

Über Stickstoffverbindungen des Mangans

von

O. Prelinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1894.)

Über die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff findet man in der Literatur sehr zerstreute und kärgliche Angaben. Die ersten eingehenderen Versuche, solche Verbindungen darzustellen, rühren, wie es scheint, von Despretz¹ her, welcher Eisen, Kupfer, Gold, Quecksilber und Platin im Ammoniakstrom erhitzte. Bald nachher wurden von verschiedenen Forschern auch andere Metalle in dieser Hinsicht geprüft. 1862 studirten Briegleb und Geuther² die Affinitäten des Stickstoffs zu Metallen und lieferten die ersten Analysen des von Deville und Caron³ entdeckten Magnesiumstickstoffs. Drei Jahre später beschäftigte sich Stahlschmidt⁴ gründlich mit dem Stickstoffeisen, um den Ansichten Fremy's über die Stahlbildung entgegen zu treten. Auffallend ist es, dass mit Ausnahme einer flüchtigen Notiz,⁵ auf die ich später zurückkommen werde, keine Angaben über Versuche, Stickstoff mit Mangan zu verbinden, vorhanden sind. Die vielfache Ähnlichkeit, welche das Magnesium mit Mangan aufweist, liess es möglich erscheinen, dass auch das letztere beim Erhitzen mit Stickstoff in Reaction treten könne. Ein Vorversuch, der darin bestand, dass ich Mangan in Stickstoff glühte, ergab ein Resultat, das mich ermunterte, Versuche in exacter Weise durchzuführen.

¹ Pogg. Ann., 1829, 93. Bd., S. 296.

² Ann. der Chemie, 1862, 123. Bd., S. 228.

³ Ann. der Chemie, 1857, 101. Bd., S. 359.

⁴ Pogg. Ann., 1865, 201. Bd. S. 37.

⁵ Chemical News, 1887, 55. Bd., S. 155.

Das Mangan, das ich benützte, wurde auf elektrolytischem Wege gewonnen, indem ich eine Manganchlorürlösung elektrolysierte und als Kathode Quecksilber verwendete. Das hiebei gebildete Manganamalgam wurde im Wasserstoffstrom erhitzt, so dass reines Mangan zurückblieb. Ausführlicheres darüber findet man in meiner Arbeit »Zur Chemie des Mangans«.¹

Der Stickstoff wurde aus einer Lösung von Chlorammonium und Natriumnitrit unter Zusatz von doppeltchromsaurem Kalium dargestellt und in einen grossen Gasometer gefüllt. Bevor das Gas mit dem Mangan in Berührung treten konnte, musste es concentrirte Schwefelsäure, festes Ätzkali, einen Chlorcalciumthurm, ein Rohr mit glühender Kupferspirale und nochmals concentrirte Schwefelsäure passiren. Ausserdem lag im Reactionsrohre selbst, in kurzer Entfernung von der Probe, eine glühende Kupferspirale sowie ein Schiffchen mit ebenfalls glühendem Mangan, um so die letzten Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit zurückzuhalten.

Das zu den späteren Versuchen dienende gasförmige Ammoniak wurde aus stärkstem Salmiakgeist durch gelindes Erwärmen erhalten. Dasselbe wurde vor seinem Eintritt in das Reactionsrohr ebenfalls durch mehrere Vorlagen geleitet, zunächst in eine concentrirte Ätzkalilösung, die zu dem Zwecke eingeschaltet war, um die Geschwindigkeit des Gasstromes beobachten zu können, ferner durch zwei Thürme von einer Gesamtlänge von 65 *cm*, gefüllt mit scharf ausgeglühtem Kalk, ein U-Rohr mit einer 60 *cm* hohen Schichte von Stücken frisch umgeschmolzenen Ätzkalis und nochmals durch eine 35 *cm* hohe Kalkschichte.

Verhalten von Mangan und Manganamalgam gegen Stickstoff. Eine gewogene Menge fein vertheilten Mangans wurde in ein Schiffchen gefüllt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr bis zur Rothgluth im Stickstoffstrom erhitzt. Selbstverständlich wurde vorerst die Luft durch Stickstoff völlig verdrängt, dann das vorliegende Kupfer und Mangan geglüht, ehe die Probe erhitzt wurde. Es zeigte sich keine weitere Erscheinung, als dass das Mangan eine dunklere

¹ Monatshefte für Chemie, 1893, S. 353.

Färbung annahm, die namentlich auf der Oberfläche deutlich sichtbar war. Dagegen behielten die unteren Partien mehr oder weniger ihr früheres Grau. Die anfangs lockere Masse erschien zusammengebacken, sie wurde mit einer Platinnadel vorsichtig aufgelockert und neuerdings dem Stickstoffstrom bei Rothgluth ausgesetzt. Die Gewichtszunahme, die nach dem ersten Glühen stattfand, konnte jedoch selbst bei wiederholtem Auflockern und Erhitzen nicht oder nur sehr wenig erhöht werden, wie die Zahlen in nachfolgender Tabelle beweisen:

I.

Mn	Nach dem Glühen im Stickstoff	Nach nochmaligem Glühen	N-Aufnahme	Die Verbindung enthält	
				Mn %	N %
0·3243	0·3582	0·3582	0·0339	90·54	9·46
0·1891	0·2066	0·2080	0·0189	90·92	9·08
0·3129	0·3429	0·3439	0·0310	90·98	9·02
0·3092	0·3396	0·3404	0·0312	90·84	9·16
Im Mittel				90·82%	9·18%

Das Mangan vereinigte sich demnach mit dem Stickstoff zu einer Verbindung, die im Mittel 9·18% Stickstoff enthält.

Erhitzt man Manganamalgam rasch im Stickstoffstrom, bis das Quecksilber vollständig abdestillirt ist, dann tritt die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Mangan unter so lebhaftem Erglühen ein, dass die Erscheinung selbst bei Tageslicht deutlich wahrgenommen wird. Dass hiebei thatsächlich eine Verbindung der beiden Elemente stattfindet, beweist auch das schnelle Zurücksteigen von vorgelegtem Wasser, das trotz unverändert starkem Zuströmen des Stickstoffs nicht zum Fallen gebracht werden kann.

Der Versuch wurde auch in der Weise abgeändert, dass ich von Manganamalgam das Quecksilber bei möglichst niedriger Temperatur und unter vermindertem Druck (abgelesen wurden

160 *mm*) abdestillirte und hierauf das zurückgebliebene Mangan auf Rothgluth bei gewöhnlichem Atmosphärendruck im Stickstoffstrom weiter erhitze. Das langsame Abdestilliren hatte den Zweck, einen möglichst porösen Manganschwamm zu schaffen, der geeignet wäre, dem entgegenströmenden Stickstoff eine grosse Oberfläche zu bieten. Die in nachfolgender Tabelle II angeführten Proben 1 und 2 sind derart hergestellt und zeigen, dass die Abänderung des Versuches keinen Einfluss auf das Ergebniss hatte.

Die erhaltenen Producte wurden analysirt. Zur Stickstoffbestimmung löste ich sie in verdünnter Salzsäure, übersättigte die Lösung mit starker Lauge und fing das dabei frei werdende Ammoniak über titrirter Salzsäure auf. Um mich von der Zulässigkeit dieser Methode zu überzeugen, machte ich auch eine Bestimmung nach Dumas. Das Resultat ist mit Berücksichtigung der Fehlerquellen, die dieser Methode anhaften, dasselbe. Das Mangan wurde in gesonderten Partien durch Glühen an der Luft bis zur Gewichtsconstanz und Wägung als Manganoxyduloxyd bestimmt. Letzteres wurde nach der Wägung auf Stickstoff geprüft und stets als frei von solchem befunden.

Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

II.

	Probe	N	N %	Mn	Mn %	Summe	
1	0·5992	0·0544	9·07	—	—	—	nach Dumas
2	0·4560	0·0413	9·05	—	—	—	
3	0·2111	0·0198	9·40	—	—	—	
4	0·2704	0·0247	9·14	—	—	—	
5	0·4430	0·0413	9·32	—	—	} 99·90	
6	0 3570	—	—	0·3234	90·58		
7	0·3188	0·0290	9·10	—	—	} 99·82	
8	0·4226	—	—	0·3834	90·72		
			9·18% N		90·65% Mn		(Mittel)

Der Procentgehalt der dargestellten Verbindung bewegt sich innerhalb geringer Grenzen, die daraus berechnete Formel ist Mn_5N_2 , welche $9\cdot27\%$ N erfordert ($Mn = 54\cdot8$; $N = 14\cdot01$). Interessant ist es, dass Fremy¹ und nach ihm Silvestri² einen Eisenstickstoff von analoger Zusammensetzung dargestellt haben. Fremy hält das Bestehen verschiedener Verbindungen zwischen Eisen und Stickstoff für wahrscheinlich, wogegen Stahlschmidt nur eine solche, und zwar Fe_2N mit $11\cdot1\%$ N annimmt.

Um festzustellen, ob sich unmittelbar nach erfolgtem Erglühen des Mangans schon die Verbindung Mn_5N_2 gebildet habe, habe ich von einer Probe Manganamalgam das Quecksilber im Stickstoffstrom abdestillirt, das Erglühen eintreten und hierauf das Product möglichst rasch erkalten lassen. $0\cdot2575\text{ g}$ enthielten $0\cdot0207\text{ g}$ N, somit $8\cdot03\%$ N. Dies beweist die Nothwendigkeit, das gebildete Product auch nach erfolgtem Erglühen noch einige Zeit im N-Strom zu erhitzen, wenn man die Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung erhalten will.

Verhalten von Mangan und Manganamalgam im Ammoniakstrom. Zu einer nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedenen Verbindung gelangte ich beim Erhitzen von Mangan oder Manganamalgam im Ammoniakstrom. In diesem Falle tritt kein Erglühen ein, die Masse nimmt einen metallischen Glanz an, der beim weiteren Erhitzen einer dunkelgrauen Färbung weicht. Nach ungefähr halbstündigem Glühen liess ich die Probe im Ammoniakstrom erkalten, entfernte von derselben die obere, meist etwas schillernde Oberfläche, zerrieb das Übrige und stellte es über concentrirte Schwefelsäure. Zur Analyse löste ich die Verbindung auf dem Wasserbade in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Platin (ohne dieses erfolgt keine Lösung). Das Austreiben und Auffangen des entstandenen Ammoniaks geschah wie früher (Destillation mit starker Kalilauge). Die Manganbestimmung erfolgte wieder durch Glühen der Verbindung an der Luft bis zur Gewichtsconstanz.

¹ Jahresbericht für 1861, S. 284.

² Jahresbericht für 1876, S. 246.

Nachfolgende Tabelle gibt das Resultat der Analysen.

III.

	Probe	N	N%	Mn	Mn%	Summe
1.	0·6563	0·0894	13·62	—	—	
2.	0·1430	0·0191	13·38	—	—	
3.	1·029	0·1406	13·66	—	—	
4.	0·2031	0·0278	13·70	—	—	} 98·1
4.'	0·3860	—	—	0·3258	84·4	
5.	0·4145	0·0566	13·66	—	—	} 97·96
5.'	0·3754	—	—	0·3165	84·3	
6.	0·3343	0·0458	13·70	—	—	} 96·5
6.'	0·4148	—	—	0·3446	82·8	
7.	0·2608	0·0351	13·43	—	—	
	Im Mittel.....		13·59% N		83·8% Mn	

Die Formel Mn_3N_2 erfordert einen Stickstoffgehalt von 14·56%. Die erhaltenen Resultate nähern sich dieser Zahl; dass sie sich mit derselben nicht völlig decken, ist wohl begreiflich, da es kaum möglich ist, das gasförmige Ammoniak luft- und wasserdampffrei zu erhalten.¹

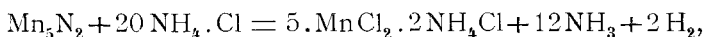
Dass sich beim Glühen des Mangans in einer Ammoniakatmosphäre ein stickstoffreicheres Nitrid bildet als im Stickstoffstrom, lässt sich damit erklären, dass im ersteren Falle nascirender Stickstoff in Reaction tritt.

In Betreff der Nomenclatur sei Folgendes vorangeschickt. Die stickstoffärmere Verbindung Mn_5N_2 — Pentamangandinitrid — gewonnen durch Erhitzen von Mangan im Stickstoffstrom, soll Mangannitrid, die stickstoffreichere Verbindung Mn_3N_2

¹ Briegleb und Geuther (Ann. der Chemie, 1862, 123. Bd., S. 228) erhielten bei der Analyse des Magnesiumstickstoffs die Resultate 25·3%, 24·9% und 23·8% N und nahmen nicht Anstand, dieselben als übereinstimmend mit der Formel Mg_3N_2 , welche 28% N erfordert, zu betrachten. Auch die Resultate von Merz (B. B., 1891 b. S. 3943) differiren im günstigsten Falle um 1·5% vom berechneten Werthe.

— Trimangandinitrid —, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf glühendes Mangan bildet, Mangannitrid genannt werden.

Eigenschaften des Mangannitrürs Mn_3N_2 . Dasselbe besitzt, aus dem Schiffchen genommen, matt metallischen Glanz, zerrieben ist es ein schiefergraues Pulver (etwas dunkler als Manganpulver), das selbst unter starkem Druck nur schwer Glanz annimmt (Manganpulver nimmt keinen Glanz an). Im Wasserstoffstrom erhitzt bildet es Ammoniak, im Schwefelwasserstoffstrom Schwefelammonium. Chlorammoniumlösung wirkt im Sinne der Gleichung:



d. h. wie mit Rücksicht auf das Verhalten des Mangans gegen Chlorammonium zu erwarten war.

Bei einem quantitativen Versuche wurden 0·5159 g eines Mangannitrürs mit 9·05% N in überschüssige Chlorammonlösung gebracht und das dabei frei werdende Ammoniak über titrierter Salzsäure aufgefangen.¹ Es entwickelten sich 0·3458 g Ammoniak. Die Rechnung verlangt 0·3467 g.

Mit Ätzkali geschmolzen entwickelt die Verbindung reichlich Ammoniak. Das Verhalten gegen andere Reagentien findet man in der IV. Tabelle.

Das spezifische Gewicht wurde mittelst des Pyknometers mit möglichster Sorgfalt bestimmt. Als Pyknometerflüssigkeit diente Nitrobenzol. Es ergab sich das spezifische Gewicht eines Productes bei 18° C., bezogen auf Wasser von 4°, mit einem Procentgehalt von

9·32 N zu 6·58

9·1 N zu 6·68.

Eigenschaften des Mangannitrids Mn_3N_2 . Dasselbe zeigt, aus dem Schiffchen genommen, einen lebhafteren Metallglanz als das Mangannitrür, zerrieben erscheint es dunkler als dieses, nimmt hingegen bei Druck leicht Glanz an. Das Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ätzkali stimmt mit dem des Nitrürs überein. Sein Verhalten gegen andere Reagentien findet man in der IV. Tabelle.

¹ Vergl. Monatshefte für Chemie, 1893, S. 368.

Das spezifische Gewicht eines Productes mit $13 \cdot 6\%$ N bei 18°C ., bezogen auf Wasser von 4° , fand ich zu $6 \cdot 21$.

IV.

	Mn_5N_2	Mn_3N_2
1. Conc. HNO_3	1. wirkt energisch unter NO-Entwicklung ein.	1. in der Kälte ohne Einwirkung, löst langsam in der Wärme.
2. Verd. HNO_3	2. wirkt ebenfalls ein, aber ohne NO-Entwicklung.	2. wirkt nur in der Wärme ein.
3. HCl	3. concentrirte und verdünnte Salzsäure greifen lebhaft an.	3. concentrirte und verdünnte Salzsäure sind ohne Einwirkung; im Contact mit Pt jedoch erfolgt Lösung.
4. Königswasser	4. greift sehr energisch an.	4. löst langsam.
5. Conc. H_2SO_4	5. greift in der Kälte langsam, in der Wärme unter SO_2 -Entwicklung rasch an.	5. in der Kälte ohne Einwirkung, greift in der Wärme unter SO_2 -Entwicklung an.
6. Verd. H_2SO_4	6. greift rasch an.	6. greift in der Kälte nicht, in der Wärme langsam an.
7. Essigsäure	7. concentrirte und verdünnte Essigsäure greifen lebhaft an.	7. concentrirte und verdünnte Essigsäure sind auch in der Wärme ohne Einfluss.
8. Lauge	8. bildet NH_3 .	8. bildet in der Kälte langsam, in der Wärme rasch NH_3 .
9. Wasser	9. bildet ziemlich schnell NH_3 .	9. bildet nur langsam NH_3 .

Anderé Bildungsweisen. Magnesium, an der Luft verbrannt, liefert nicht unerhebliche Mengen ($25\text{—}27\%$) Magnesiumstickstoff, wie dies Mallet¹ nachgewiesen hat. Ich machte

¹ Jahresbericht für 1878, S. 241.

diesen Versuch mit Mangan, indem ich dasselbe im bedeckten Porcellantiegel erhitzte und dann das Pulver in eine Porcellanschale schüttete. Es verglimmte unter lebhafter Feuererscheinung, und im Verbrennungsproduct konnte durch Behandlung mit Kalilauge der Stickstoff leicht als Ammoniak nachgewiesen werden.

Auch andere Wege wurden versucht, um Manganstickstoffverbindungen herzustellen; obgleich sie von negativen Erfolgen waren, theile ich sie doch der Vollständigkeit halber mit. Wird Manganoxyduloxyd im Ammoniakstrom erhitzt, so bildet sich nur Manganoxydul. Warren¹ gibt an, dass sich bei solchem Verfahren eine Manganstickstoffverbindung bilde; ich kann dies nicht bestätigen.

Wenn man wasserfreies Manganchlorür im Ammoniakstrom erhitzt, selbst so weit, dass es zu sublimiren beginnt, so entweichen allerdings Salmiakdämpfe, doch die Bildung einer Manganstickstoffverbindung konnte ich dabei nicht beobachten. Das Reactionsproduct, welches die rosenrothe Farbe des Manganchlorürs zeigte, wurde zerrieben und über Schwefelsäure gestellt. Nach 48 Stunden prüfte ich auf Ammoniak und fand dasselbe reichlich darin, selbst auch dann noch, nachdem ich die Masse weitere acht Tage über Schwefelsäure stehen gelassen hatte. Im Wasser löste sich die Verbindung nun nicht mehr klar, es zeigte sich ein flockiger Niederschlag, der sich bald bräunte, somit Manganhydroxydul war. Seine Entstehung lässt sich so begründen, dass der Ammoniakstrom nicht luftfrei gewesen war, dass der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Wasser gebildet, und dieses das Manganchlorür zersetzt hatte. Die entstandene Salzsäure ergab natürlich mit dem überschüssigen Ammoniak Salmiakdämpfe. Eisenchlorür, im Ammoniakstrom erhitzt, bildet bekanntlich Eisenstickstoff, Magnesiumchlorid und Manganchlorür ergeben die entsprechenden Verbindungen nicht. Dass sich beim Glühen von Manganchlorür im Ammoniakstrom eine Verbindung analog dem Chlormagnesiumammoniak² bilde, scheint mir im Hinblick

¹ Chemical News, 1887, 55. Bd., S. 155.

Kraut-Gmelin, II, 1, S. 481.

auf das reichliche Vorhandensein von Ammoniak im Reactionsproducte wahrscheinlich.

Der Übergang einer Verbindung in die andere kann leicht durchgeführt werden. Glüht man Mn_3N_2 in einer Stickstoffatmosphäre, so erhält man Mn_5N_2 , und umgekehrt ergibt Mn_5N_2 , im Ammoniakstrom erhitzt, die Verbindung Mn_3N_2 .

Folgende Zahlen beweisen dies.

V.

Mn_3N_2 , mit 13·7 ⁰ / ₁₀ N	Nach dem Glühen im N-Strom	N-Verlust	Noch enthalten N ⁰ / ₁₀
0·2602 g	0·2470 g	0·0132 g	9·1
0·1918 g	0·1828 g	0·0090 g	9·4
Mn_5N_2	Nach dem Glühen im NH ₃ -Strom	N gefunden	N in ⁰ / ₁₀
0·564 g v. 9·1 ⁰ / ₁₀	0·5940 g	0·0807 g	13·6
0·2783 g v. 9·14 ⁰ / ₁₀	0·2913 g	0·0397 g	13·65

Die gefundenen Werthe für das spezifische Gewicht der Verbindungen können benützt werden, um das noch fragliche Atomvolumen des Stickstoffs im festen Zustande zu berechnen.

Das Atomvolumen des Mn fand ich mit Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes desselben von 7·421 und dem Atomgewichte 54·8, zu 7·385.¹ Diesen Werth benütze ich zu folgender Berechnung:

Das Molecularvolumen der Verbindung Mn_3N_2 berechnet sich zu ... 46·04
 Das fünffache Atomvolumen des Mn. = 36·92
 somit zweifaches Atomvolumen des N. = 9·12,

d. h. Atomvolumen des N = 4·56.

¹ Monatshefte für Chemie, 1893, S. 370.

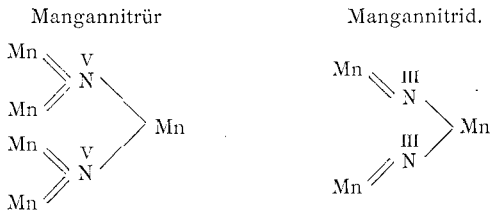
Das Molecularvolumen der Verbindung Mn_3N_2 berechnet sich zu . . .	31·00
Das dreifache Atomvolumen des Mn.	= 22·15
somit zweifaches Atomvolumen des N	= 8·85,

d. h. Atomvolumen des N = 4·42.

Das Atomvolumen des Stickstoffs beträgt somit in diesen Verbindungen im Mittel 4·5, welche Zahl mit dem von L. Meyer¹ angegebenen Werthe 5 gut übereinstimmt.

Es wäre sehr interessant, das Atomvolumen des Stickstoffs aus anderen Metallnitriden zu berechnen, leider konnte ich keine Angaben über das specifische Gewicht derartiger Verbindungen finden.

Die Constitutionsformeln der beiden Verbindungen kann man am ungezwungensten unter Zugrundelegung der Annahme, dass im Mangannitrür der Stickstoff fünfwerthig, im Mangannitrid hingegen dreiwerthig auftritt, wie folgt aufstellen:



¹ Grundzüge der theoret. Chemie, 1893, S. 54.