13. *Über den Zustand der metallischen Lösungen; von J. Bronn.*

Die von Richard Zsigmondy¹⁾ zum Teil allein, zum Teil mit einigen Mitarbeitern und in Gemeinschaft mit dem Institute Zeiss-Abbe-Schott unternommenen Untersuchungen über Farbenveränderungen der kolloidalen Goldlösungen sind nicht nur geeignet ihren nächstliegenden Zweck — die Klärung der theoretisch wie technisch wichtigen Frage über die Färbung von Gläsern — außerordentlich zu fördern, sondern geben, nach Ansicht des Verfassers, den Schlüssel zum Verständnis einer Reihe von Erscheinungen, die auf einem ganz anderen Gebiete liegen.

W. Weyl²⁾ machte gelegentlich seiner Versuche, metallisches Ammonium zu erhalten, die Beobachtung, daß verflüssigtes wasserfreies Ammoniak metallisches Kalium wie Natrium auflöst. Wird über diese Metalle Ammoniakgas in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur im Faraday'schen Rohr verflüssigt, so beginnen die Metallkügelchen sofort anzuschwellen, zugleich zeigen sich an der Oberfläche der Metallkugeln von innen heraustretende, die Oxydschicht gleichsam durchbrechende kleine silberweiße Kügelchen, die nach und nach die ganze Oberfläche bedecken, dann ein schwach messinggelbes Aussehen annehmen und zuletzt zu einer metallglänzenden kupferroten Flüssigkeit zerfließen. Bei senkrecht auffallendem Licht erscheint die vollkommen undurchsichtige metallglänzende Flüssigkeit intensiv kupferrot, manchmal auch purpurrot, bei sehr schief auffallendem Lichte jedoch messinggelb und ins Grünliche spielend. Schließlich fügt noch Weyl, der diesen Vorgang eingehend schildert, zu, daß sehr dünne, an den Glaswandungen der Röhre adhärrierende Schichten beim durchfallenden vollen Tageslichte intensiv blau erscheinen.

1) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. 301. p. 29. 1898; l. c. p. 361; F. Kirchner u. R. Zsigmondy. Ann. d. Phys. 15. p. 573. 1904.

2) W. Weyl, Pogg. Ann. 121. p. 601. 1864.

Beim Verdunsten oder Reabsorption des Ammoniaks erhält man das vollkommen silberweiße Metall zurück, wodurch die Innenfläche des Glasrohres wie mit einem Silberspiegel überzogen erscheint. Weyl versuchte nun auch andere Metalle im verflüssigten Ammoniak aufzulösen, und da dieses ihm durch direkte Behandlung der Metalle mit dem Lösungsmittel nicht gelang, benutzte er den indirekten Weg der doppelten Umsetzungen. Eine Reihe von Metallchloriden sind im verflüssigten Ammoniak löslich und nun behandelte Weyl¹⁾ diese Lösungen mit kupferroter Natriumammoniumlösung. Unter Beibehaltung eines starken Metallglanzes ging die kupferrote Farbe der Lösung zuerst ins Rubinrot, dann nach und nach in ein metallglänzendes Tiefblau über. So wurden Lösungen von Baryum, Quecksilber, Kupfer und Zink (bei Zink wurde statt des Chlorides das im verflüssigten Ammoniak ebenfalls lösliche Zinkoxyd genommen) erhalten, die alle im Gegensatz zu den kupferroten Natrium- und Kaliumlösungen tiefblau waren. In der Hoffnung, auf gleichem Wege auch zu metallischem Ammonium zu gelangen, versetzte Weyl das im verflüssigten Ammoniak gelöste Natrium mit Ammoniumchlorid, und in der Tat ging die kupferrote Färbung zuerst in die eine dunkle Bronze über und nahm nach Verlauf einer Stunde unter Beibehaltung von starkem Metallglanz eine stahlblaue Farbe an, die jedoch nach und nach zuerst ihren Metallglanz verlor und dann nach einigen Stunden sich gänzlich entfärbte. Diesen Farbumschlag in Blau wußte Weyl sich nicht anders als durch die Annahme zu erklären, daß derselbe durch die Entstehung einer neuen Lösung eines Metalles — nämlich des Ammoniums selbst — hervorgerufen worden ist; da aber die Lösung des Ammoniums wahrscheinlich sehr zersetzlich ist, so verschwand mit fortschreitender Zersetzung der Ammoniumlösung die blaue Farbe. Im ganzen spielten sich dabei nach Auffassung von Weyl folgende zwei Reaktionen ab:

In der Tat entwich beim Öffnen des Rohres mit der farblosen

1) W. Weyl, Pogg. Ann. **123**, p. 353. 1864.

Flüssigkeit eine der Gleichung (II) entsprechende Menge freien Wasserstoffs.

Dieser Auffassung von Weyl widersprach Charles A. Seely¹⁾, der einen Teil der Versuche von Weyl wiederholt zu haben scheint und auch Lithium mit verflüssigtem Ammoniak behandelte. Nach Seely läßt sich der Farbumschlag der Lösungen von Rot in Blau auf rein optische Erscheinungen, die mit keinerlei chemischen Vorgängen verknüpft zu sein brauchen, zurückführen und die Alkalimetalle geben mit verflüssigtem Ammoniak ganz gewöhnliche Lösungen, die, wenn konzentriert, im auffallenden Licht rot und im durchfallenden Licht tiefblau erscheinen; bei Verdünnung der Lösung tritt ein Farbumschlag in Blau ein. Seely konnte sich berechtigt sehen, diese Behauptung aufzustellen, da Weyl tatsächlich die Entstehung der blauen Färbung nur bei der, wenn auch unbeabsichtigten, Verdünnung der ursprünglichen kupferroten Lösung beobachtete und beiden — Weyl wie Seely — jeder Grund zur Annahme fehlte, daß da die Verdünnung nicht mit reinen Lösungsmitteln, sondern in Gegenwart von Elektrolyten stattfand, in diesen letzteren die Ursache des Farbumschlages zu suchen war.

Ob Seely wirkliche Verdünnungsversuche mit verflüssigtem Ammoniak durchgeführt hat, erscheint sehr fraglich; vielmehr ist Grund vorhanden, anzunehmen, daß Seely seinen ganzen Beweis auf einen Vergleich dieser Metalllösungen mit Lösungen der im trocknen oder kristallisierten Zustande ebenfalls metallglänzenden Farbstoffe, wie z. B. Anilinfarben, Berliner Blau, Indigokarmin etc. aufbaute und die Wirkung der Verdünnung nur an einer alkoholischen Lösung von Anilinblau, welche im konzentrierten Zustande rot, bei Verdünnung mit Alkohol aber blau gefärbt war, beobachtete.

Die späteren Arbeiten²⁾ von Moissan (mit Calcium,

1) Ch. A. Seely, *Chemical News* **23**. p. 169. 1871 und **24**. p. 223. 1871.

2) Von einem genauen Literaturnachweis muß hier wegen dessen Ausdehnung Abstand genommen werden und diesbezüglich auf eine unter der Presse im Verlage von Jul. Springer sich befindende Schrift des Verfassers „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel“ verwiesen werden. Hier sei nur erwähnt, daß die Arbeiten der hier in Betracht kommenden

Lithium, Caesium und Rubidium), sowie von Guntz und Mentrel (mit Baryum) zeigten, daß wasserfreies verflüssigtes Ammoniak auch mit diesen Metallen ausnahmslos tiefrote (mordoré = goldkäferfarbige) Lösungen gibt. Der scheinbare Widerspruch zwischen diesen einwandsfreien Beobachtungen und denjenigen von Weyl, dem die Lösung von Baryum im verflüssigten Ammoniak blau erschien, läßt sich nun auf Grund der Beobachtungen von Zsigmondy¹⁾, daß auch bei roten kolloidalen Goldlösungen ein Zusatz von Chlornatrium oder von anderen Elektrolyten genügt, um den Farbenumschlag ins Blau zu bewirken, ungezwungen erklären: Weyl erhielt nämlich seine blauen Lösungen stets bei Vorhandensein oder unter gleichzeitiger Bildung von Elektrolyten wie Natriumchlorid oder (bei Versuchen mit Zink) Natriumoxyd.

Über die Frage, ob die Metalle im verflüssigten Ammoniak als solche sich darin gelöst befinden oder ob sie nicht vielmehr mit dem Lösungsmittel wahre chemische Verbindungen von der Zusammensetzung $(\text{NH}_3\text{Na})_2$ bez. $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$, die im überschüssigen verflüssigten Ammoniak gelöst bleiben, eingehen, wurde namentlich seitens Joannis viel gearbeitet. Die französischen Chemiker stimmen mit Weyl in der Meinung überein, daß es sich hier um wahre Metallammoniumverbindungen handelt, die Physikochemiker (Bakhuys-Roozeboom, Franklin und Kraus) neigen mehr zur Auffassung von Seely von einfachen Lösungen der im übrigen unverändert gebliebenen Metalle. Diese Frage kann aber bei Erörterung über den Zustand der metallischen Lösungen deshalb übergangen werden, weil es verhältnismäßig von geringem Belang ist, ob man mit ammoniakalischen Lösungen der einfachen Metalle (K, Na, Ba etc.) oder mit gleichen Lösungen „zusammengesetzter“ Radikale $(\text{NH}_3\text{K})_2$, $(\text{NH}_3\text{Na})_2$, $(\text{NH}_3)_6\text{Ba}$ etc., deren Metallcharakter und Metalleigenschaften von keiner Seite in Abrede gestellt werden, zu rechnen hat.

Durch die dem Verfasser als zutreffend erscheinende An-

französischen Forscher (Joannis, Moissan, Guntz, Mentrel, Ascoli u. a.) in den letzten 15 Jahrgängen des *Compte Rendu de l'académie* und die zahlreichen Arbeiten von Franklin und Kraus im *American Chemical Journal*, mit 1898 beginnend, erschienen sind.

1) R. Zsigmondy, *Liebigs Ann.* 301. p. 29. 1898.

nahme, daß die Metalle oder die Metallammoniumverbindungen durch verflüssigtes Ammoniak in den kolloidalen Zustand übergeführt werden, wird nicht nur der Farbumschlag und das Verhalten der Lösungen gegen Elektrolyte, sondern auch ihr Verhalten dem elektrischen Strom gegenüber, das bis jetzt als eine Art Unikum betrachtet wurde, aufgeklärt.

Cady¹⁾, welcher der erste war, der sich mit der elektrischen Leitfähigkeit des verflüssigten Ammoniaks sowie der darin gelösten Salze und Metalle befaßte, machte die überraschende Wahrnehmung, daß während dem die Leitfähigkeit der im verflüssigten Ammoniak aufgelösten Salze keinerlei Anomalien bot, die Lösungen der Metalle sich dem elektrischen Strom gegenüber ganz wie metallische Leiter verhielten: sie zeigten sehr hohe molekulare Leitfähigkeit, die mit wachsender Konzentration zunahm, und wiesen während des Stromdurchganges keinerlei Polarisationserscheinungen auf; der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit erwies sich jedoch als ein positiver. Diese Versuche wurden dann unter weitgehender Verfeinerung der Versuchsanordnung von Franklin und Kraus²⁾ mehrmals wiederholt, wobei die von Cady gefundenen mehr qualitativen Ergebnisse bestätigt und mit viel größerer Genauigkeit bestimmt wurden. Wie die Letztgenannten noch besonders hervorheben, sind während des Stromdurchganges durch die Lösung von Natrium im verflüssigten Ammoniak keinerlei Veränderungen wahrzunehmen. Nur wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet, beobachtet man die Bildung von blauen Wolken um die Elektroden herum. Nach der vorläufigen Mitteilung von Ascoli³⁾ über elektrische Osmose im verflüssigten Ammoniak wandert die blaue Flüssigkeit durch eine Scheidewand aus poröser Tonerde im Sinne des Stromes. In diesem Verhalten besteht, soweit bis jetzt festgestellt werden konnte, der einzige bis jetzt beobachtete, aber wahrscheinlich auch bloß scheinbare Unterschied zwischen dem Verhalten der ammoniakalischen Lösungen

1) W. G. Cady, Journ. of Physical Chemistry 1. p. 707. 1897; vgl. außerdem F. Frenzel, Zeitschr. f. Elektrochem. 6. p. 477. 1900.

2) E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Amer. Chem. Journ. 23. p. 306. 1900 und 24. p. 83. 1900.

3) M. Ascoli, Zeitschr. f. Elektrochem. 10. p. 94. 1904.

der Metalle und demjenigen der wässerigen Goldlösungen, in denen nach Zsigmondy beim Stromdurchgang das Gold in Form von schwarzem Pulver mit der negativen Elektrizität wandert und sich an der positiven Elektrode absetzt. Dieser Unterschied ist nach der Auffassung des Verfassers nur ein scheinbarer. Wie aus allen Beobachtungen hervorgeht, findet die Blaufärbung der Metallammoniumlösungen nur während der Verdünnung der Lösung oder dann statt, wenn ein Teil des gelösten Metalles aus irgendeinem Grunde aus der Lösung auszuschcheiden beginnt; wenn also während des Stromdurchganges in den Versuchen von Ascoli die Umgebung der negativen Elektrode blau wurde, so beweist dies, daß eine Abwanderung der Natriumteilchen von der negativen zur positiven Elektrode stattfindet — genau wie in dem von Zsigmondy bei Goldlösungen beobachteten Vorgange. Im übrigen ist die Richtung der Wanderung insofern von geringem Belang, als die „gelösten“ Kolloide, wie bereits Bredig und andere¹⁾ gezeigt haben, mit einem elektrischen Potentialgefälle oder *gegen* dasselbe wandern.

Das oben Ausgeführte berechtigt zu der Annahme, daß die Lösungen der Metalle im verflüssigten Ammoniak gewissermaßen als vollkommene (ideale) kolloidale Lösungen zu betrachten sind, da sie nicht nur gegen chemische Einflüsse viel beständiger als die bis jetzt bekannten kolloidalen Lösungen sind, sondern auch bei der Elektrolyse wohl einen Farbumschlag, aber keine Zersetzung erfahren. Auch die metallische Leitfähigkeit dieser Lösungen im verflüssigten Ammoniak wird durch den kolloidalen Zustand bedingt.

Als recht beachtenswert verdient noch der Umstand hervorgehoben zu werden, daß wie die einen so die anderen dieser Lösungen das gleiche Verhalten gegen auffallendes Licht — unabhängig von der Natur und Spektrum des aufgelösten Bestandteiles — aufweisen: Kalium, Natrium, Caesium, Lithium, Rubidium, Calcium, Baryum in einem Falle und Gold im anderen Falle ergeben das gleiche Farbenspiel.

Berlin-Wilmersdorf, Dezember 1904.

1) G. Bredig, „Anorganische Fermente“. Leipzig 1901. p. 12.

(Eingegangen 9. Dezember 1904.)