

# Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium

(I. Mitteilung)

von

**F. W. Dafert und R. Miklauz.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Wir haben im vorigen Jahr an dieser Stelle<sup>1</sup> auf die Existenz von bisher unbekanntem Verbindungen des Stickstoffes und Wasserstoffes mit Calcium und Lithium aufmerksam gemacht, deren Bildungsweise und Eigenschaften in verschiedener Richtung merkwürdig sind. Mit Rücksicht auf die großen technischen Schwierigkeiten, denen man bei Versuchen mit leichtflüchtigen und reaktionsfähigen Metallen, namentlich bei hohen Temperaturen begegnet, mußten wir ein besonderes Augenmerk der Apparatur und dem richtigen Arbeitsgang zuwenden, einerseits um alle schädlichen Gase zu entfernen und andererseits um jeweilig Bedingungen zu schaffen, die es ermöglichen, unerwünschte Nebenreaktionen tunlichst auszuschließen. So waren wir z. B. gezwungen, das Material der Rohre und Schiffchen für jeden Fall eigens auszuwählen und zu erproben, denn nicht nur die Dämpfe unserer Metalle zeigten eine bedenkliche Neigung, Silikate, wie Glas, Porzellan usw. zu zersetzen und sich mit anderen Metallen zu legieren, auch die Nitride, die Hydride und die neuen Stickstoffwasserstoffverbindungen wirken zum Teil in geschmolzenem Zustand energisch auf alle Geräte ein. Die Herstellung widerstandsfähigerer und dabei gasdichter Rohre, z. B. aus Magnesiumoxyd, scheint bisher nicht gelungen zu sein; keine Fabrik vermochte sie uns zu

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVIII, Abt. II b, Juli 1909.

beschaffen. Ein Versuch, für den vorliegenden Zweck hitzebeständige Nitride (Borstickstoff, Titanitrid oder dergleichen) als Masse für die Schiffchen zu verwenden, scheiterte an der Unzulänglichkeit der derzeit verfügbaren Hilfsmittel; es würde übrigens, auch wenn er gelänge, noch immer an einer hitzebeständigen Glasur fehlen.

Im folgenden seien zunächst, soweit sie derzeit abgeschlossen sind, unsere Beobachtungen über das Lithiumnitrid und aus ihm entstehende Verbindungen besprochen.

## 1. Die Ausgangsmaterialien.

### A. Das metallische Lithium.

Unser Lithiummetall stammt von der Firma E. Merck in Darmstadt. Es wurde durch Waschen mit wasserfreiem Äther vom anhängenden Erdöl befreit und zunächst in einem Eisentiegel vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Wenn man die geschmolzene Masse auf eine blanke Eisen- oder auf eine Porzellanplatte gießt, erstarrt sie zu einem silberhellen Metallklumpen, der sich leicht in Scheiben und Stifte oder in eine andere, für die geplanten Versuche passende Form schneiden läßt, ohne daß sich das Metall hierbei verändert; nur die Schnittfläche läuft wegen der Bildung von Spuren des Nitrids grau an. Diese Widerstandsfähigkeit des Lithiums gegen trockenen Sauerstoff bei Temperaturen unter  $180^{\circ}$  hat bereits Troost<sup>1</sup> wahrgenommen; sie wird uns im Laufe unserer Ausführungen nochmals beschäftigen. Wieso es kommt, daß die kalten Schnittflächen weniger widerstandsfähig sind als die in der Wärme entstehenden Erstarrungsflächen, vermögen wir nicht zu erklären; wir haben auch in anderen Fällen ähnliche Anomalien in der Reaktionsfähigkeit des Lithiums beobachtet, auf die wir später zurückkommen werden. Gegen Feuchtigkeit ist Lithium sehr empfindlich, weshalb das für die Versuche vorbereitete Material immer sorgfältigst verwahrt werden muß, am besten im Exsikkator und in verkitteten Wägegläsern.

---

<sup>1</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., II. Bd., I. Abt. Heidelberg 1906, p. 239.

Die Zusammensetzung unseres Lithiummetalls schwankte ziemlich bedeutend, da es weder auf einmal bezogen, noch in einer Operation gereinigt werden konnte. Der Gehalt an reinem Metall betrug im Minimum 97·45%, im Maximum 99·04%, im Durchschnitt 98·27%. Die Verunreinigungen bestanden hauptsächlich aus Silicium, in einem Fall 1·35%, und Eisen neben Spuren von Alkalien, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Den sämtlichen folgenden Berechnungen und Analysen ist der tatsächliche Gehalt zugrunde gelegt worden.

Das handlichste Mittel zur Kontrolle der Reinheit des Lithiums<sup>1</sup> bildet die Messung der Wasserstoffmenge, die bei der Berührung des zu prüfenden Metalls mit Wasser abgeschieden wird, ein Verfahren, das auch bei der Analyse der wasserstoffhaltigen Lithiumverbindungen vorteilhaft Verwendung findet und daher schon an dieser Stelle näher beschrieben sei.

Als Zersetzungsgefäß dient eine Proberöhre von etwa 30 *cm*<sup>3</sup> Inhalt, die mittels eines gut passenden Kautschukstopfens gasdicht verschlossen werden kann. Durch eine Bohrung des Stopfens führt ein Tropftrichter bis zum Boden des Zersetzungsgefäßes, in die andere Bohrung ist als Verbindung mit der Gasbürette ein U-förmig gebogenes Glasrohr von 1 *mm* lichter Weite eingesetzt.

Zur Ausführung der Analyse ließen wir 0·03 bis 0·06 *g* des zu untersuchenden Lithiummetalls aus einem gut schließenden Wägegläschen rasch in das vorher sorgfältig getrocknete und noch warme Zersetzungsgefäß fallen und stellten sodann durch Aufsetzen des Kautschukstopfens die Verbindung mit der vorher mit Wasser gefüllten Gasbürette her. Nach Senkung des Niveaurohres zur Erzeugung eines geringen Minusdruckes ist es angezeigt, um eine zu starke örtliche Erwärmung des Reaktionsgefäßes zu vermeiden, durch den Tropftrichter auf einmal mehrere Kubikzentimeter destillierten Wassers einzulassen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so füllt man sowohl das Zersetzungsgefäß als auch das Verbindungsrohr vollständig mit Wasser an. Das in der Gasbürette befindliche Gasgemenge oder ein aliquoter Teil desselben kann nun nach einer der

---

<sup>1</sup> Die Abwesenheit von freien Alkalimetallen vorausgesetzt.

üblichen gasanalytischen Methoden auf seinen Gehalt an Wasserstoff geprüft werden.

Noch rascher führt die einfache Titration des gebildeten Lithiumhydroxyds zum Ziele, vorausgesetzt, daß, was hier in der Regel der Fall ist, keine wesentlichen Mengen freier Alkalien zugegen sind.

### B. Die verwendeten Gase.

Der Stickstoff stammte von den Österreichischen Sauerstoffwerken in Wien; er wurde den Bomben mit Hilfe eines Reduzierventils unmittelbar entnommen. Zum Zwecke der Reinigung hatte der Gasstrom hintereinander zu passieren: feuchten weißen Phosphor in Stangen, Kalilauge, Chlorcalcium, 50 *cm* lange, glühende Rollen von Kupferdrahtnetz, Ätzkali und eine 80 *cm* lange Schichte von Phosphorsäureanhydrid.

Den Wasserstoff entwickelten wir aus chemisch reinem, arsenfreiem Zink in einem Kipp'schen Apparat mit Hilfe von verdünnter, mit Kupfervitriol versetzter Schwefelsäure und reinigten ihn mit Hilfe von Kalilauge, Kaliumpermanganatlösung, konzentrierter Schwefelsäure, einer 50 *cm* langen Schicht von glühendem Platinasbest, Ätzkali, Phosphorsäureanhydrid und einer 80 *cm* langen Schicht von blankem metallischem Natrium in Stücken.

Die Stickstoff-Wasserstoffgemische wurden im Gasometer hergestellt und über Ätzkali, konzentrierte Schwefelsäure, Natronkalk, Chlorcalcium, glühenden Platinasbest (50 *cm*), Ätzkali in Tropfenform (80 *cm*), Phosphorsäureanhydrid (80 *cm*) und metallisches Natrium (80 *cm*) geleitet.

Die benutzten Verbindungsrohre bestanden hauptsächlich aus gezogenem Kupfer oder aus Blei, seltener aus Glas. Wo Kautschukstopfen nicht zu umgehen waren, dichteten wir sie mit einem Überzug von präpariertem Wachs völlig ab.

Die Gasanalysen haben wir in einem Apparat ausgeführt, der in enger Anlehnung an Walter Hempel<sup>1</sup> für unsere besonderen Bedürfnisse konstruiert war. Der Wasserstoff wurde im Palladiumröhrchen verbrannt, der Sauerstoff mit metallischem

---

<sup>1</sup> Walter Hempel, Gasanalytische Methoden. 2. Aufl., Braunschweig 1890.

Kupfer und einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat<sup>1</sup> absorbiert.

## 2. Verhalten des Lithiums gegen Stickstoff.

Deslandres<sup>2</sup> hat beobachtet, daß metallisches Lithium schon in der Kälte Stickstoff absorbiert. Nach Guntz<sup>3</sup> geschieht dies nur dann, wenn der Stickstoff nicht ganz trocken ist; auch enthält nach diesem Autor das Reaktionsprodukt stets unangegriffenes Lithium.

Um die einschlägigen Verhältnisse kennen zu lernen, haben wir zunächst durch einen Vorversuch das tadellose Funktionieren unserer Trockenvorrichtungen festgestellt. Lithium ist gegen Wasser äußerst empfindlich und schon die Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit macht sich in Gestalt einer deutlichen Gewichtszunahme bemerkbar. 0·1738 g Lithium zeigten selbst nach mehrtägiger Einwirkung eines durch unsere Reinigungsapparate gegangenen Luftstroms keine Veränderung des Gewichts und Aussehens. Daraus folgt einmal, daß diese Apparate gut arbeiteten, dann aber auch, daß Lithium von trockener Luft bei Zimmertemperatur nicht angegriffen wird.

Wesentlich anders gestaltete sich das Bild, wenn an Stelle von Luft trockener Stickstoff auf metallisches Lithium einwirkte. Als über dasselbe Stück Metall, das bei dem Vorversuch Verwendung gefunden hatte, anstatt eines Luftstroms ein Stickstoffstrom geführt wurde, beobachteten wir schon nach kurzer Einwirkungsdauer eine beträchtliche Gewichtsvermehrung. Um die Möglichkeit eines Feuchtigkeitszutrittes gänzlich auszuschließen, nahmen wir die Wägungen in einem Wägerohr von der in Fig. 1 abgebildeten Form vor.

Der Schliff ist schwach eingefettet, zwei Metallspiralen sorgen für eine stetige Anpressung der Kappe an die Röhre.

Es wurde vorerst das Gewicht des mit trockenem Stickstoff gefüllten Rohres ermittelt, dann metallisches Lithium in Stücken rasch eingefüllt und hierauf die Kappe aufgesetzt.

---

<sup>1</sup> A. a. O., p. 126.

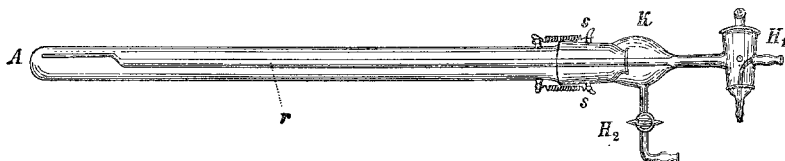
<sup>2</sup> Deslandres, *Compt. rend.*, 121, p. 886.

<sup>3</sup> Guntz, *Ebenda*, p. 946.

Wir erhielten folgende Zahlen:

Einwirkungsdauer in Stunden	Gewichtszunahme in Prozenten	Berechneter	Gefundener
		Gehalt an Stickstoff in Prozenten	
2	30·31	23·26	—
3	45·73	31·38	—
4½	62·32	38·40	—
20	66·25	39·86	39·53

während die berechnete Zunahme bei der Bildung von Nitrid theoretisch  $67·14\%$ , entsprechend einem Stickstoffgehalt von  $40·01\%$  betragen würde. Aus diesen und aus vielen anderen, stets



A Röhre aus Jenaer Glas,  $L = 30\text{ cm}$ ,  $D = 13\text{ mm}$ .

K Glaskappe mit Zweiweghahn  $H_1$  für den Gaszutritt durch die Röhre  $r$  und Hahn  $H_2$  für den Gasaustritt.

S Glasschliff.

Fig. 1.

zu demselben Resultat führenden Versuchsreihen ergibt sich, daß metallisches Lithium im trockenen Stickstoffstrom schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden glatt und vollständig in das Nitrid übergeht, eine ebenso einfache wie elegante Methode zur Darstellung dieser Verbindung.

Die Analyse des Nitrids bietet insofern Schwierigkeiten, als es stark hygroskopisch ist und daher mit feuchter Luft nicht in Berührung kommen darf, sollen nicht merkliche Stickstoffverluste (1 bis  $3\%$  und mehr) eintreten. Wir benützten aus diesem Grunde das oben erwähnte Reaktions- und Wägerehr zugleich auch als Zersetzungsgefäß für die Bestimmung des Stickstoffes. Wenn das in diesem Gefäß eingeschlossene, vorher genau gewogene Metall quantitativ in Nitrid um-

gewandelt worden ist, wovon man sich leicht durch die Wägung überzeugen kann, befestigt man das Rohr in vertikaler Lage an einem Stativ, setzt bei  $H_2$  eine U-förmige Röhre, die in einen Kolben mit verdünnter Schwefelsäure eintaucht, und bei  $H_1$  einen Trichter an, durch den das für die Zersetzung des Nitrids dienende Wasser usw. eingelassen wird. Es ist notwendig, das Reaktionsgefäß gut zu kühlen und einige Kubikzentimeter Wasser auf einmal eintreten zu lassen, weil sich bei unvollständiger Benetzung des Nitrids die Erwärmung meist bis zum Erglühen steigert. Zum Schlusse wird zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks und Lithiumhydroxyds verdünnte Schwefelsäure im Überschuß hinzugefügt und durch Schütteln oder Neigen des Rohres für eine sichere Durchmischung seines Inhaltes gesorgt. Der mit dem Kolbeninhalt vereinigte Rohrinhalt dient zur Bestimmung des Stickstoffes durch Destillation mit Natronlauge.

0·2405 g  $\text{Li}_3\text{N}$  gaben derart behandelt 0·0956 g N, entsprechend 39·75% N (theor. 40·01% N).

Die Überführung des Lithiums in Nitrid in der Kälte gelingt fast immer; in zwei Fällen jedoch trat, ohne daß die Versuchsbedingungen geändert worden wären, die Reaktion nicht oder nur höchst unvollkommen ein. Erst als wir an Stelle des verwendeten Porzellanschiffchens ein Kupferschiffchen setzten, nahm sie den gewohnten Verlauf. Der Versuch, die Störung durch die Einführung geringer Feuchtigkeitsmengen zu beheben, was die Beobachtungen von Guntz<sup>1</sup> angezeigt erscheinen ließen, mißlang. Eine Erklärung für dieses Verhalten vermögen wir nicht zu geben.

Die Zerkleinerung des Lithiums ist überflüssig; die Nitridbildung vollzieht sich ohne weiteres Zutun von der Oberfläche aus durch die ganze Masse hindurch. Das auf diesem Wege gebildete Nitrid hat die ursprüngliche Form der Metallstücke, ist außen tiefgrau bis fast schwarz, an den Bruchflächen aber bräunlichgrau gefärbt und liefert ein dunkelrostbraunes Pulver. Trockener Wasserstoff und trockene Luft verändern es bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wohl aber zersetzt es sich

<sup>1</sup> A. a. O.

unter der Einwirkung dieser Gase in feuchtem Zustand rasch. Das Nitrid hat die schon bei den ersten Versuchen wahrgenommene Eigenschaft, unter gewissen Umständen Gase zu absorbieren. Bringt man ein Stück des frisch bereiteten Präparates in ein Wäagegläschen mit eingeriebenem Glasstopfen, so läßt sich das Gläschen schon nach kurzer Zeit nicht oder nur mehr schwierig öffnen; ein Teil der im Röhrchen enthaltenen Luft ist verschwunden. Die Neigung, Gase zu okkludieren nimmt aber rasch ab. Das einmal »gesättigte« Nitrid zeigt keinerlei Absorptionsvermögen. Über die Menge und Natur der absorbierten Gase gab ein Lösungsversuch Aufschluß, bei dem sich herausstellte, daß außer 0·03% Wasserstoff (von Spuren unveränderten Lithiums herrührend), 0·09% Sauerstoff und 1·08% Stickstoff in gasförmigem Zustand abgeschieden wurden. Es findet somit eine Absorption von Sauerstoff und Stickstoff statt, wobei jedoch mehr Stickstoff als Sauerstoff aufgenommen wird und der Sauerstoff eine wesentliche Voraussetzung für die Absorption des Stickstoffes zu bilden scheint. Im Zusammenhang mit diesem Verhalten sei gleich hier noch einer anderen Erscheinung, vermutlich verwandten Ursprunges gedacht.

Angesichts der außerordentlich großen Affinität des Stickstoffes zum Lithium ist es im höchsten Grade überraschend, daß ein Gemenge des Stickstoffes mit Sauerstoff, wie es die atmosphärische Luft darstellt, auf das Lithium auch nach mehrtägiger Einwirkungsdauer nicht reagiert. Wir änderten den Versuch dahin ab, daß wir durch Überleiten von Stickstoff über 0·1376 g Lithium bis zu einer 13·88prozentigen Gewichtszunahme, entsprechend einem Gehalt von 12·19% Stickstoff, die Nitridbildung einleiteten und nun über dieses Lithium und Lithiumnitridgemenge trockene Luft streichen ließen. Anfangs fand dabei allerdings eine beträchtliche Gewichtszunahme, also Nitridbildung, statt; sie ließ jedoch nach kurzer Zeit nach, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

<u>Dauer des Überleitens</u>	<u>Zunahme in Prozenten</u>
10 Minuten	23·76
20    »	2·91



Dauer des Überleitens	Zunahme in Prozenten
30 Minuten	0·51
50 „	0·22
1 Stunde 50 Min.	0·29
20 Stunden	0·44.

Durch abwechselndes Überleiten von reinem Stickstoff und trockener Luft gelangt man zu einem Körper, dessen Stickstoffgehalt sich aus der Zunahme von  $71\cdot08\%$  mit  $41\cdot55\%$  also um ungefähr  $1\cdot5\%$  höher als der theoretische Wert berechnet. Die Analyse der beim Zersetzen dieses Körpers mit Wasser hinterbliebenen Gase ergab:

$0\cdot1393\text{ g Li}_3\text{N}$  entwickelten  $3\cdot4\text{ cm}^3$  Gas, und zwar ein Gemisch von  $0\cdot2\text{ cm}^3$  Sauerstoff,  $1\cdot2\text{ cm}^3$  Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff, und  $2\cdot00\text{ cm}^3$  Stickstoff. Das Gewicht des absorbierten Gases, bestehend aus Luft und Stickstoff, beträgt demnach  $1\cdot2\%$ , woraus sich, wenn man auch noch die Spuren von Feuchtigkeit in Betracht zieht, deren Hinzutreten beim Abwägen der hygroskopischen Substanz selbst bei größter Vorsicht nicht zu vermeiden ist, die den theoretischen Wert von  $67\cdot14\%$  überschreitende Zunahme erklärt.

Diese Vorgänge verdienen noch näher studiert zu werden.

Es war weiters interessant, das Verhalten des Lithiums zu Stickstoff-Sauerstoffgemengen kennen zu lernen, in denen der Stickstoffgehalt den Sauerstoffgehalt bedeutend überwiegt. Wir verwendeten Gasgemenge mit einem Gehalt von  $13\cdot82$  und  $7\cdot34$  Volumprozent Sauerstoff, konnten aber in keinem Falle eine nennenswerte Gewichtszunahme feststellen.

Ebenso verhalten sich Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff. Sauerstoff und Wasserstoff heben sonach, wenn sie in einigermaßen bedeutenden Mengen zugegen sind, die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffes gegen Lithium in der Kälte auf.

Wesentlich anders verläuft die Nitridbildung in der Wärme. Wir bedienten uns dabei mit Vorteil eines  $30\text{ cm}$  langen Heraeus'schen Röhrenofens von  $50\text{ mm}$  lichter Weite. Das Lithium befand sich in einem Eisenschiffchen, gefertigt durch entsprechendes Zusammenbiegen eines dünnen, von Merck

bezogenen Bleches aus chemisch reinem Eisen. Dieses Eisen-schiffchen kam beim Versuch in die Mitte eines mit Nickel oder Eisenblech ausgekleideten 60 *cm* langen Rohres aus Berliner Hartporzellan von 20 *mm* innerer Lichte, das beider-seits 15 *cm* weit aus dem Ofen ragte. An die beiden Enden waren Glaskappen, die in eine mit Glashahn versehene Glas-röhre ausliefen, aufgeschliffen; Spiralfedern sicherten im Verein mit etwas Fett den gasdichten Abschluß nach außen. An der die Gaszuführung vermittelnden Glaskappe befand sich ein Zweiweghahn, um die Luft und die letzten Reste des Luftsauer-stoffes bei gleichzeitigem Erwärmen des mit der Substanz be-schickten Rohres mittels einer Pumpe sicher entfernen zu können. Die Temperatur wurde an einem Pyrometer nach Le Chatelier abgelesen. Die Rohrenden waren zur Kühlung mit dünnen, von kaltem Wasser durchflossenen Bleiröhren umwickelt. Vor jeder Versuchsreihe wurde das mit Kupfer-, Nickel- oder Eisenblech ausgekleidete Porzellanrohr im ent-sprechenden Gasstrom ausgeglüht, dann auf 100 bis 200° C. erkalten gelassen, rasch mit der im geeigneten Metallschiffchen befindlichen Substanz beschickt, nach Herstellung eines sicher gasdichten Abschlusses aller Verbindungen drei- oder viermal evakuiert und schließlich wieder mit Gas gefüllt. Man hatte dann die Gewißheit, daß aller Sauerstoff, einschließlich des an den Gefäßwänden haftenden und des von der Substanz eventuell absorbierten, entfernt würde.

Beim Erhitzen von Lithium in Stickstoffstrom tritt bei 450 bis 460° C. eine äußerst lebhafteste Reaktion ein. Das ge-schmolzene Metall erglüht, die Temperatur steigt beträchtlich, wobei eine teilweise Verdampfung des Lithiums und, damit Hand in Hand gehend, eine stellenweise Zerstörung des Reaktionsgefäßes nicht zu vermeiden ist. Am besten widersteht noch chemisch reines Eisen. Das schließlich erhaltene Reaktions-produkt stellt eine schwammig aufgeblasene Masse dar, die oberflächlich schwarz bis stahlgrau gefärbt oder in allen Farben des Regenbogens angelauten und manchmal stellenweise mit äußerst feinen, nadelförmigen Krystallen bedeckt ist. Beim Zer-schlagen der Stücke nimmt man wahr, daß von einer kompakten krystallinischen Rinde umschlossene Krystalldrusen vorliegen,

und zwar herrschen tafelförmige Formen vor. Unter dem Mikroskop lassen sich Krystallnadeln erkennen, die lokal die Innenseite mit einem braunen, zarten Filz überziehen. Nach dem groben Pulvern bemerkt man, daß ein Teil der Krystalle rubinrot durchscheinend und im auffallenden Lichte grünlich metallisch glänzend, der andere, der Menge nach überwiegende Teil, jedoch schwarz und völlig undurchsichtig ist. Diese letztgenannten Krystalle sind reich an Eisen, das sich nach dem Auflösen in Wasser als Eisenhydroxydul abscheidet. Vereinzelt finden sich auch kleine, mikroskopisch ebenfalls als Krystallanhäufungen erkennbare, scharlachrote Punkte, deren Entstehung und Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

Das in der Wärme erzeugte Lithiumnitrid unterscheidet sich von dem in der Kälte gewonnenen durch seine bedeutend dichtere Struktur. In dieser Form hat es seine Hygroskopizität teilweise und die Fähigkeit, in der Kälte Gase zu absorbieren, vollständig eingebüßt.

Das auf kaltem Wege erzeugte amorphe Nitrid schmilzt beim Erhitzen im Stickstoffstrom zwischen 840 und 845° C. ohne nennenswerte Gewichtsveränderung. Die Oberfläche nimmt eine metallisch glänzende Beschaffenheit an; die charakteristischen Anlauffarben und die feinen braunen Krystallnadeln treten auf. Die Umwandlung in die krystallisierte Form vollzieht sich somit glatt.

Daß es sich trotz geringer Unterschiede im Verhalten, den hauptsächlichsten werden wir noch kennen lernen, in allen Fällen um ein und dasselbe Nitrid handelt, geht aus der Analyse hervor, die hier weit leichter auszuführen ist als bei der hygroskopischen amorphen Form:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Theorie
Li .....	60·00	59·99
N .....	40·00	40·01

Das schmelzende Nitrid greift Eisen, Nickel, Kupfer, Platin usw., dann Porzellan und andere Silikate energisch an; schon bei 870° C. durchlöchert es alle Geräte. Magnesiumrohre und -schiffchen saugen es nicht nur wie ein Schwamm auf, sondern

sind dafür sogar direkt durchlässig, so daß sie wie Filter wirken. Es ist unter diesen Umständen klar, daß man, wenn immer möglich, der Bereitung auf kaltem Wege den Vorzug geben wird.

### 3. Das Verhalten des Lithiumnitrids gegen Wasserstoff.

Wenn man das amorphe Lithiumnitrid in einem geeigneten Ofen — wir bedienten uns des elektrischen Ofens — in dem in Fig. 1 abgebildeten Wägerohr unter Überleiten eines Stroms von trockenem Wasserstoff vorsichtig erwärmt, so bemerkt man bei 160° C. den Beginn einer deutlichen Absorption, die bei 183° C. sehr lebhaft wird. Die günstigste Temperatur für die Absorption liegt zwischen 220 und 250° C. Unterbricht man nach erfolgter Sättigung bei dieser Temperatur die Erhitzung, so zeigt sich, daß das braune Nitrid unter starker Volumszunahme in eine oberflächlich schmutzige, innen schneeweiße, lockere und an den Bruchflächen rauhe Substanz verwandelt wurde, deren Gewicht um etwa 11% größer ist als das des Lithiumnitrids. Wir gingen von metallischem Lithium aus, stellten im Wägerohr durch Überleiten von Stickstoff in der Kälte das Nitrid dar, von dessen Bildung wir uns durch Wägung des Rohres leicht überzeugen konnten und ließen darauf Wasserstoff einwirken.

Nachstehend seien die durch direkte Wägung erhaltenen Gewichtszunahmen angeführt:

	I	II
Gewicht des Lithiums . . .	0·1808 g	0·1781 g
Zunahme im N-Strom . . .	0·1182 g	0·1182 g
Zunahme im H-Strom . . .	0·0334 g	0·0319 g

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

	I	II	Theorie für $\text{Li}_3\text{NH}_4$
Li . . . . .	54·39	54·26	53·80
N . . . . .	35·56	36·01	35·88
H . . . . .	10·05	9·73	10·32
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Die im Wägerohr durch Zersetzung mit Wasser ausgeführte Stickstoff- und Wasserbestimmung der Substanz I lieferte:

34·95% N und 10·48% H.

Die ausgeführte Analyse und die konstatierten Gewichtszunahmen sprechen für die Formel  $\text{Li}_3\text{NH}_4$ , also, wie wir den Körper der Kürze halber nennen wollen, für ein Trilithiumammonium. Die neue Verbindung ist äußerst hygroskopisch und entwickelt in Berührung mit Wasser Wasserstoff und Ammoniak:  $\text{Li}_3\text{NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2$ . Beim Zerreiben in der Reibschale glimmen gelegentlich vereinzelte Partikelchen auf.

Steigert man bei der Erwärmung des Nitrids im Wasserstoffstrom die Temperatur über 340° C. oder erhitzt man Trilithiumammonium auf diese Temperatur, so tritt lebhaftere Wasserstoffabspaltung ein, die sich beim Abkühlen auf 320° C. wieder in Absorption verwandelt, ein Vorgang, der beliebig oft wiederholt werden kann. Wenn jedoch die Temperatur 480° C., und wäre es auch nur für kurze Zeit, erreicht oder überschritten hat, so findet weder beim Abkühlen Absorption, noch beim Wiedererwärmen Abspaltung statt.

Um das Umwandlungsprodukt des Trilithiumammoniums beim Erwärmen rein darzustellen, wurde nach beendigter Abspaltung des Wasserstoffes das Rohr evakuiert und erst dann erkalten gelassen, so daß keine Wiederaufnahme von Wasserstoff stattfinden konnte. Da eine Stickstoffabspaltung nicht erfolgt, wie wir uns durch mehrfache, im Verlauf des Prozesses durchgeführte Analysen der austretenden Gase überzeugen konnten, so gab uns die durch Wägung ermittelte Gewichtsabnahme die Menge des abgespaltenen Wasserstoffes; aus 0·3154 g  $\text{Li}_3\text{N}$  erhielten wir 0·3458 g  $\text{Li}_3\text{NH}_4$ . Nach dem Erhitzen auf 500° C. bis zum Aufhören der Wasserstoffabspaltung stellten wir eine Gewichtsabnahme von 0·0112 g fest. Die hinterbliebene Substanz besitzt demnach einen Gehalt von 0·0304—0·0112 = 0·0192 g, d. i. 5·74% Wasserstoff. In einem anderen Falle verloren 0·3399 g  $\text{Li}_3\text{NH}_4$  0·0169 g H, es verblieb eine Verbindung mit 0·0174 g, d. i. 5·38% H. Da sich

der Gehalt an Stickstoff wie an Lithium gleich geblieben ist, so berechnet sich folgende Zusammensetzung:

In 100 Teilen:

	I	II	Theorie für $\text{Li}_3\text{NH}_2$
Li .....	} 94·28 {	57·02	56·77
N .....		37·62	37·83
H .....	5·72	5·33	5·40
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Die vorgenommenen Analysen bestätigten die Richtigkeit der durch Wägung erhaltenen Zahlen. Wir beschränkten uns in diesem Falle auf die analytische Bestimmung des Stickstoff-Wasserstoffverhältnisses.

Es entsteht somit durch Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff die neue Verbindung  $\text{Li}_3\text{NH}_2$ , das Trilithiumamid, das wir bereits bei den Vorversuchen in Händen gehabt haben, jedoch in unreinem Zustand, und zwar in Mischung mit einem lichtempfindlichen Körper, den wir demnächst beschreiben werden. Das reine Trilithiumamid ist ein weißes, nicht lichtempfindliches, hygroskopisches Pulver, das in Berührung mit Wasser Wasserstoff und Ammoniak abspaltet:  $\text{Li}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2$ . Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 600 bis 800° C. geht das  $\text{Li}_3\text{NH}_2$  unter Schmelzen über das Lithiumimid offenbar in das Lithiumhydrid über. Im Stickstoffstrom bis 400° C. erhitzt, zeigt sich im Gegensatz zu den Versuchen mit Wasserstoff, keine scharfbegrenzte Wasserstoffabspaltung. Der Prozeß verläuft langsam unter konstanter Wasserstoffabgabe.

Aus dem kristallisierten Lithiumnitrid gelingt die Darstellung von  $\text{Li}_3\text{NH}_4$  ebensowenig wie aus einem amorphen Lithiumnitrid, das nach seiner Bereitung im Stickstoffstrom auf 700° C. erhitzt und dann wieder abkühlen gelassen wurde. Die Absorption des Wasserstoffes beginnt erst bei 440° C., beim Erwärmen auf höhere Temperaturen wird sie zusehends deutlicher. Es entsteht, wie die Gewichtszunahme von 5·40% (Theorie 5·76%) zeigt und die Analyse bestätigt, sofort das Trilithiumamid. Bei der Temperatur von 600° C., bei der die lebhafteste Wasserstoffabsorption vor sich geht, ist das  $\text{Li}_3\text{NH}_2$  bereits zu einer leicht flüssigen Masse geschmolzen, die das

Bestreben zeigt, über die Gefäßwände des Kupferschiffchens, Eisen wird sehr angegriffen, emporzusteigen. Um keine Verluste an Substanz zu erleiden, verwendeten wir zwei bis drei ineinander gestellte Kupferschiffchen, die in einem Eisenschiffchen ruhten. Das Trilithiumamid greift das Kupfer zwar nicht an, durchdringt es aber wie einen porösen Körper. Um eine Analyse auszuführen, mußten wir den am Kupferblech anhaftenden Überzug von Trilithiumamid durch Hin- und Herbiegen des Bleches von diesem loslösen. Es ist klar, daß dabei der Zutritt von Feuchtigkeit nicht völlig auszuschließen war; wir beschränkten uns daher auf die Konstatierung des Stickstoff-Wasserstoffverhältnisses im erhaltenen Produkte. Wir fanden in einem Falle 31·05% N und 4·48% H, entsprechend einem Verhältnisse von 1 N zu 2·04 H, bei einem zweiten Versuche 36·08% N und 5·01% H, entsprechend einem Verhältnisse von 1 N zu 1·95 H.

---

Die Hauptergebnisse der im vorstehenden beschriebenen Versuche lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

1. Metallisches Lithium verwandelt sich bei der Einwirkung von trockenem, reinem Stickstoff in der Kälte innerhalb einiger Stunden glatt in amorphes Lithiumnitrid  $\text{Li}_3\text{N}$ .

2. Die Gegenwart schon verhältnismäßig geringer Mengen von Sauerstoff oder Wasserstoff hebt die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffes gegen das metallische Lithium völlig auf.

3. Im Wasserstoffstrom auf 220 bis 250° C. erwärmt, bildet sich aus dem amorphen Nitrid durch Addition von Wasserstoff eine neue Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Li}_3\text{NH}_4$ , Trilithiumammonium, entspricht.

4. Erwärmt man diesen Körper im Wasserstoffstrom über 340° C., so wird ein Teil des Wasserstoffes abgespalten. Beim Abkühlen tritt wieder Addition ein. Erhöht man die Temperatur auf 480° C., so entsteht das bisher unbekanntes reine  $\text{Li}_3\text{NH}_2$ , Trilithiumamid.

5. Das Trilithiumamid bildet sich auch unmittelbar, allerdings wegen der hohen Reaktionstemperatur nur in geschmolzenem Zustand, wenn auf krystallisiertes Lithiumnitrid  $\text{Li}_3\text{N}$ ,

das durch Erhitzen von Lithium im Stickstoffstrom auf  $460^{\circ}$  C. bereitet werden kann, Wasserstoff einwirkt.

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

---

In der nächstfolgenden Mitteilung werden wir die Bildung und die Eigenschaften des Lithiumimids und das Verhalten des Lithiumhydrids gegen verschiedene Gase und Gasgemenge besprechen.

---