

**232. Franz Fischer und Fritz Schröter:
Über neue Metall-Stickstoff-Verbindungen und ihre Stabilität
an der Hand des periodischen Systems.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 29. April 1910; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Februar 1910
von Franz Fischer.)

In der Mitteilung »Neue Untersuchungen über die Verbindungsfähigkeit des Argons« (S. 1442) war gezeigt worden, daß die Methode der plötzlichen Abkühlung sich zur Darstellung instabiler Körper von der Unbeständigkeit des Cadmiumstickstoffs vortrefflich eignet. Wir verweisen hier nochmals auf die Ergebnisse Iliovicis. Aus dem Umstande, daß die erhaltenen Spuren von Cadmium-, Zinn-, Blei-, Antimon- und Wismutnitrid bei schwachem Erhitzen ihren Stickstoff wieder abgaben, durfte geschlossen werden, daß diese Verbindungen bei langsamer Abkühlung überhaupt nicht gewonnen worden wären, sondern daß ihre Konservierung nur der schnellen Kühlwirkung des verflüssigten Gases zuzuschreiben war.

Es war deshalb vorauszusehen, daß die Methode der Lichtbogenentladung in flüssigem Stickstoff allgemein zur Darstellung derartiger, unbeständiger Stickstoffverbindungen brauchbar sein würde.

Nun zeigte aber ein Vorversuch, daß die Verwendung von reinem flüssigem Stickstoff ein exaktes Arbeiten unmöglich macht, da das Gefäß nicht verschlossen werden kann, worin die Lichtbogenentladung vor sich geht, und deshalb Sauerstoff aus der Luft kondensiert wird. So erhielten wir bei Verwendung von Zinnelektroden nur grauweißes Zinnoxid durch Einwirkung des aufgenommenen Sauerstoffs, aber keine Spur von Zinnnitrid. Wir verzichteten daher auf weitere Versuche mit reinem flüssigem Stickstoff und wandten das Verfahren an, das durch die Resultate Iliovicis vorgezeichnet und bereits zur Darstellung des Cadmiumstickstoffs mit Erfolg benutzt worden war.

Es war nämlich gezeigt worden, daß der Stickstoff sich durch flüssige Luft kondensieren läßt, wenn man ihn in geringer Menge mit Argon vermischt. Die Siedepunkte von Stickstoff, Argon und Luft unter 760 mm Druck zeigen, wie günstig die Verhältnisse in Bezug auf die Kondensierbarkeit eines Gemisches von wenig Stickstoff mit viel Argon durch flüssige Luft zufällig liegen:

Sdp.	N ₂	Ar	Luft
(760 mm)	-195.6°	-186.9°	-191.5°

Der Siedepunkt eines Gemisches von 90% Argon und 10% Stickstoff, wie wir es verwendet haben, liegt zwischen -187° und -190°.

Ein derartiges Gasgemisch gestattet die Benutzung des verbesserten Illovicischen Apparates zur Verflüssigung und Lichtbogenentladung in genau derselben Weise, wie das reine Argon. Gegenüber reinem Stickstoff bietet es wesentliche Vorteile: Möglichkeit völligen Luftabschlusses, leichte Kondensierbarkeit und gute Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, die dem Argon zuzuschreiben ist. Hierzu gehört ferner, daß der flüssige Stickstoff sich mit dem Argon, bei einem Gehalt von 10% Stickstoff in der Gasphase, vollkommen vermischt; insbesondere aber, daß das Argon als Lösungsmittel seiner chemischen Inaktivität wegen jedem anderen denkbaren überlegen ist.

Eine methodische, besonders die Stellung im periodischen System berücksichtigende Untersuchung aller Metalle auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Stickstoff schien in Anbetracht der vielfach unsicheren und widersprochenen Angaben der Literatur sehr wünschenswert.

Es sei noch erwähnt, daß es hier weniger darauf ankam, die gewonnenen Nitride zu isolieren, was in den meisten Fällen unmöglich ist, als vielmehr nur darauf, die Reaktionsfähigkeit der untersuchten Metalle mit Stickstoff sicher nachzuweisen.

2. Arbeitsweise.

Der verwendete Stickstoff war aus einem Gemisch von KNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entwickelt und in dem Hähnelschen Zirkulierapparat über glühendem Kupfer automatisch gereinigt worden¹⁾. Die Dichte betrug im Mittel 14.018, in Übereinstimmung mit den besten Angaben der Literatur.

Von diesem Stickstoff war 1 l mit 9 l Argon vermischt worden. Zur Aufbewahrung diente ein Gasometer der früher beschriebenen Konstruktion.

Die absolute Reinheit des Stickstoffs ergab sich nach der Verflüssigung des Gemisches bei der Bogenentladung zwischen Zinnelektroden, wobei keine Spur von Oxyd entstand.

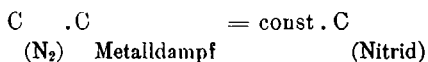
Apparat und Arbeitsweise sind in Mitteilung 1 beschrieben. Sie wurden unverändert beibehalten, nachdem die Gasometer ausgewechselt waren.

Die Verflüssigung erfolgte leicht mit Hilfe der Abkühlvorrichtung. Es war nur nötig, für eine höhere Säule flüssiger Luft zu sorgen. Der Druck fiel während der Kondensation nicht so weit, wie bei reinem Argon, da der Stickstoff in dem Gemisch bei der Temperatur der flüssigen Luft naturgemäß einen höheren Teildruck besitzt. Die verflüssigte Argonmenge blieb aber dieselbe. Die Lösung des flüssigen Stickstoffs in dem flüssigen Argon zeigte bei der Temperatur der flüssigen Luft den Übelstand des Einfrierens nicht. Der Stickstoffgehalt setzt die Leitfähigkeit des Argons zwar erheblich herab, doch gelang es auch hier, mittels Funkenzündung dauernd brennende Bögen zu erhalten.

¹⁾ Diss., Berlin 1909.

In den meisten Fällen wurde, analog den Versuchen in Teil I, eine Silberanode verwendet. Die Stromstärke betrug stets 0.2 Amp. Nur beim Mangan wurde sie auf 0.4 Amp. gesteigert, weil bei 0.2 Amp. der Bogen sehr unruhig braunte.

Es sind bei dieser Methode im Lichtbogen sicherlich genügende Mengen Stickstoff vorhanden, um mit der Metaldampfschicht an der Kathodenoberfläche in wechselseitige Diffusion zu treten und zu reagieren. Die entstandene Verbindung gelangt dann teilweise aus dem Bereich des Bogens heraus in den flüssigen Gasraum und wird dort konserviert. Gleichzeitig wird selbstverständlich ein gewisser Überschuß an Metaldampf kondensiert, denn erstens ist nämlich viel mehr Metaldampf vorhanden, als sich mit dem vorhandenen Stickstoff verbinden könnte, und zweitens ist vermutlich in allen Fällen der Gleichgewichtsbetrag des Nitrides, welcher der Gleichung:



entspricht, sehr gering; selbst bei der Temperatur des Lichtbogens. Das Nitrid enthält deshalb stets überschüssiges Metall, wodurch eine direkte quantitative Analyse unmöglich gemacht wird.

Der gewöhnliche Gang der Analyse gliederte sich in drei Teile:

1. Zersetzen des Reaktionsproduktes im Vakuum und Bestimmung des abgegebenen N_2 , sowie des Metallrückstandes, wie in Mitteilung 2 (S. 1442 ff.) beschrieben.

2. Spektroskopischer Nachweis des N_2 .

3. Qualitative (und ev. quantitative) Prüfung der Substanz auf Ammoniak nach Zersetzung durch Wasser oder Salzsäure, Ausfällen des Metalles nach den Vorschriften der qualitativen Analyse und Versetzen des alkalisch gemachten Filtrates mit Neßlers Reagens. Bildung eines braunen Niederschlags wurde als sicherer Nachweis eines wirklichen Nitrides, d. h. Derivates vom Ammoniak, angesehen.

Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H , Azide, bilden beim Kochen mit Salzsäure kein Ammoniak.

Eine quantitative Bestimmung des Nitrides war nur bei Antimon angängig und ist dort beschrieben.

3. Versuche mit dem verflüssigten Argon-Stickstoff-Gemisch.

Es wurden alle diejenigen Metalle untersucht, welche im flüssigen Argon verstäubt waren, mit Ausnahme des Lithiums, bei dem über die Existenz eines beständigen Nitrides kein Zweifel herrscht, und des Zinns, dessen Nitrid bereits beschrieben ist¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 42, 527 [1909].

Die Lichtbögen waren bei diesen Versuchen an der Anode stets violett und zeigten das Stickstoffspektrum, während das Argonspektrum aus früher zitierten Gründen nicht zu sehen war. Der Stickstoffgehalt des glühenden Gases in der Umgebung des Lichtbogens mußte also höher als 4% sein. An der Kathode zeigte der Bogen die Farbe des glühenden Metallampfes, genau wie in reinem Argon. Auch die Verstäubungsprodukte hatten wegen des hohen Gehaltes an überschüssigem Metall zumeist das gleiche Aussehen wie die in reinem Argon erhaltenen.

I. Gruppe.

Natrium, Kalium, Rubidium.

Das Verstäubungsprodukt des Natriums war schwarz, das des Kaliums und Rubidiums blau gefärbt. Diese Substanzen waren Gemische von freiem Metall mit Nitrid. Schon bei sehr schwachem Erhitzen gaben sie lebhaft Stickstoff ab. Das Metall bildete bei Natrium violette, bei Kalium und Rubidium grüne Dämpfe, die sich an kalten Stellen der Röhre zu blauen Beschlägen verdichteten.

Am leichtesten zersetzlich schien das Natriumnitrid zu sein, bei dem Verpuffen stattfand. Kalium- und Rubidiumnitrid zersetzten sich ruhiger, doch vielleicht nur infolge der geringeren Mengen. In keinem Falle wurde dabei der Quarz des Röhrchens angegriffen. Die Zersetzungstemperaturen dieser Nitride müssen also sehr tief liegen.

Eine Bestimmung des Mengenverhältnisses von Metall und Stickstoff war bei diesen Substanzen aus früher erwähnten Gründen nicht zugänglich. Daß darin wirklich Nitride vorhanden waren, ergab ihre Einwirkung auf Wasser. Dieses zeigte in allen Fällen eine starke Reaktion mit Neßlers Reagens. Dagegen gaben die Erhitzungsrückstände, d. h. die Sublimat in der Quarzröhre, mit Wasser kein Ammoniak. Die Zersetzung der Nitride von Natrium, Kalium und Rubidium verläuft demnach bei geringer Erwärmung quantitativ. Hierdurch stehen sie in auffallendem Gegensatze zu dem beständigen Nitrid Li_3N .

II. Gruppe.

Zink, Cadmium, Quecksilber.

1. Beim Zink wurde in $\frac{3}{4}$ Stunden — der Versuch mußte wegen Platzens des Kühlgefäßes abgebrochen werden — ein schwarzes Produkt erhalten. Es erwies sich als ein Gemenge von pyrophorem Zink mit Zinknitrid. Beim Glühen im Vakuum gab die Substanz ihren Stickstoff quantitativ ab, während das Zink sublimierte.

Der Stickstoff wurde in ein Quecksilbercudiometer gepumpt und bestimmt. Das Volumen betrug red. ca. 0.1 ccm. Das Zinksublumat in dem

Quarzrohr wog 1.8 mg. Daraus berechnet sich der Stickstoffgehalt des Produktes zu 6.5%. Der Formel Zn_3N_2 würden 8% N_2 entsprechen. Die Differenz erklärt sich durch den Überschuß des Metalles.

Die Lösung der Substanz in Salzsäure gab mit Neßlers Reagens eine starke Reaktion. Es lag also sicher ein Nitrid vor.

2. Beim Cadmium entstand ebenfalls eine schwarze Substanz. Bei dem Versuch, sie durch Klopfen in das Quarzrohr zu befördern, explodierte ein Teil infolge der Erschütterung und bildete an der Innenwand des Rohres einen glänzenden Cadmiumspiegel. Gleichzeitig trat in der Spektralröhre das Licht des Stickstoffs auf. Dennoch war eine geringe Menge des Nitrides unzersetzt in das Quarzrohr gelangt. Sie wurde auf ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft. Hierzu wurde zuerst wieder völlig evakuiert.

Beim Erwärmen im Wasserbade auf 100° erfolgte nur eine minimale Gasabgabe, die wahrscheinlich von Fettdampf herrührte. Da sie sich nicht vermehrte, wurde durch Nähern einer kleinen Flamme höher erhitzt. Nun trat Sublimation von Cadmium und gleichzeitig Stickstoffabgabe ein. Bei noch stärkerem Erhitzen erfolgte plötzlich laute Detonation und Zertrümmerung des Quarzrohres. Durch den Stoß der eindringenden Luft explodierte die noch am Boden des Reaktionsrohres befindliche Substanz ebenfalls. Die Wirkung war sehr brisant.

Ein unzersetzter Anteil des Produktes wurde nach entsprechender Behandlung mit positivem Erfolge auf Ammoniak geprüft.

3. Zur Herstellung des Quecksilberdampf-Lichtbogens wurde wie in der vorhergehenden Mitteilung verfahren. Es entstand in $\frac{3}{4}$ Stunden eine große Menge schwarzer Substanz, die sich, wo der Beschlag saß, beim Erwärmen teilweise in Quecksilbertropfen verwandelte. Während das Quecksilber in dem gekühlten Rohrende noch gefroren war, wurde versucht, die Substanz in das Quarzrohr zu kippen. Sofort erfolgte eine laute Explosion, die von einer grünen Flamme begleitet war und das Reaktionsrohr zertrümmerte. Das Quecksilbernitrid ist demnach ein äußerst unbeständiger Körper.

III. Gruppe.

Indium und Thallium.

1. Das Verstäubungsprodukt des Indiums war schwarz und enthielt pyrophores Indium neben dem Nitrid. Beim Erhitzen trat lebhaftere Zersetzung ein. Dabei schmolz das Indium zu glänzenden Kugeln.

Das Volumen des abgegebenen N_2 betrug red. 0.6 ccm, das Gewicht des Indiums im Quarzrohr 11.4 mg. Daraus berechnet sich ein Stickstoffgehalt

von 6.2 %. Dem normalen Nitrid InN würden 10.9 % N_2 entsprechen. Es war also wieder ein beträchtlicher Metallüberschuß vorhanden.

Die Substanz bildete beim Behandeln mit Salzsäure reichliche Mengen von Ammoniumsalzen, die durch Neßlers Reagens nachgewiesen wurden.

2. Beim Thallium entstand ein lockeres, schwarzes Pulver. Als der Bogen abgestellt und das Gasometer geöffnet wurde, wodurch der Druck stark abnahm, begann die Substanz, sich innerhalb des flüssigen Gases unter knatterndem Geräusch zu zersetzen.

Es wurde deshalb das Gas abgepumpt, während das Reaktionsgefäß in sauerstoffreiche, flüssige Luft tauchte. Dadurch sollte die Heftigkeit der Zersetzung vermindert werden. Aber immer, wenn der Druck erniedrigt wurde, wiederholte sich die Erscheinung des Knatterns. Als alles Gas abgepumpt war, wurde die flüssige Luft entfernt. Es zeigte sich statt des lockeren, schwarzen Produktes ein glänzender Spiegel von Thallium an der Wand des Rohres. Der Zerfall war also schon bei der Temperatur der flüssigen Luft vollständig vor sich gegangen.

In der Tat folgte nun auch keine Erscheinung mehr, die auf weitere Zersetzung schließen ließe, auch nicht beim Erhitzen einer von dem Metallspiegel abgebröckelten Probe. Daß die Zersetzung wirklich quantitativ erfolgt war, bewies ferner das Versagen der Neßler-Probe.

Bei dem Verstäubungsprodukt des Thalliums in reinem Argon war eine derartige Erscheinung nicht beobachtet worden. Das dort erhaltene schwarze Pulver blieb bei Zimmertemperatur auch im Vakuum unverändert. Man muß demnach annehmen, daß im vorliegenden Falle eine Verbindung entsteht, die sich aber unter niederem Druck selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft spontan zersetzt. Dabei hinterbleibt metallisches Thallium, das gegen die Wand des Rohres geschleudert wird und diese als dichter, weißer Spiegel überzieht. Das Thalliumnitrid ist also nur unter hohen Drucken bei der Temperatur der flüssigen Luft beständig. Es dürfte wohl das instabilste aller Nitride sein.

IV. Gruppe.

Blei.

Das schwarze Verstäubungsprodukt des Bleis enthielt das Bleinitrid in geringen Mengen. Es verpuffte nach dem Abpumpen des Gases durch bloße Erschütterung und bildete einen dichten, glänzenden Metallspiegel. Daß die Zersetzung hier quantitativ erfolgt war, bewies das Verhalten des Rückstandes gegen Salzsäure. Die entstandene Lösung gab keine Reaktion auf Ammoniumsalze.

V. Gruppe.

Arsen, Antimon, Wismut.

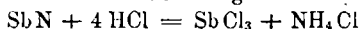
1. Beim Arsen wurde infolge des unregelmäßigen Brennens des Lichtbogens nur wenig Substanz erhalten. Sie war rotbraun, in dicker Schicht dunkelbraun bis schwarz. Bei starkem Erhitzen zersetzte sie sich langsam in N_2 und Arsen, das einen schwarzen Spiegel bildete. Eine Volumenmessung des N_2 war bei der geringen Menge nicht erforderlich. Der Nachweis des Nitrids erfolgte durch Untersuchung der von Arsen befreiten salzsauren Lösung der Verbindung auf Ammoniumsalze. Es entstand ein dicker Niederschlag mit Neßlers Reagens.

2. Das Verstäubungsprodukt des Antimons war schwarz gefärbt. Bei schwachem Erwärmen im Vakuum verpuffte das Nitrid unter Bildung eines Antimonspiegels.

Das Volumen des abgegebenen Stickstoffs betrug red. 0.45 ccm, die entsprechende Antimonmenge 13.7 mg. Daraus ergibt sich ein Gehalt der Substanz von 3.9 % N_2 . Das Nitrid SbN enthält 10.5 % N_2 .

Es gelang, durch eine ungefähre Analyse zu zeigen, daß das entstandene Nitrid wirklich der Zusammensetzung SbN entsprach. Etwa 30 mg des Verstäubungsproduktes wurden mit 5 ccm *n*-Salzsäure einige Zeit gelinde erwärmt. Dann wurde vom ungelösten Metall abfiltriert. Beim Zurücktitrieren des Filtrates wurden 48.7 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge verbraucht. Das Filtrat wurde wieder angesäuert und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Sb_2S_3 wurde im Gooch-Tiegel aufgefangen. Es waren 6.4 mg Sb_2S_3 entstanden.

Es stimmt nun in der Tat die dem gefundenen Sb_2S_3 entsprechende Menge $Sb = 4.6$ mg überein mit derjenigen Menge Antimon, die sich aus dem durch Titration gefundenen Salzsäure-Verbrauch unter Annahme der Formel SbN berechnet. Aus der Gleichung:



geht hervor, daß 4 l *n*-Salzsäure (= 40 l $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure) ein Mol SbN , d. h. 120 g Antimon, anzeigen. Nun waren n. o. verbraucht (50—48.7 ccm =) 1.3 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure. Dieser Menge entsprechen 4.1 mg Antimon.

Die Übereinstimmung der berechneten Mengen von 4.6 mg Antimon (aus Sb_2S_3) und 4.1 mg Antimon (aus dem gefundenen Säureverbrauch) muß als genügend erachtet werden, wenn man berücksichtigt, daß erstens die Anwendung so kleiner Mengen die Fehler sehr vergrößert, und daß zweitens fein verteiltes Antimon sich in verdünnter Salzsäure doch in geringer Menge löst. Daher geht neben dem Nitrid noch eine Spur des überschüssigen Metalles in Lösung, und es wird zuviel Sb_2S_3 gefunden.

3. Beim Wismut wurde eine schwarze Substanz erhalten, die im Vakuum bei geringer Erschütterung explodierte und das Rohr mit glänzend weißem Metall überzog. Gleichzeitig wurde viel Stickstoff abgegeben. Die Neßler-Probe ergab, daß in dem Rückstand kein Nitrid mehr enthalten war.

VI. Gruppe.

Tellur.

Beim Te trat die interessante Erscheinung ein, daß offenbar zwei verschiedene Nitride neben einander entstanden waren. Die Substanz war tienschwarz. Ein geringer Teil explodierte beim Klopfen an die Wand des Rohres und bildete einen schwarzen Metallspiegel. Der Rest, der weitaus die größte Menge ausmachte, war im Vakuum nur bei starkem Glühen zersetzlich und gab viel N_2 ab. Daß ein Nitrid vorlag, bewies die Probe mit Neßlers Reagens.

Demnach besteht außer der explosiven Verbindung, die wahrscheinlich identisch ist mit dem zuerst von Metzner¹⁾ dargestellten gelben Tellurstickstoff, ein beständiges Nitrid des Tellurs. Vielleicht ist es die normale Verbindung.

VII. Gruppe.

Mangan.

Bei 0.4 Amp. wurde eine schwarze Substanz erhalten, die ihren Stickstoff beim Glühen teilweise abgab. Sie erwies sich als ein Gemisch von pyrophorem Mangan mit Manganstickstoff. In dem Erhitzungsrückstand waren nach Auflösung in Salzsäure und Übersättigung mit Natronlauge relativ große Mengen von N_2 als Ammoniak nachweisbar.

Nach einer Arbeit von Wedekind und Veit²⁾ entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Mangan je nach der Temperatur zwei Nitride: bei der Temperatur des Knallgasgebläses Mn_7N_2 , bei Rotglut Mn_3N_2 . Außerdem bildet sich beim Glühen von Mangan im Stickstoffstrom das Nitrid Mn_5N_2 . Es folgt aus diesen Ergebnissen die Tendenz der Nitride mit höherem Stickstoffgehalt, beim Erwärmen in solche mit niedrigerem Stickstoffgehalt überzugehen. Nimmt man an, daß im vorliegenden Fall ein Gemisch verschiedener Nitride entstanden war, so wird es wahrscheinlich, daß die partielle Stickstoffabgabe durch den Übergang eines Nitrides in ein zweites, stickstoffärmeres zu erklären ist, z. B. von Mn_3N_2 oder Mn_5N_2 in Mn_7N_2 . Hierdurch würden die Beobachtungen von Wedekind und Veit bestätigt sein.

4. Versuche über die Lichtbogeneutladung in gasförmigem Stickstoff³⁾.

Einige der vorstehend beschriebenen Nitride sollen durch Erzeugung von Lichtbögen in gasförmigem Stickstoff bereits dargestellt worden sein. So behauptet Arons⁴⁾, u. a. die Nitride von Zink, Cadmium, Zinn und Blei auf diesem Wege erhalten zu haben. Nachgewiesen hat er aber nur Aluminium- und Maguesium-Nitrid.

¹⁾ Ann. chim. Phys. **15**, 203 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 3769 [1908].

³⁾ Helbig erinnert in der Ztschr. f. Elektrochem. daran, daß das durch Durchfunkung in flüssiger Luft entweichende Produkt N_2O_3 ist. Es ist also gewissermaßen das Nitrid des Sauerstoffs.

⁴⁾ Ann. phys. [4] **1**, 700 [1900].

Die Unbeständigkeit der betreffenden Verbindungen machte die Angaben von Arons unwahrscheinlich. Es sinkt nämlich die hohe Zerfallsgeschwindigkeit derselben bei allmählicher Abkühlung zu langsam auf Null, so daß eine vollständige Zersetzung während der Abkühlung stattfindet. Es ist also an eine Konservierung derartiger endothermer Körper ohne die Anwendung plötzlicher Abkühlung nicht zu denken.

Wir haben, um zu einer definitiven Entscheidung zu gelangen, die Lichtbogenbildung in gasförmigem Stickstoff bei folgenden Metallen studiert:

Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi,
Mn und Ni.

Der dazu benutzte Stickstoff entstammte derselben Quelle wie der zur Herstellung des Argon-Stickstoff-Gemisches verwendete. Der Apparat wies neben einer Töpler-Pumpe, einem Gasometer und einer Auffangevorrichtung zur Wiedergewinnung des Stickstoffs hauptsächlich ein zweckentsprechend konstruiertes Reaktionsgefäß auf.

Es war von zylindrischer Form und von einem wasserdurchflossenen Kühlmantel umgeben. Die Elektroden standen vertikal einander gegenüber. Sie sind in Fig. 6 abgebildet. Die verstellbare Anode bestand aus einem innen mit Wasserkühlung ver-

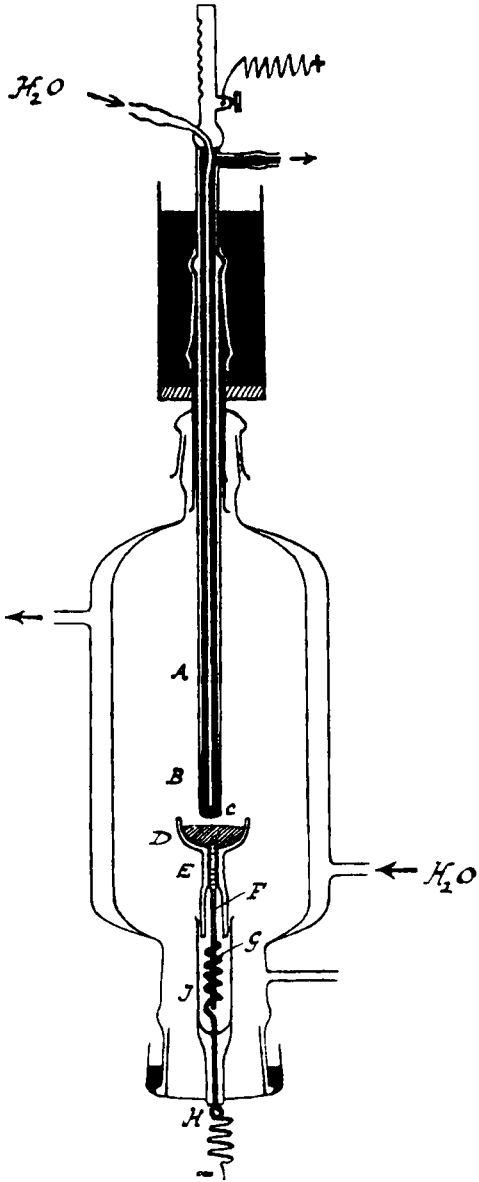


Fig. 6.

sehenen Messingrohr *A*, an welches ein Stück Kupferrohr *B* angelötet war. An dem geschlossenen unteren Ende *C* des letzteren bildete sich der Bogen.

Die Kathode wurde folgendermaßen hergestellt:

Ein ca. 1 cm weites, halbkugelförmiges Nöpfchen *D* aus Quarz mit Ansatzcapillare *E* und darin eingeschlifftem Nickelstahlstift *F* wurde mit dem betreffenden geschmolzenen oder pulverförmigen Metall gefüllt. Es wurde in eine Glasröhre *I* so eingesetzt, daß der Nickelstahlstift *F* in die Platinspirale *G* hineingedrückt wurde. Da diese mit der Öse *H* in Verbindung stand, bei welcher die Stromleitung angelegt wurde, so war für einen sicheren Kontakt des Kathodenmetalls mit dem Platin gesorgt, und beim Herunterstellen der Anode, bis *C* das Kathodenmetall berührte, ging der Strom durch das Ganze hindurch. Diese Vorrichtung hat sich sehr bewährt.

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

Das Reaktionsgefäß wurde leer gepumpt und Stickstoff von etwa halbem Atmosphärendruck eingelassen. Dann wurden die Wasserkühlungen in Gang gesetzt und der Lichtbogen entzündet. Es wurde Gleichstrom verwendet, wobei die gekühlte Kupferanode nicht angegriffen wird. Die Stromstärke betrug 1.5—3 Amp., je nachdem das Kathodenmetall leichter oder schwerer verdampfte.

Das Metall schmolz zunächst, glühte und verdampfte dann lebhaft. An der Wand des Gefäßes und an der gekühlten Anode entstanden dichte, meistens graue Beschläge. An der Kathode war gewöhnlich nur der Rand des Nöpfchens mit einem geringfügigen Beschlag überzogen. Die Oberfläche des Metalls blieb, außer bei Zinn und Mangan, völlig blank. Der Lichtbogen wurde in der Regel 30—60 Minuten im Gang erhalten. Die Metallspektren waren außerordentlich glänzend, besonders beim Mangan. Nach Abstellen des Bogens wurde dann der Stickstoff mittels der Töpler-Pumpe und der Aufangevorrichtung in das Gasometer zurückgepumpt. Darauf wurde das Reaktionsgefäß geöffnet und das gebildete Produkt untersucht.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Es wurden immer getrennt gesammelt und analysiert: 1. der Beschlag an der Wand, 2. der Beschlag an der Anode, 3. der Beschlag an der Kathode. Zum Nachweis der event. Nitridbildung genügte die Behandlung der Substanzen mit verdünnter Salzsäure, Ausfällen des Metalls nach den Vorschriften der qualitativen Analyse und Prüfung des alkalisch gemachten Filtrats auf Ammoniak mittels Neßlers Reagens.

Nach dieser Methode wurde bei Zink, Cadmium, Blei, Wismut und Nickel keine Nitridbildung aufgefunden. Keiner der verschiedenen Beschläge gab auch nur die kleinste Spur von Ammoniak an Salzsäure ab. In Anbetracht der außerordentlichen Schärfe der Neßler-Probe kann daher behauptet werden, daß die betreffenden Nitride nicht erhalten worden waren.

Spuren von Nitrid waren dagegen bei Zinn und Antimon nachweisbar. Doch war die Menge derselben sehr gering.

In größerer Menge gelang die Darstellung von Mangannitrid bzw. -nitriden nach dieser Methode. Es entstand ein schwarzes Pulver, das bei Luftzutritt teilweise zu braunem Mn_2O_4 verbrannte. Das Mangan zeigt daher, wenn man die Ergebnisse bei der Verstäubung in Argon mit in Betracht zieht, eine starke Tendenz zur Bildung der pyrophoren Form.

Wir können daher die Vermutungen von Arons nur in Bezug auf das Zinn bestätigen. Neu nachgewiesen wurde die Bildung von Antimon- und Mangannitrid unter den beschriebenen Versuchsbedingungen.

Wenn der Stickstoff bei derartigen Versuchen nicht frei von O_2 und Wasserdampf ist, kann Bildung von Stickoxyden im Lichtbogen eintreten, die mit dem Wasserdampf salpetrige bzw. Salpetersäure geben. Dann ist aber die Bildung von Nitriten bzw. Nitraten in dem Beschlag an der Wand denkbar. Wird nun ein solcher Beschlag mit Salzsäure behandelt, so reduziert event. das überschüssige Metall die salpetrige bzw. Salpetersäure zu Ammoniak, welches nachher irrtümlich einer Nitridbildung zugeschrieben wird. Der N_2 muß daher völlig rein und trocken sein.

5. Allgemeines über die Nitridbildung der Elemente.

Es soll hier nicht die Rede sein von den Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure, den Aziden, die in der Literatur häufig mit den wirklichen Nitriden, den Derivaten des Ammoniaks, verwechselt worden sind. Azide entstehen bei hoher Temperatur überhaupt nicht und lassen sich in keinem Fall direkt aus den Elementen gewinnen.

Eine große Anzahl von Elementen verbindet sich aber bei höherer Temperatur direkt mit dem Stickstoff zu Nitriden. Eine andere, zumeist mit Erfolg benutzte Methode zur Darstellung dieser Körper ist die Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Ammoniak auf die betreffenden Elemente selbst oder auf ihre Verbindungen. Es können dabei die verschiedensten Temperaturen zur Anwendung kommen, je nachdem das betreffende Nitrid in der Hitze beständig ist.

Die Methode der plötzlichen Abkühlung ist zum Studium der Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs vor dieser Untersuchung nicht angewendet worden.

a) Linke Vertikalreihen des periodischen Systems.

Gleichviel, welche Methode dabei zum Ziele führte, sind in reinem Zustande und ihrer Zusammensetzung nach als wohldefinierte Nitride bekannt die Stickstoffverbindungen folgender Elemente: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Si, Ti, Zr, Ce, Th, P, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn

und Fe. Wie ersichtlich, sind dies nur Elemente aus den linken Vertikalen der einzelnen Gruppen des periodischen Systems. Dabei sind die Elemente der beiden obersten Horizontalreihen linksstehend gedacht. Alle diese Nitride bilden sich in der Hitze und bleiben auch bei langsamer Abkühlung bestehen.

b) I. Gruppe und rechte Vertikalreihen.

Aus der ersten Gruppe und aus den rechten Vertikalen der übrigen Gruppen waren bisher als sicher existierend bekannt, aber zumeist nicht in reiner, von einem dritten Element (H_2 oder O_2) freier Form erhalten, die Nitride von: $Cu^1)$, $Ag^2)$, $Cd^3)$, $Hg^4)$, $Sn^5)$, $Pb^6)$, $Sb^6)$, $Bi^6)$, $Se^7)$, $Te^8)$, Cl , Br , J .

Hiervon sind nur die Nitride von Hg , Bi und Te , sowie die Stickstoffverbindungen der Halogene in reinem Zustande dargestellt und analysiert worden.

Erwähnt sind außerdem in der Literatur noch Nitride von $Na^9)$, $K^{10)}$ und Zn . Die Angaben über die Darstellung von Natrium- und Kaliumnitrid (aus $6 Na + N_2$ bei dunkler elektrischer Entladung, bezw. aus KNH_2 durch Erhitzen bis zur Rotglut) sind aber von *Therley*¹¹⁾ bestritten worden, dem es nicht gelang, diese Verbindungen in der bezeichneten Weise zu erhalten. In der Tat macht die Unbeständigkeit der in den Verstäubungsprodukten von Natrium und Kalium enthaltenen Nitride dieser Metalle gegen Erwärmung die betreffenden Angaben über die Gewinnung derselben, zum mindesten im Falle des Kaliums, sehr unwahrscheinlich.

Das Nitrid von Zink will *Frankland*¹²⁾ durch Erhitzen von Zinkamid auf 200° , ferner *Arons* durch Lichtbogenentladung in Stickstoff erhalten haben, was wir aber nicht haben bestätigen können.

1) Schrötter, Ann. d. Chem. **37**, 131.

2) Raschig, Ann. d. Chem. **233**, 93.

3) Franz Fischer und Ilievici, diese Berichte **41**, 3802 [1908].

4) Plantamour, Ann. d. Chem. **40**, 115; Franklin, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 1 [1905].

5) Franz Fischer und Ilievici, diese Berichte **41**, 4449 [1908]; **42**, 527 [1909].

6) Franklin, loc. cit.

7) Espenscheid, Ann. d. Chem. **113**, 101.

8) Metzner, loc. cit., s. Tellur.

9) Zehnder, Wied. Ann. **52**, 56 [1894].

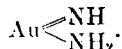
10) Gay-Lussac u. Thénard, Rech. phys.-chim. [1811] I, 337; Davy, Phil. Transact. **40**, 150 [1809].

11) Journ. Chem. Soc. **65**, 504, 511.

12) Phil. Mag. [4], **15**, 149 [1858].

Die Beobachtung Franklands scheint aus dem gleichen Grunde, wie bei Kalium, auf einem Irrtum zu beruhen; denn das von uns dargestellte Nitrid war bei dieser Temperatur bereits zersetzlich. Immerhin könnte unter höheren Drucken die Verbindung bei 200° noch beständig sein.

Au, Ni, Co, sowie die Platinmetalle scheinen keine Nitride zu bilden, wenigstens fehlen darüber Angaben in der Literatur. Das sog. Knallgold, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldsalze entsteht, hat nach Raschig¹⁾ die Formel



Wenn trotzdem ein Nitrid des Goldes denkbar ist, so dürfte es jedenfalls außerordentlich explosiv sein. Darauf lassen die Eigenschaften der Nitride, welche von den umgebenden Metallen im periodischen System, also Silber und Quecksilber, gebildet werden, ohne weiteres schließen.

Im allgemeinen läßt sich in Bezug auf die rechten Vertikalreihen der einzelnen Gruppen wohl sagen, daß alle Beobachtungen, nach welchen angeblich Nitride bei höherer Temperatur ohne Anwendung plötzlicher Abkühlungsmethoden erhalten worden sind, auf Irrtümern beruhen. Dies folgt aus der Zersetzlichkeit der bei unseren Versuchen gewonnenen Verbindungen in der Wärme.

Für identisch mit schon bekannten Nitriden dürfen wir folgende der von uns erhaltenen ansehen:

Cd-, Hg-, Sn-, Pb-, Sb-, Bi-, Mn- und ev. Zn-Nitrid.

Doch sind Cd-, Pb- und Sb-Nitrid von Ilievici nur spurenweise dargestellt und daher noch nicht als zumeist explosive Körper erkannt worden. Die Verbindungen von Quecksilber und Wismut dagegen hat bereits Franklin isoliert und als äußerst unbeständige Gebilde beschrieben. Über Sn-, Mn- und Zn-Nitrid siehe die Literaturangaben. Das Gemeinsame aller dieser Nitride ist, daß außer denen von Zinn (Arons) und Mangan (s. Wedekind) sich keines bisher direkt aus den Elementen, ohne die Anwendung der Methode der plötzlichen Abkühlung, hat erhalten lassen.

Als neu und völlig sicher nachgewiesen wurde bei der Lichtbogenentladung im flüssigen Argon-Stickstoff-Gemisch die Bildung der Nitride von:

Na, K, Rb, Cd, In, Tl, Pb, As, Sb und Te.

Daß die zweite, bei Te spurenweise erhaltene Verbindung ihrem instabilen Charakter nach mit einer als höchst explosiv bekannten, gelben Stickstoffverbindung des Te identisch sein könne, wurde bereits erwähnt.

¹⁾ Ann d. Chem. 235, 355 [1886].

Zusammenfassung.

1. Als gemeinsam und wesentlich sei zunächst Folgendes hervorgehoben: Es lassen sich mit der angewandten Methode der plötzlichen Abkühlung in dem flüssigen Gemisch von Argon und Stickstoff die unbeständigen Nitride sämtlicher Metalle der rechten Vertikalreihen des periodischen Systems, sogar die ganz instabilen, wie Hg-, Tl-, Pb- und Bi-Nitrid, ohne Ausnahme direkt aus den Elementen gewinnen. Die einzige Methode, nach welcher dies geschehen kann, ist die der plötzlichen Abkühlung in der Form, wie sie bei den vorliegenden Versuchen angewendet worden ist. Die Nitride bilden sich durch die Reaktion der Metaldämpfe des Lichtbogens mit dem Stickstoff bei hoher Temperatur und werden durch die plötzliche Abkühlung innerhalb des flüssigen Gases konserviert.

2. In dem verflüssigten Gemisch von 90 % Argon und 10 % Stickstoff bildeten sich die Nitride von: Na, K, Rb, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te und Mn. Davon waren bisher noch gar nicht bekannt oder beschrieben die Nitride von: Na, K, Rb, Cd, In, Tl, Pb, As, Sb und Te.

3. Das Gemeinsame ist, daß diese Verbindungen direkt aus den Elementen erhalten wurden. Sie sind sämtlich Abkömmlinge des Ammoniaks und nicht etwa Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, also richtige Nitride und keine Azide.

4. Die Verbindungen wurden nie ganz rein erhalten, sie waren stets durch überschüssigen Metallstaub und zwar meist schwarz gefärbt. Zinnstickstoff konnte durch Variation der Herstellungsbedingungen, Antimonstickstoff durch Analyse bezüglich seiner Zusammensetzung untersucht werden. Bei allen anderen wurde gezeigt, daß sie mit Säuren stets Ammoniumsalze, nie aber Hydrzinsalze oder dergl. lieferten. Außerdem waren sie teilweise mit den aus der Literatur bekannten, aber auf anderem Wege erhaltenen Nitriden identisch.

5. Die Nitride mit höherem Atomgewicht waren explosiv, z. B. Cd-, Hg-, Pb- und Bi-Nitrid. Die übrigen zersetzten sich beim vorsichtigen Erhitzen nur unter schwachem Verpuffen oder überhaupt ganz ruhig.

6. Durch Lichtbogenentladung in gasförmigem Stickstoff wurde bei Zn, Cd, Pb, Bi und Ni kein Nitrid erhalten. Spurenweise war dies bei Sn und Sb der Fall, in großen Mengen bei Mn.

7. Abgesehen von der ersten Gruppe des periodischen Systems, wo Abweichungen vorkommen, wurde allgemein gezeigt, daß die linken Vertikalreihen nur Elemente enthalten, welche bei Zimmertemperatur beständige Nitride bilden, während die rechten Vertikalreihen nur solche Elemente aufweisen, deren Nitride bei Zimmertemperatur instabil sind und durch Stoß oder Wärme zur Zersetzung gebracht werden.

8. Nachdem wir so gezeigt haben, daß der Stickstoff sich bei hoher Temperatur direkt mit fast allen Metallen verbindet, kann man die Hypothese aufstellen, daß der Stickstoff der Erdatmosphäre, als die Temperatur der Erde noch einige tausend Grad betrug, zum Teil wenigstens in Form solcher endothermer Nitride gebunden war. Während der äußerst langen Abkühlungszeit der Erde sind alle die bei hoher Temperatur ehemals vorhanden

gewesenen Nitride wieder zerfallen. — Wir haben solche durch die Methode der plötzlichen Abkühlung konserviert.

Auch zu diesen Untersuchungen standen uns die von der Jagor-stiftung bewilligten Mittel zur Verfügung, und wir möchten nun nach Abschluß der Versuche unserem Danke hierfür nochmals Ausdruck verleihen.

283. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. I.

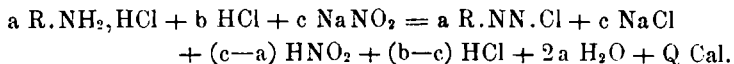
(Eingegangen am 14. April 1910.)

In dieser Abhandlung wollen wir die thermochemischen Daten des Diazotierungsprozesses, der Neutralisationswärme des Diazoniumhydrats, der Bildungswärme des Diazopseudosalzes u. a. veröffentlichen. Eine quantitative Bestimmung dieser Daten ist bis jetzt noch niemals durchgeführt worden, da die Meinung allgemein verbreitet war, daß diese Versuche mit enormen Schwierigkeiten verbunden sind. In Wirklichkeit kann nur eine geringe Zahl dieser Versuche zu den schwierigen thermochemischen Experimenten gezählt werden.

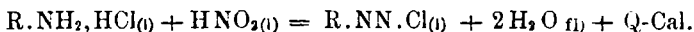
Die Methode, nach der wir gearbeitet haben, war die folgende: Nehmen wir eine Reihe der Lösungen:

- A. a Mol. salzsaures Amin und b Mol. HCl,
- B. c Mol. NaNO₂,
- C. q Mol. NaOH,
- D. q Mol. NaOH + p Mol. β-C₁₀H₇.OH,

und vermischen wir die Lösungen A und B, so erhalten wir:



Wenn wir die Reaktionswärme des Schema:



untersuchen wollen, so müssen wir eine Korrektion $c \times 3450 \text{ Cal.}$ einführen, wo 3450 Cal. den Unterschied der Neutralisationswärme der Säuren HCl und HNO₂ bedeutet ¹⁾.

¹⁾ NaNO_{2(l)} + HCl_{(l)} = NaCl_{(l)} + HNO_{2(l)} + 3450 \text{ Cal. Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. 41, 587 [1909].}}}}