trägt man nun die nach diesen Methoden ermittelte, in folgender Übersicht wiedergegebene Zusammensetzung der beiden Schich-

Temperatur	Aus dem Wechsel des Leitvermögens bei Verdünnung (siehe Tab. 4)	Durch Analyse (siehe Fußnote der Tabelle 4)	Aus den Leitfähigkeitswerten der Tabelle 1 extrapoliert	Mittelwert
Zusammensetzung der blauen Schichte Mol Na in 100 cm^3 Lösung				
-55°	0.30	0.31	0.38	0.33
-70°	0.264	0.270	0.268	0.267
Zusammensetzung der roten Schichte Mol Na in 100 cm^3 Lösung				
-55°	0.71	0.74	0.78	0.76
-70°	0.840	0.840	0.826	0.835

ten in Abhängigkeit von der Temperatur in Fig. 8 auf, so sieht man, daß nach diesen Methoden ziemlich gut übereinstimmende Werte

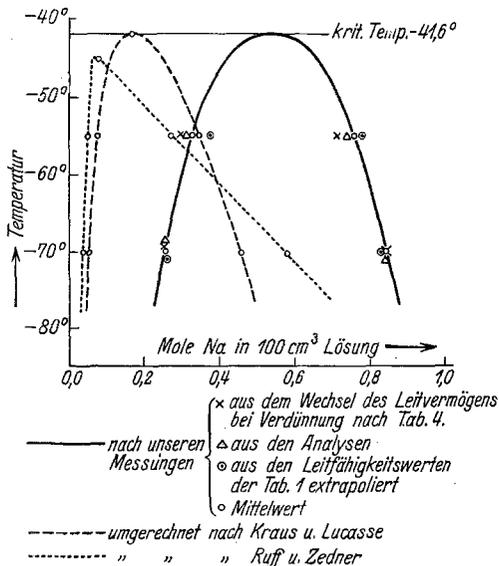


Fig. 8.

erhalten wurden. Um das Gebiet der Mischungslücke nach oben genauer abgrenzen zu können, wurde in einem gesonderten Versuch mittels der geschilderten Leitfähigkeitsmethode festgestellt, bei welcher von den Temperaturen von -46° , -44° , -42° und -40° die beiden flüssigen Schichten in einer Lösung von 0.528 Mol in 100 cm^3 Lösung verschwinden. Das an verschiedenen Elektrodenstellen gemessene Leitvermögen zeigte bei -46 , -44 und auch noch bei -42° das Auftreten zweier Schichten, jedoch bei -40° nur mehr eine einphasige Lösung an, so daß wir also -41° als den kritischen Lösungspunkt bezeichnen können, der einerseits mit dem Scheitelpunkt obiger Kurve der gegenseitigen Löslichkeit der beiden Schichten, andererseits mit den Angaben von KRAUS und LUCASSE mit 41.6° übereinstimmt, während O. RUFF und J. ZEDNER ihn etwas tiefer, -46° , angaben.

Ferner sieht man aus Fig. 8, daß die von uns abgegrenzte Mischungslücke gegenüber den Angaben von C. A. KRAUS und W. W. LUCASSE und noch in stärkerem Maße nach den älteren Versuchen von O. RUFF und J. ZEDNER nach der Seite der natriumreicheren Gemische verschoben erscheint.

Nach Festlegung der Mischungslücke nach der von uns angewandten Methode haben wir auf gleichem Wege

das Gebiet der beiden flüssigen Schichten in den ternären Systemen mit Kalium bzw. Lithium, welche nach unseren Feststellungen mit NH_3 keine Mischungslücke im flüssigen Zustande geben, bei -55° abgegrenzt.

Die experimentelle Versuchsanordnung war die, daß wir für eine Reihe von Legierungen wechselnden Gehaltes von Natrium und Kalium bzw. Lithium im vorbeschriebenen Apparat (Fig. 5) durch stufenweise Zugabe von Ammoniak einerseits jeweils jene Verdünnung feststellten, bei der am untersten Elektrodenpaar die zweite flüssige Schicht auftrat, andererseits jene Verdünnung, bei der beim obersten Elektrodenpaar die obere Schicht eben verschwunden war.

Die Konzentrationen, bei denen also eben gerade noch jeweils homogene rote Lösungen vorhanden waren bzw. blaue wieder auftraten, kenntlich an der Tatsache, daß an allen Elektrodenpaaren noch bzw. wieder die gleichen, für die betreffende Schichtart charakteristischen Leitfähigkeitswerte gemessen wurden, entsprechen den Grenzen der Mischungslücke. Die auf diesem Wege gewonnenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Legierung	cm^3 Lösung	Atomverhältnis von Na:K bzw. Li	Spez. Leitvermögen $\log z$ i. M.	An den Elektroden	Mole Leg. in $100 cm^3$ Lösg.
reines	—		3·55 rote Lösung	—	0·76
Natrium	—	100:0	1·40 blaue Lösung	—	0·33
0·4466 g Na } 0·4466 g K }	3·92 9·20	62·9:37·1	3·46 rote Lösung 1·56 blaue Lösung	0—2 0—7	0·787 0·335
0·5490 g Na } 0·9360 g K }	6·25 8·30	49·9:50·1	3·34 rote Lösung 2·30 blaue Lösung	0—4 0—6	0·765 0·576
0·4617 g Na } 1·1723 g K }	6·50 7·20	40·1:59·9	3·31 rote Lösung 2·30 blaue Lösung	0—4 0—5	0·770 0·659
0·3020 g Na } 1·0950 g K }	5·20 5·75	31·9:68·1	kontinuierlicher Übergang der roten Lösung in die blaue, ohne Ausbildung von getrennten Schichten		
0·3664 g Na } 0·0286 g Li }	2·38 6·41	80·2:19·8	3·48 rote Lösung 1·24 blaue Lösung	0—1 0—5	0·830 0·310
0·3510 g Na } 0·0682 g Li }	2·82 5·07	60·8:39·2	3·35 rote Lösung 2·08 blaue Lösung	0—1 0—3	0·890 0·495
0·4610 g Na } 0·2080 g Li }	5·50 6·65	40·1:59·9	3·27 rote Lösung 2·92 blaue Lösung	0—4 0—4	0·910 0·752
0·3734 g Na } 0·2088 g Li }	5·05 5·75	35·1:64·9	3·25 rote Lösung 3·00 blaue Lösung	0—3 0—4	0·917 0·806
0·3150 g Na } 0·3690 g Li }	6·92 8·40	20·5:79·5	kontinuierlicher Übergang der roten Lösung in die blaue, ohne Ausbildung von getrennten Schichten		

Trägt man nun von dem Endpunkt eines gleichseitigen Dreieckes aus, der reinem Ammoniak bzw. dem Nullgehalt an den betreffenden Metallen entsprechen möge, auf Geraden, die den bestimmten Mischungsverhältnissen von Natrium und Kalium bzw. Lithium entsprechen, die Grenzen der Mischungslücken, ausgedrückt in Molen Metall bzw. Legierung in $100 cm^3$ Lösung, auf, so kann man durch Verbindung der korrespondierenden Punkte das Gebiet der zweiphasigen und einphasigen Systeme abgrenzen, wie dies die beiden Kurven in Fig. 9 es zeigen.

Bei jenen kalium- bzw. lithiumreichen Mischungsverhältnissen, die außerhalb des Gebietes der Mischungslücke liegen, beobachtet man naturgemäß eine stetige Abnahme des Leitvermögens beim Verdünnen mit Ammoniak und für jede Verdünnungsstufe an allen Elektrodenpaaren gleiche Werte des Leitvermögens und nicht wie im Gebiet der Mischungslücke eine die Schichtenbildung kennzeichnende Verschiedenheit des Leitvermögens an den verschiedenen Elektrodenpaaren. Man sieht aus Fig. 9, daß die Gehalte an Gesamtmetall in den gesättigten Schichten mit steigendem Kalium-

bzw. Lithiumgehalt zunehmen, ohne daß der Natriumgehalt eine wesentliche Verminderung erfährt, so daß das Gebiet der beiden flüssigen Schichten sich zungenförmig in das Gebiet der konzentrierteren Systeme erstreckt.

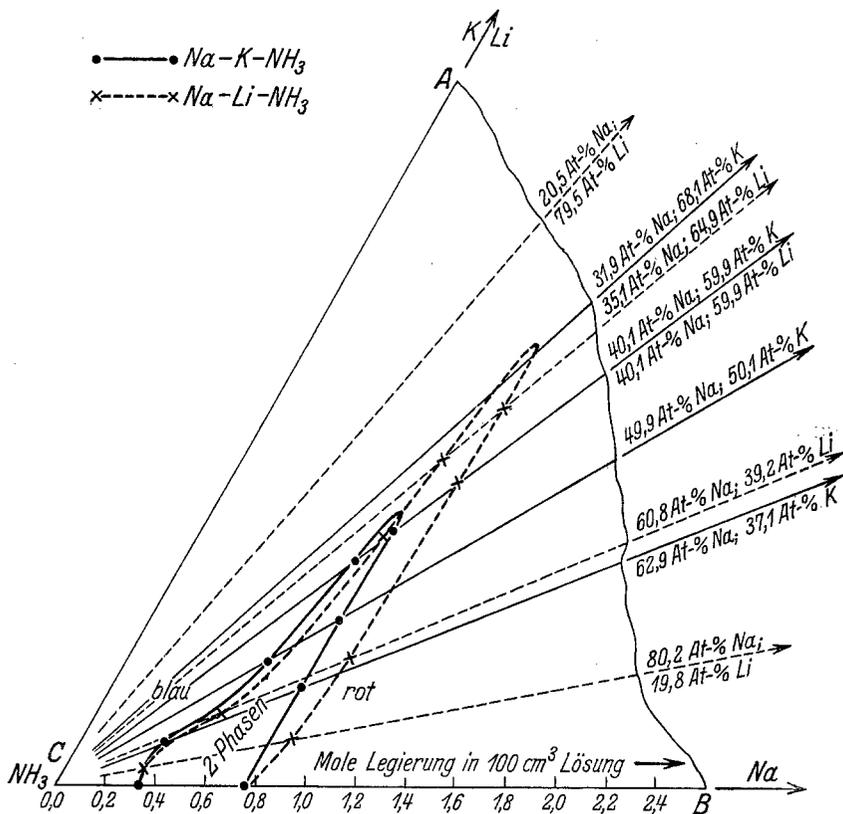


Fig. 9.

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß das Leitvermögen von Kalium-Natrium, sowie von Lithium-Natrium-Legierungen in ihren verdünnten Lösungen mit Ammoniak praktisch additiv ist und keine Anzeichen von Verbindungen, wie sie für erstere zu erwarten wären, anzeigt.

Aus den Knickpunkten der gemessenen Kurven der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Verdünnung an der Stelle des Überganges von gesättigten in ungesättigte Lösungen, konnte in guter Übereinstimmung mit analytischen Daten gezeigt werden,

daß das Diagramm der gegenseitigen Löslichkeit von Natrium und Kalium aus drei Ästen besteht, den Löslichkeitslinien von reinem Natrium, von der Verbindung Na_2K und von reinem Kalium, wogegen im System Lithium-Natrium der Kurvenzug der gegenseitigen Löslichkeit praktisch additivem Verhalten entspricht, der Übergang der Löslichkeitskurven von Lithium und Natrium praktisch nicht zu differenzieren ist.

Nach Festlegung der Mischungslücke im System Na-NH_3 in Abhängigkeit von der Temperatur nach der in vorliegender Arbeit verwendeten Methodik, sowie des Fehlens einer Mischungslücke in den Systemen Kalium- NH_3 und Lithium- NH_3 im gleichen Bedingungsbereich wurden nach der gleichen Methode bei -55° die Grenzen der Mischungslücke in den beiden ternären Systemen $\text{Na-NH}_3\text{-K}$ und $\text{Na-NH}_3\text{-Li}$ festgelegt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Institutsvorstandes Prof. Dr. R. KREMANN durchgeführt und danken wir ihm für die während der Arbeit und besonders bei ihrer Abfassung geleistete Mithilfe.