

249. H. Wattenberg: Über zwei Bildungsweisen von Natriumnitrid und Kaliumnitrid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 19. Mai 1930.)

Unter den binären Verbindungen der Alkalimetalle kennen wir immer noch nicht diejenigen mit Stickstoff, ihre Nitride. Das Lithium, das ja allgemein in seinem Verhalten den Erdalkalien nahesteht, nimmt eine Ausnahmestellung ein: Es verbindet sich ähnlich wie diese spontan mit molekularem Stickstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit den anderen Alkalimetallen ist der Stickstoff in molekularer Form nicht zur Reaktion zu bringen, auch nicht unter Druck, bei hohen Temperaturen und bei Gegenwart von Eisen¹⁾, das sonst ein wirksamer Stickstoff-Katalysator ist. Ebensowenig gelang es, durch thermische Zersetzung der Amide zu den wasserstoff-freien Stickstoffverbindungen zu kommen²⁾. Dagegen schienen nach Beobachtungen von Salet³⁾, Gehlhoff und Rottgardt⁴⁾, Zehnder⁵⁾ bei der Einwirkung von Stickstoff auf Alkalimetalle unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung die Nitride zu entstehen; denn das Reaktionsprodukt gab mit Neßlers Reagens Ammoniak-Reaktion. Auch der nachleuchtende aktive Stickstoff reagiert nach Strutt⁶⁾ mit Natrium unter Bildung von Produkten, die mit Wasser Ammoniak liefern. Neuerdings wird jedoch von Moldenhauer und Möttig⁷⁾ auf Grund eigener Versuche bestritten, daß bei der Reaktion von elektrisch aktiviertem Stickstoff mit den Alkalimetallen die Nitride entstehen, denn sie konnten zwar interessanterweise dabei die Bildung von Aziden, aber nicht von Nitriden feststellen.

Es war das Ziel der im folgenden beschriebenen Versuche, diese Widersprüche aufzuklären, und andererseits auf einem womöglich rein chemischen Wege zu einer Darstellung der Alkalinitride zu gelangen. Ihr Ergebnis kann man so zusammenfassen:

Die Alkalimetalle (K, Na, Rb) verbinden sich mit dem in der Glimmentladung angeregten Stickstoff sowohl zu Nitrid wie zu Azid, und zwar hängt deren Mengenverhältnis von der Natur des betreffenden Metalls, von der Temperatur und von der Dauer der Einwirkung ab. Daraus lassen sich die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Moldenhauer und Möttig und den anderen Autoren erklären.

Die Nitride von Natrium und Kalium entstehen bei der thermischen Zersetzung ihrer Azide, sowie aus Metall und Azid beim Erhitzen. Damit wurde zum ersten Male eine rein chemische Bildungsweise von Na_3N und K_3N gefunden.

I. Die Reaktion zwischen Alkalimetall und dem in der elektrischen Entladung aktivierten Stickstoff.

Wenn man Stickstoff von einigen Millimetern Druck in Gegenwart von fein verteiltem Natrium (Spiegel) der elektrischen Entladung eines In-

¹⁾ Guernsey u. Sherman, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1933 [1925].

²⁾ Titherley, Journ. chem. Soc. London **65**, 511.

³⁾ Salet, Pogg. Ann. **158**, 331 [1876]; Compt. rend. Acad. Sciences **82**, 223 [1876].

⁴⁾ Verh. Dtsch. Physikal. Ges. **12**, 492, 963 [1910].

⁵⁾ Wiedem. Ann. **52**, 56 [1894].

⁶⁾ Proceed. Roy. Soc. A. **88**, 542. [1913].

⁷⁾ B. **62**, 1954 [1929].

duktors aussetzt, so tritt momentan Reaktion ein, die sich durch einen starken Druckabfall bemerkbar macht. Unterbricht man, nachdem die erste schnelle Stickstoff-Bindung vorüber ist, so findet man aus der Analyse des Reaktionsproduktes, daß sämtlicher aufgenommene Stickstoff als Nitrid gebunden ist. Azid läßt sich darin nicht nachweisen.

Läßt man aber den aktivierten Stickstoff längere Zeit einwirken, wobei der N_2 -Druck langsam weiter sinkt, so findet man im Reaktionsprodukt außer Nitrid auch Azid, und zwar um so mehr, je länger die Einwirkung dauerte. Das Nitrid reagiert also mit dem aktivierten Stickstoff weiter zu Azid.

Beim Kalium geht die zweite Reaktion (Bildung von Azid) so schnell vor sich, daß die Zwischenstufe des Nitrids so überhaupt nicht gefaßt werden konnte. Auch bei ganz kurzer Einwirkung (30 Sek.) bestand das Reaktionsprodukt nur aus Azid. Man könnte deshalb vielleicht annehmen, daß die Bindung des Stickstoffs beim Kalium prinzipiell anders verläuft als beim Natrium und das Nitrid gar nicht erst als Zwischenstufe nötig ist, sondern daß direkt aus Metall und Stickstoff das Azid entsteht. Hiergegen sprechen jedoch Versuche, die bei höherer Temperatur ausgeführt wurden. Schon bei 100° bilden sich auch beim Kalium merkliche Mengen Nitrid neben Azid, und bei 200° ist bereits fast der ganze aufgenommene Stickstoff als Nitrid gebunden. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daß auch beim Kalium bei niedrigeren Temperaturen primär Nitrid entsteht, diese Stufe aber so schnell durchlaufen wird, daß sie nicht gefaßt werden kann. Die beiden Reaktionen wären also in der Weise temperaturabhängig, daß mit steigender Temperatur die Nitrid-Bildung, mit fallender die Azid-Bildung begünstigt wird.

Der scheinbare Widerspruch zwischen den Versuchen von Strutt, Zehnder usw. einerseits und Moldenhauer und Möttig andererseits wird nun dadurch erklärlich, daß die Verteilung des Metalls für die Entstehung des Endproduktes von entscheidender Bedeutung ist: Bei kompakten Metallkugeln, wie sie die letzteren verwendeten, wird das oberflächlich zuerst gebildete Nitrid schneller in Azid verwandelt, als die Reaktion in die Tiefe der Kugel fortschreitet. Es sind also in jedem Augenblick nur jene minimalen Mengen von Nitrid vorhanden, die an der Front der Reaktion entstehen. Bei durchgreifender Umwandlung zumal ist am Schluß ausschließlich Azid anwesend.

Es war anzunehmen und wurde durch Versuche bestätigt, daß, wenn Temperatur-Erhöhung die Nitrid-Bildung begünstigt, bei der Reaktion von Metall-Dampf mit aktivem Stickstoff nur oder vorwiegend Nitride erhalten werden würden. Bei der Bildung aus dem Dampfzustand entstehen sie in gröberer Verteilung und zeigen eine schöne rote Farbe im Gegensatz zu den fein verteilten, in der Kälte entstandenen, schwärzlichen Produkten.

Die meisten der beschriebenen Reaktionen wurden auch außerhalb der Entladungszone mit dem nach Strutt aktivierten gelbleuchtenden Stickstoff ausgeführt. Sie zeigten keine wesentlichen Unterschiede gegen die in der Entladungszone vorgenommenen Versuche.

Das Rubidium schließt sich in seinem Verhalten, soweit es geprüft wurde, fast ganz dem Kalium an.

Zur Erzeugung der elektrischen Entladung diente ein Funken-Induktor, der 4—6 Amp. primär aufnahm und dabei in Luft eine Schlagweite von ca. 12 cm hatte.

Durch eine Leidener Flasche von 2000 ccm Kapazität wurde die Entladung kondensiert. Der Druck des Stickstoffs betrug zwischen 1 und 10 mm. Er wurde über glühendem Kupfer von Sauerstoff befreit und mit geschmolzenem KOH getrocknet. Die Versuche mit den festen Metallen wurden in einem 25 mm weiten und 150 mm langen Glasrohr ausgeführt, das mit Normalschliffen einerseits mit der Stickstoffleitung, andererseits mit einem Manometer und der Hochvakuum-Pumpe nebst McLeod verbunden war. Das Metall wurde im Vakuum verdampft und überzog die Innenwand des Rohres mit einem dünnen Spiegel. Dann wurde Stickstoff eingelassen, die Entladung hindurchgeschickt und der Verlauf der Reaktion am Manometer verfolgt. Die Volumbestimmung des Reaktionsraumes geschah durch Zersetzung einer gewogenen Menge Natriumazid.

Nach Schluß eines Versuches wurde das Reaktionsprodukt mit feuchter Luft zersetzt und das aus dem Nitrid gebildete Ammoniak in gemessener Säure aufgefangen, das Azid mit Silbernitratlösung titriert. Daß sich das gefundene Ammoniak nicht durch Reduktion von Azid durch den aus noch vorhandenem Metall mit Wasserdampf entstandenen Wasserstoff bildete, wurde in besonderen Versuchen geprüft^{*)}. Für die Reaktionen bei höheren Temperaturen wurde das Glasrohr mit einem geeichten elektrischen Ofen geheizt.

	Zeit in Min.	ccm Stickstoff [0°, 760 mm]			im Reaktions- produkt also		
		aufge- nommen	gefunden als		% Nitrid	% Azid	
			Nitrid	Azid			
Natrium:	1	0.5	0.48	n. n. *)	100	—	
	5	0.9	0.70	n. n.	100	—	
	110	1.6	0.88	0.76	54	46	
	264	4.1	1.55	2.66	27	63	
Kalium:	0.5	0.7	n. n.	0.66	—	100	
	1	1.5	0.08	1.42	5	95	
	5	2.1	0.14	1.92	7	93	
	81	2.3	0.08	2.20	3	97	
	bei 100°	1.5	1.2	0.15	1.12	12	88
	„ 200°	1.5	0.5	0.16	n. n.	100	—
	K-Dampf	—	—	0.27	n. n.	100	—
Rubidium:	12	1.5	0.09	1.62	5	95	

*) nicht nachweisbar.

Für die Versuche mit dem Struttischen nachleuchtenden Stickstoff wurde ein Entladungrohr vor dem Reaktionsrohr angebracht, in welches man bei strömendem Gas das Metall aus einem Ansatzrohr hineindestillieren konnte. An den kälteren Stellen setzte sich dann das Nitrid ab.

II. Die Bildung von Natriumnitrid und Kaliumnitrid bei der thermischen Zersetzung ihrer Azide.

Zu einer zweiten Bildungsweise der Alkalinitride führten Versuche, die auf Grund der Überlegung angestellt waren, daß bei der thermischen

^{*)} Zu demselben Schluß gelangen Günther, Andreev u. Ringbom, Ztschr. Elektrochem. **36**, 211 [1930], für die entsprechenden Verhältnisse beim Bariumnitrid. Selbst wenn die unter den ungünstigsten Verhältnissen bei den Versuchen mit Kalium in der Kälte gefundenen geringen Mengen NH_3 sich aus Azid gebildet haben sollten, so würde das an dem Wesentlichen der Resultate nichts ändern.

Zersetzung z. B. von Natriumazid intermediär entweder der instabile Rest $\text{NaN}<$ oder atomarer Stickstoff auftreten muß: $\text{NaN}_3 = \text{NaN} + \text{N}_2$ oder $\text{NaN}_3 = \text{Na} + \text{N}_2 + \text{N}$. Es können natürlich auch beide Vorgänge nebeneinander hergehen oder aufeinander folgen. Jedenfalls entstehen reaktionsfähige Reste, die zum Teil untereinander reagieren werden zu molekularem Stickstoff, zum Teil aber auch sich mit Metall zu Nitrid verbinden können⁹⁾, vorausgesetzt, daß das Nitrid bei der Zersetzungstemperatur des Azids beständig ist: $\text{NaN} + 2\text{Na} = \text{Na}_3\text{N}$ bzw. $\text{N} + 3\text{Na} = \text{Na}_3\text{N}$. Ein Zusatz von Natrium-Metall zu dem Azid mußte die Wahrscheinlichkeit dieser Reaktion durch Abfangen der entstehenden ungesättigten Reste erhöhen; sie mußte ferner durch Katalysierung des Azid-Zerfalls die Zersetzungstemperatur erniedrigen¹⁰⁾, was wegen der anzunehmenden Zersetzlichkeit des Nitrids vorteilhaft war.

Beim gemeinsamen Erhitzen von Natrium mit Natriumazid trat tatsächlich schon unter 200° Reaktion ein, während Natriumazid allein oft lange über 350° gehalten werden muß, bis der Zerfall dann ganz plötzlich erfolgt. Das Reaktionsprodukt ist in der Wärme schwarz, bei Zimmer-Temperatur leuchtend rot und liefert mit Wasserdampf Ammoniak und Natriumhydroxyd; es hat sich also Natriumnitrid gebildet. Da das Natrium-Metall das Azid nicht benetzt, so sind die Ausbeuten an Nitrid, das nur in der Berührungzone entstehen kann, sehr klein. Um sie zu erhöhen, muß man für eine innige Mischung der Komponenten Sorge tragen, die man z. B. dadurch erreicht, daß man Azid und Natrium in flüssigem Ammoniak löst und dann das Ammoniak durch Verdampfen und Abpumpen wieder entfernt. Beim Erhitzen der so erhaltenen Na-NaN_3 -Mischung konnte über die Hälfte des Azids in Nitrid umgewandelt werden.

Aber auch bei der thermischen Zersetzung von Natriumazid allein kann man bei vorsichtigem Arbeiten die Zwischenstufe Natriumnitrid erfassen: Hält man NaN_3 einige Zeit in der Nähe der Verpuffungstemperatur, so tritt plötzlich von einem Punkte aus eine Reaktion ein, die sich unter Schwarzfärbung der Substanz durch einen Teil oder die ganze Masse fortpflanzt. Verhütet man durch rechtzeitiges Abkühlen die Verpuffung, so bleibt die Reaktion stehen, und die in der Hitze schwarze, in der Kälte rote Substanz kann als Natriumnitrid identifiziert werden. Die Bildung von Natriumnitrid scheint also eine wenn nicht nötige, so doch mögliche Zwischenstufe bei der Zersetzung von Natriumazid in Metall und Stickstoff zu sein. Das steht in guter Übereinstimmung mit der von Günther, Andreev und Ringbom¹¹⁾ kürzlich gemachten Beobachtung, daß beim thermischen Zerfall von Bariumazid im wesentlichen Bariumnitrid entsteht, wobei dieses aber als stabiles Endprodukt erhalten bleibt, während das Natriumnitrid bei seiner Bildungs-Temperatur schon ziemlich schnell wieder weiter zerfällt.

Daß die Bildung von Nitrid bei der thermischen Zersetzung von Natriumazid, dieser sehr häufig ausgeführten Reaktion, bisher nicht beobachtet wurde, liegt wohl daran, daß erstens nur den Endprodukten Metall und Stick-

⁹⁾ Auch K. A. u. U. Hofmann, B. **59**, 2576 [1926], vermuten auf Grund der Beobachtung, daß beim Erhitzen von NaN_3 im feuchten CO_2 -Strom NH_3 entsteht, es müsse zwischendurch Na_3N gebildet werden, haben aber das Nitrid als solches nicht isoliert.

¹⁰⁾ vergl. E. Tiede, B. **49**, 1745 [1916].

¹¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **36**, 211 [1930].

stoff Beachtung geschenkt wurde, daß ferner in der Wärme das Natriumnitrid unscheinbar schwarz aussieht und vor allem, daß das Nitrid bei seiner Entstehungs-Temperatur sehr instabil ist.

Die Versuche mit Kaliumazid hatten ein ähnliches Ergebnis. Doch ließ sich eine teilweise Verpuffung des Azids bei der Bildung des Nitrids nicht vermeiden. Man findet dann neben Metall und unzersetztem Azid das rote Nitrid, das sich scheinbar im geschmolzenen Azid löst und dadurch oft mehr oder weniger hell gefärbt ist.

Mit Rubidiumazid konnte die Beobachtung von Suhrmann und Clusius¹²⁾ bestätigt werden, daß nach dem vollständigen Absublimieren des Metalls Rückstände bleiben, die man nach ihrem Verhalten gegen Wasser als Nitride ansprechen muß. Immerhin sind die Farblosigkeit und die Beständigkeit dieser Produkte gegen langes Erhitzen im Vakuum auffällig, wenn man damit die Eigenschaften von Natrium- und Kaliumnitrid vergleicht. Die von den genannten Autoren angekündigte Untersuchung dieser Rückstände ist bisher nicht erschienen.

Trotz vieler Bemühungen ist es nicht gelungen, eines der Alkalinitride in reinem Zustand zu isolieren. Weder durch absol. Alkohol, noch durch flüssiges Ammoniak ließen sich das Metall und das Azid von dem Nitrid trennen, da dieses mit den Lösungsmitteln reagierte. Auch im Hochvakuum konnte man das Natrium nicht abdestillieren, weil das Nitrid bei den Temperaturen, bei denen das Natrium merklich flüchtig ist, ebenfalls schon zerfällt. Deshalb wurde, soweit das möglich war, das mit Natrium und Azid vermischte Na_3N benutzt, um wenigstens einige der wichtigsten Eigenschaften dieses Alkalinitrids kennen zu lernen.

III. Eigenschaften des Natriumnitrids.

Bemerkenswert für eine salzartige binäre Alkaliverbindung ist die tiefe Farbe des Natriumnitrids und ihre starke Änderung mit der Temperatur, die etwa in folgender Weise vor sich geht:

Temperatur	— 180°	+ 20°	+ 100°	+ 300°
Farbe	orange	zinnober	dunkelrot	schwarz

Auch bei anderen Verbindungen (z. B. HgO) wird eine solche Farbvertiefung mit steigender Temperatur beobachtet, bedingt durch Lockerung der Bindung als Vorstufe zur Dissoziation¹³⁾. Die Dissoziation des Na_3N beginnt bereits bei 150° merklich zu werden; bei 200° ist der Zerfall in ca. 1 Stde., bei 350° schon in wenigen Minuten beendet. Das spezif. Gewicht, das wegen anhaftender Natrium-Partikel nicht genau zu bestimmen war, liegt bei 1.7. Es findet also wie beim Lithium eine starke Kontraktion beim Übergang vom Metall zum Nitrid statt. Der Betrag der Schrumpfung ist jedoch bei dem Übergang $\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{N}$ etwa $1\frac{1}{2}$ -mal so groß wie bei dem Übergang $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_3\text{N}$. Die kleinen Li-Atome gestatten eine größere Annäherung an das Stickstoffatom als die größeren Na-Atome.

Bei den chemischen Eigenschaften des Na_3N ist eine weitgehende Ähnlichkeit in der Reaktionsfähigkeit mit Na-Metall zu bemerken. Gegen Feuchtigkeit ist es außerordentlich empfindlich und färbt sich weiß unter Bildung von NaOH und NH_3 . Aber auch mit absol. Alkohol reagiert es sofort zu Alkoholat und Ammoniak. Von gasförmigem Wasserstoff wird es bei ca. 120° zu Natriumhydrid und Ammoniak reduziert. Die Reduktion des beigemischten Natriumazids geht, wie in besonderen Versuchen festgestellt wurde, erst bei viel höherer Temperatur (ca. 250°) vor

¹²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **162**, 52 [1926].

¹³⁾ vergl. W. Biltz, Über die Farben anorganischer Verbindungen, Ztschr. anorgan. Chem. **127**, 181 [1923].

sich, dabei entstehen ebenfalls Natriumhydrid¹⁴⁾ und Ammoniak, und zwar wird $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs zu NH_3 reduziert, während die anderen 2 Atome als N_2 fortgehen: $\text{NaN}_3 + 2\text{H}_2 = \text{NaH} + \text{N}_2 + \text{NH}_3$,

62.5 mg NaN_3 gaben bei der Reduktion 16.2 mg NH_3 ; ber. 16.3 mg.

Gegen trocknen Sauerstoff ist das Natriumnitrid bei Zimmer-Temperatur beständig, beim Erhitzen verbrennt es darin. Mit Ammoniak reagiert es bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Amid. Kondensiert man aber bei etwa -60° sehr wenig NH_3 auf das rote Nitrid, so färbt es sich tief blau. Nach dem Vertreiben des Ammoniaks durch Erwärmen kehrt die rote Farbe zurück; es handelt sich also offenbar bei der blauen Verbindung um ein Ammoniakat des Nitrids. Läßt man das flüssige NH_3 einige Zeit darüber stehen, so verschwindet plötzlich der blaue Bodenkörper, und es bilden sich rote Tröpfchen, die auf dem farblosen Ammoniak schwimmen und sich allmählich darin auflösen unter Bildung des Endproduktes dieser Ammonolyse, von Natrium-amid.

Für das den Untersuchungen entgegengebrachte fördernde Interesse spreche ich Hrn. Prof. O. Höningschmid meinen herzlichsten Dank aus, ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung von Mitteln.

250. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, VII. Mitteil.: Beeinflussung der Wasserstoff-Werte durch Kautschuk- und Kork-Material.

[Aus d. Pharmaz.-chem. Laborat. d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 22. Mai 1930.)

A. Vorbemerkungen.

Neben den verschiedenen Wirkungen des Bleisuperoxyds, die in der VI. Mitteil.¹⁾ behandelt wurden, sind für die Genauigkeit der Wasserstoff-Werte hauptsächlich die Einflüsse der Schläuche und Stopfen aus Kautschuk von Bedeutung. Dem Kork wurde in diesem Zusammenhang lediglich ein sekundäres, durch den Vergleich bedingtes Interesse beigemessen. Bezüglich Beeinflussung der Kohlenstoff-Werte durch Kautschuk und Kork sei auf die Mitteil. III und V²⁾ verwiesen.

Von den nachteiligen Eigenschaften des Kautschuks ist die Fähigkeit, Feuchtigkeit aufzusaugen und durchtreten zu lassen, seit langem bekannt und vielfach erörtert worden. Die hygroskopische Beschaffenheit wurde schon von Liebig erkannt³⁾, von H. C. Dibbits⁴⁾ experimentell festgelegt. Die Durchlässigkeit wird sehr eindringlich von Ad. Lieben⁵⁾ betont. Besondere Aufmerksamkeit schenkte man mit Recht der Verbindung des Verbrennungsrohres mit den Absorptionsapparaten. Kenzo Suto⁶⁾ schlägt

¹⁴⁾ Ein Verfahren, auf diese Weise NaH herzustellen, wird von E. Tiede in Dtsch. Reichs-Pat. 417508 [1925] gegeben.

¹⁾ B. 63, 1396 [1930].

²⁾ B. 60, 124 [1927], 63, 1123 [1930].

³⁾ s. Dennstedt, Entwickl. d. organ. Elementaranalyse (Stuttgart, 1899), S. 22.

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. 15, 157 [1876].

⁵⁾ A. 187, 143 [1877].

⁶⁾ Ztschr. analyt. Chem. 48, 1 [1909].