

stand erwies sich als Kaliumcarbonat. Der Äther schied beim Eindunsten Diphenylharnstoff ab.

Die benzolische Mutterlauge lieferte nach dem Eindunsten des Benzols und entsprechender Reinigung des Rückstandes Triphenylbiuret vom Schmp. 146—147°.

0.1405 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.68. Gef. N 12.36.

Wie schon erwähnt, wurden zuweilen, insbesondere bei einem dem letzteren ganz analogen Versuch, bei dem das Gefäß, damit das bei der Reaktion entstehende Gas untersucht werden konnte, luftdicht durch einen mit Hahn versehenen Gummistopfen verschlossen war, im benzolischen Rückstand neben einem tiefer schmelzenden Produkt (wahrscheinlich Diphenylharnstoff) große, prismatische Krystalle erhalten, die nach dem mechanischen Aussuchen aus der übrigen, feinpulvrigen Masse, Abwaschen mit Benzol und Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 271—272° und Analysenwerte des Triphenylisocyanurats zeigten.

0.1531 g Sbst.: 15.7 ccm N (20°, 766 mm)

$C_{21}H_{15}N_3O_3$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.85.

Im Kolben befand sich starker Druck. Das entstandene Gas wurde über Kalilauge aufgefangen. Es erwies sich als Stickstoff.

70. Otto Ruff und Hans Goerges: Über das Lithiumimid und einige Bemerkungen zu der Arbeit von Dafert und Miklausz: »Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium.«

[Aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 13. Februar 1911.)

Die HHrn. Dafert und Miklausz haben in ihrer höchst interessanten Arbeit¹⁾ gezeigt, daß metallisches Lithium sich mit reinem Stickstoff schon in der Kälte zu einem sehr reaktionsfähigen Lithiumnitrid umsetzt, und daß dieses Lithiumnitrid bei 220—250° Wasserstoff aufnimmt, dabei eine neue Verbindung bildend, welche sie als »Trilithium-ammonium« der Zusammensetzung Li_3NH_4 bezeichnen. Der letztgenannte Stoff spaltet zwischen 340° und 480° zwei Atome Wasserstoff ab, und es hinterbleibt ein Produkt der Zusammensetzung Li_3NH_2 , das Trilithium-amid genannt wird. Zum Schluß ihrer Arbeit

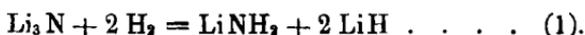
¹⁾ M. 31, 981 [1910].

bemerken die Herren: »Was die Konstitution der im Vorstehenden beschriebenen Körper betrifft, so läßt sie sich mit den älteren Anschauungen über die Valenz der Elemente schlechterdings nicht in Einklang bringen, ein Gegenstand, auf welchen wir nach völligem Abschluß unserer Studien zurückzukommen beabsichtigen«.

Mit Rücksicht auf den vorläufigen Charakter der Mitteilung hätten wir kaum Veranlassung genommen, diese zum Gegenstand einer Diskussion zu machen; mancherlei Beobachtungen jedoch, die wir im Laufe der Jahre gesammelt hatten, und die wir in den letzten Wochen soweit sie das Lithium-imid betreffen, in etwas exakterer Form noch wiederholt haben, legten uns eine Deutung der Konstitution dieser Stoffe nahe, die sich »mit den älteren Anschauungen über die Valenz der Elemente« völlig im Einklang befindet.

Was zunächst das »Trilithium-ammonium« anlangt, so scheint uns dessen Name schon etwas unglücklich gewählt. Als Ammoniummetalle gehen in der Literatur bereits die Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Ammoniak ($\text{Li} \cdot 4 \text{NH}_3$, $\text{K} \cdot 5 \text{NH}_3$, $\text{Na} \cdot 5 \text{NH}_3$), mit deren Untersuchung wir uns schon seit Jahren beschäftigen. Während aber diese nach Aussehen und Eigenschaften noch so viel mit Metallen gemein haben, daß ihre Bezeichnung als Metallammonium gerechtfertigt erscheint, ist das »Trilithiumammonium«, ein weißes Pulver, das in nichts mehr an ein Metall erinnert.

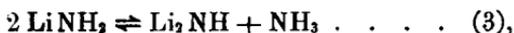
Solange über diesen Stoff keine weiteren Daten vorliegen, würde es uns wesentlich einfacher erscheinen, ihn als ein Gemisch (evtl. sogar als eine feste Lösung oder eine Verbindung) von 1 Mol. Lithiumamid und 2 Mol. Lithiumhydrür zu betrachten; von einem solchen Gemisch unterscheidet es sich jedenfalls kaum in seinen äußeren Eigenschaften und einem solchen entspricht auch sein sonstiges Verhalten: Nach Dafert und Miklaur bildet das Lithiumnitrid (Li_3N) unter Aufnahme von Wasserstoff »Trilithiumammonium« (Li_3NH_4); und dieses verliert zwischen 340° und 480° ein Mol. Wasserstoff und geht in das »Trilithiumamid«, Li_3NH_2 , über. Nach unserer Auffassung verläuft die Reaktion zwischen Lithiumnitrid und Wasserstoff nach der Gleichung:



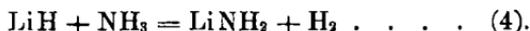
Das so entstandene Gemisch von Lithiumamid und Lithiumhydrür gibt beim Erhitzen auf $340\text{--}480^\circ$ — einer Temperatur, bei der Lithiumamid in Lithiumimid und Ammoniak zerfällt — Lithium-imid und Ammoniak; das Ammoniak aber setzt sich sofort mit einer entsprechenden Menge des vorhandenen Lithiumhydrürs wiederum zu Lithiumimid und Wasserstoff um, und das Ergebnis ist:



Begründet wird unsere Annahme zunächst durch die unten beschriebene Entstehung des Lithiumimids aus Lithiumamid zwischen 240° und 450° nach der Gleichung:



und dann durch die Leichtigkeit, mit der das Ammoniak bei etwas erhöhter Temperatur mit Lithiumhydrür reagiert¹⁾:



Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß sich bei der von Dafert und Miklaur eingehaltenen Temperatur die Reaktionen (3) und (4) gleichzeitig abspielen. Das Lithiumimid entsteht aus dem Lithiumamid unter ganz denselben Verhältnissen, wie sie Dafert und Miklaur bei der Darstellung ihres Trilithiumamids eingehalten haben. Diesen Übergang von Lithiumamid in das zurzeit noch nicht bekannte Imid hatten wir schon vor Jahren beobachtet, aber die diesbezüglichen Versuche mehr qualitativ denn quantitativ durchgeführt. Wir haben sie jetzt in exakter Form wiederholt, und geben im Nachstehenden deren Ergebnis wieder.

Lithium-imid.

Darstellung des Lithium-amids: Als Ausgangsmaterial benutzen wir Lithium, das nach dem von dem einen von uns gemeinschaftlich mit Johannsen²⁾ ausgearbeiteten Verfahren hergestellt wird. Dasselbe enthält als einzige Verunreinigung etwas Lithiumcarbid. Das Lithium (1 g) lösen wir in flüssigem Ammoniak in einem Filtrierschießrohr in der Weise, daß zunächst im unteren Teil des ca. 20 ccm weiten Rohres reines Ammoniak (ca. 35 ccm) kondensiert wird; dann wird Glaswolle eingebracht (Asbest wird durch die Lithiumammoniaklösung derart zersetzt, daß Eisen aus ihm herausgelöst wird) und darauf das Lithium gelegt. Nun wird das Rohr evakuiert und zugeschmolzen; durch Wenden wird im oberen Teil des Rohres das Lithium gelöst und durch erneutes Wenden und Abkühlen des unteren Teiles in diesen eingesogen. So werden die dünne Oxyd- oder Nitridhaut und die sonstigen Verunreinigungen des Metalles von der Lösung abfiltriert, und das Lithiumamid scheidet sich im Laufe von etwa 2 Wochen nur mit etwas Carbid verunreinigt aus. Die Röhre wird dann in flüssiger Luft gekühlt, geöffnet, das Ammoniak abgedunstet und das Lithiumamid im Vakuum, so daß es mit Luft nicht in Be-

¹⁾ s. a. B. 39, 840 [1906]; die daselbst mitgeteilten Daten für Lithiumhydrür beziehen sich auf die Reaktion mit flüssigem Ammoniak und bei Zimmertemperatur.

²⁾ Z. El. Ch. 12, 186.

rührung kommen kann, in ein langgestrecktes Rohr umgefüllt und eingeschmolzen. Ausbeute 75—80 % der Theorie.

Das so dargestellte Lithiumamid bildet ein weißes Krystallpulver, welches aus glasklaren, glänzenden Hexaedern des regulären Systems besteht, die mit Oktaedern und Tetrakishexaedern kombiniert erscheinen.

Es schmilzt in geschlossenen Glasröhren bei 373—375° (korr.) ohne sichtbare Zersetzung und läßt sich bei höheren Ammoniakdrücken unzersetzt sublimentieren. Seine Dichte wurde unter Toluol bestimmt und bei 17.5° zu 1.178 gefunden.

0.8833 g Sbst.: 2.1500 g Li_2SO_4 , entsprechend 0.2736 g Li, sowie 0.6340 g NH_3 .

LiNH_2 . Ber. Li 30.43, NH_2 69.57.

Gef. » 30.98, » 67.41.

Die Zusammensetzung des Lithiumamids berechnet sich danach zu 97.3 % Lithiumamid (LiNH_2) und 2.7 % Lithiumcarbid (Li_2C).

Darstellung des Lithiumimids. Die sichtbare Zersetzung des Lithiumamids beginnt, wenn es im Silbertiegel erhitzt wird, im Vakuum bei etwa 240°; der Zersetzungsdruck ist bei dieser Temperatur aber noch sehr niedrig. Bei 350° stellt sich nach einiger Zeit ein Druck von etwa 37 mm Quecksilberhöhe, bei 365° von 56 mm und bei 415° von über 200 mm ein. (Die angegebenen Drücke sind aber keine Gleichgewichtsdrücke, da wir aus praktischen Gründen nicht so lange warten konnten, bis wirkliches Gleichgewicht erreicht war.) Das bei ca. 360° entwickelte Ammoniak ist zu etwa 1.4 %, das bei 420° entwickelte zu etwa 14.5 % in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen. Über 375° (korr.) schmilzt das Lithiumamid und läßt sich dann nur unter starkem Aufschäumen zersetzen; damit man keine Verluste an Amid erleidet und auch ein reines Imid bekommt, empfiehlt es sich deshalb, zunächst nur auf etwa 360° zu erhitzen und erst zum Schluß auf etwa 450° zu gehen. Unter diesen Bedingungen bleibt dann auch der Partialdruck des unzersetzten Lithiumamids noch hinreichend klein, so daß nur Spuren von Lithiumamid durch Sublimation verloren gehen. Im einzelnen verfahren wir wie folgt:

Wir erhitzen das Lithiumamid in einem Silberschälchen, das sich auf dem Boden eines senkrecht stehenden Glasrohres befindet. Durch elektrische Heizung mit einem Nickeldrahtwiderstand in einem Bad von Aluminiumspänen werden die gewünschten Temperaturen erhalten. Das Rohr ist an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen, die während des Erhitzens dauernd im Gang bleibt. Wenn bei 360° kaum mehr Ammoniak entwickelt wird, geht man allmählich bis 450° und läßt dann erkalten.

Im Silberschälchen befindet sich nun festes, durch teilweises Sintern des Lithiumamids zu einer Pastille zusammengebackenes, rein weißes Lithiumimid. Ausbeute quantitativ.

0.2767 g Sbst.: 0.1356 g Li, 0.1600 g NH_3 .

Li_2NH . Ber. Li 48.3, NH 51.7.

Gef. » 49.0, » 51.3.

Die Darstellung wurde quantitativ verfolgt und ergab folgende Zahlen: Aus 0.4444 g Lithiumamid, enthaltend 0.4324 g Amid und 0.0120 g Carbid, wurden 179.4 ccm Ammoniak, 2.8 ccm Stickstoff und 8.3 ccm Wasserstoff abgepumpt, entsprechend insgesamt 185.2 ccm Ammoniak, und 0.2767 g Lithiumimid erhalten. Infolge Verdampfung waren 0.0146 g Lithiumamid verloren gegangen; außerdem wurde das im Amid enthaltene Carbid zu Lithiumimid zersetzt, womit ein weiterer Verbrauch von Ammoniak in Höhe von 10.4 ccm verbunden war. Unter Berücksichtigung dieser Verluste waren zu erwarten $210.5 - 10.4 - 12.6 = 187.5$ ccm Ammoniak, während 185.2 ccm gefunden wurden.

Die gesinterte Beschaffenheit des Präparats erlaubte keine Bestimmung seiner krystallographischen Eigenschaften. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen schmilzt es selbst bei 600° noch nicht, färbt sich aber gelb und wird beim Erkalten wieder weiß. Bei noch höheren Temperaturen tritt eine Zersetzung ein; es spaltet sich die charakteristische blaue Lithiumammoniakverbindung ab, und es hinterbleibt ein weißes Pulver (Nitrid?) — eine überaus merkwürdige Reaktion, die wir ebenso wie die Umsetzung des Carbids mit Ammoniak gelegentlich weiter zu verfolgen gedenken.

Die Dichte des Lithiumimids bestimmten wir unter Toluol bei 19° zu 1.303. Es erwies sich als unlöslich in Toluol, Benzol, Äther, Essigäther, bildete mit Äthyl- und Amylalkohol unter Entwicklung von Ammoniak Alkoholate, zersetzte Chloroform und reagierte mit Pyridin, Anilin und Chinolin unter lebhafter Ammoniak-Entwicklung.

71. Otto Ruff und Herbert Lickfett: Beitrag zur Kenntnis der Vanadinchloride.

[Aus d. Anorg. u. elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 13. Februar 1911.)

Es sind nur wenige Elemente, die ähnlich vielfachen und leichten Wechsel ihrer Valenz aufweisen wie das Vanadin in seinen Halogenverbindungen. Es tritt in diesen 5-, 4-, 3- und 2-wertig auf, und unter bestimmten Bedingungen können selbst bei ein und derselben Operation Verbindungsformen aller 4 Valenzstufen beobachtet werden. Natürlich zeigt das Verhalten der Vanadinhalogenide infolgedessen mancherlei Besonderheiten, und ihr Studium bringt mancherlei Schwierigkeiten; aber eben darin liegt auch wieder der besondere Reiz.

Wir wurden zu einer Untersuchung der Vanadinhalogenide gedrängt durch unsere Bemühungen um den Ausbau der Chemie der Fluoride, als wir uns den Vanadinfluoriden zuwandten. Die direkte