

Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium

(II. Mitteilung)

VON

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1911.)

Wir haben vor einiger Zeit an dieser Stelle¹ das Verhalten des Lithiums gegen Stickstoff und das des Lithiumnitrids gegen Wasserstoff besprochen; den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildet die Fortsetzung unserer Versuche mit Lithium und den daraus hergestellten Verbindungen, besonders dem Trilithiumamid und dem Lithiumimid.

4. Verhalten des Lithiums gegen Wasserstoff.

Mit Wasserstoff reagiert das Lithium bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erst bei 440° C. setzt schwache Absorption ein. Die Wasserstoffaufnahme beträgt dann einige Zehntelprocente,² steigt aber mit der Temperatur rasch an und gestaltet sich bei 710° C. äußerst stürmisch. Bei raschem Anwärmen verbindet sich das geschmolzene Metall mit dem Wasserstoff sogar unter Feuererscheinung. Die Darstellung wird daher am besten in einem langsamen Tempo und unter Einhaltung einer 700° C. nicht wesentlich überschreitenden Temperatur bewirkt. Man bedient sich hierbei mit dünnem Nickelblech ausgekleideter Porzellanrohre und aus chemisch reinem Eisenblech hergestellter Schiffchen.

¹ Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss., Bd. CXIX, Abt. IIb, Juli 1910.

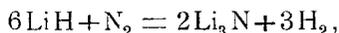
² Ähnliches haben Troost und Hautefeuille (Compt. rend., 78, 811) beobachtet.

Das so erhaltene, zuerst von Guntz¹ beschriebene Lithiumhydrid bildet nach dem Erkalten eine glasige, fast durchsichtige, opalisierende Masse von krystallinischem Bruche, die sich bei längerem Stehen im Lichte stellenweise schwach rosa und später schiefergrau bis rein blau färbt, ohne jedoch ihre chemische Zusammensetzung zu ändern. Einige Male gelang es uns, Schmelzen zu erzielen, deren Oberfläche mit sehr feinen, durchscheinenden, nadelförmigen Krystallen bedeckt war.

Die von Guntz angegebene Bildungsweise des Lithiumhydrids aus dem erhitzten Nitrid durch Überleiten von Wasserstoff führt wegen der Bildung des Trilithiumamids zu keinem reinen Lithiumhydrid. Enthält der auf das Lithium einwirkende Wasserstoff nebenbei noch größere Mengen von Stickstoff, so treten Umsetzungen ein, in deren Verlauf das Eisenschiffchen zerstört wird; das Reaktionsprodukt liefert beim Lösen in Wasser beträchtliche Mengen von Eisen in Form einer aus kleinen, glänzenden Metallsplintern zusammengesetzten schwammigen Masse.

5. Verhalten des Lithiumhydrids gegen Stickstoff.

Nach Guntz² entsteht beim Erhitzen von Lithiumhydrid im Stickstoffstrom Lithiumnitrid. Verliefe der Prozeß nach der Gleichung



so müßte unter starker Gasabspaltung schließlich eine Gewichtszunahme von 45·76% eintreten. Wir konnten bei den Temperaturen, die wir einhielten, keine Gasentwicklung nachweisen, zwischen 550 und 600° C. wurde sogar eine äußerst schwache Absorption wahrgenommen. Der aus dem Apparat austretende Stickstoff war mit Wasserstoff gemengt, es hat sonach ein Austausch dieser Gase im molekularen Verhältnisse stattgefunden; das ursprüngliche Gewicht stieg bei 600° C. schon nach ein-stündiger Einwirkung um 58%, nach 2½-stündiger um 64·3%. Bei niedrigeren Temperaturen verläuft die Reaktion viel lang-

¹ Compt. rend., 122, 144.

² Compt. rend., 123, 995.

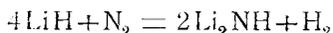
samer. Die Masse sintert bei 550° C. schwach zusammen und ist bei 600° C. bereits geschmolzen; die Schmelze neigt zum »Klettern« über die Wände des Schiffchens. Wir stellten deshalb, wenn es sich um quantitative Verfolgung der Vorgänge handelte, das die Substanz enthaltende Schiffchen in noch zwei größere Schiffchen, die stets mitgewogen wurden. Nach dem Erhitzen auf 630° C. ist das durchscheinende Reaktionsprodukt gelblichweiß bis lichtbraun gefärbt. Es hat krystallinischen Bruch und oberflächlich stellenweise Metallglanz. Im Sonnenlichte wird es nach wenigen Minuten ziegelrot.

Seine Analyse ergab nach Abzug der Verunreinigung folgende Zahlen:

Li.....	55·83%	
N.....	40·00	
H.....	4·17	(davon durch Zersetzung mit Wasser abspaltbar 2·79%)
	<hr/>	
	100·00%	

Es lag somit eine Mischung vor, in der die Gegenwart von größeren Mengen einer stickstoffreicheren Verbindung angenommen werden mußte; nach dem Verhalten gegen Wasser handelt es sich um das Imid.

Die Einwirkung des Stickstoffes auf Lithiumwasserstoff dürfte demzufolge nach der Gleichung



vor sich gehen. Es gelang uns nicht, das Lithiumhydrid auf diesem Wege quantitativ in das Imid überzuführen, weil bei etwas höherer Temperatur der Stickstoff andererseits mit einem Teile des entstandenen Imids unter Bildung von Lithiumnitrid reagiert.

Um uns von der Richtigkeit der oben geäußerten Anschauung über die Imidbildung zu überzeugen, schritten wir zur Reindarstellung des Lithiumimids nach der Vorschrift von R. C. Mentrel.¹ Durch mehrstündiges Überleiten von

¹ Thèses présentées à la faculté des sciences de Nancy pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Nancy. Nancy 1902.

reinem, trockenem Ammoniak über das in einem Nickelschiffchen befindliche metallische Lithium bei 400° C. erhält man Lithiumamid (Titherley),¹ das nach vorausgegangenem Abkühlen bei vier- bis fünfständigem Erhitzen auf 620 bis 640° C. im luftleeren Raum unter Abspalten von Ammoniak glatt in Imid übergeht. Letzteres stellte in unserem Fall eine rein weiße, blasig aufgetriebene Masse dar, die sich am Licht ohne Änderung ihres Gewichtes lebhaft ziegelrot färbt, eine Tatsache, deren R. C. Mentrel keine Erwähnung tut.

Die Analyse unseres Präparates ergab:

In 100 Teilen:

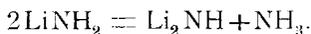
	Gefunden	Theorie für Li_2NH
Stickstoff	47.71	48.28

Bei Einwirkung von Wasserstoff auf Lithiumimid nimmt man bei etwa 450° C. die fortlaufende Bildung nicht unbedeutender Mengen von Ammoniak wahr; das schließliche Ergebnis dieser Reaktion erwies sich als nicht lichtempfindliches Trilithiumamid. Doch gelang es dann durch Überleiten von Stickstoff bei höherer Temperatur (600° C.) wieder lichtempfindliches Imid zu regenerieren.

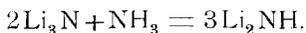
Das Verhalten des Lithiumimids im Sonnenlicht erklärt sich offenbar aus seiner Umsetzung in das farblose Lithiumamid und das rostbraune Lithiumnitrid nach der Gleichung



die experimentell durch die Tatsache gestützt wird, daß die vom Lichte hervorgerufene Rotfärbung gänzlich verschwindet, wenn man die Substanz im Vakuum erwärmt; das weiße, lichtempfindliche Imid wird hierbei rückgebildet, und zwar nach der Gleichung



Dieses Ammoniak wird nicht frei, das Lithiumnitrid, das zweite Zerfallsprodukt, bindet es in der Wärme sofort zu Lithiumimid

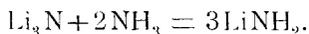


¹ Journal of the Chemical Society (London), 65, 517.

Das Lithiumimid entsteht übrigens auch nach und nach, aber in nicht unansehnlicher Menge aus dem metallischen Lithium, aus dem Lithiumhydrid und aus dem Lithiumnitrid durch die Einwirkung von Stickstoff-Wasserstoffgemengen bei höheren Temperaturen. Seine Gegenwart ließ sich sowohl analytisch, durch das Ansteigen des Stickstoffgehaltes und die Verschiebung des Verhältnisses zwischen der Menge des durch Zersetzung mit Wasser abspaltbaren und des nicht abspaltbaren Wasserstoffes, als auch durch die Lichtempfindlichkeit dartun.

6. Verhalten des Lithiumnitrids und -hydrids gegen gasförmiges Ammoniak.

Das gasförmige Ammoniak reagiert ähnlich wie der Wasserstoff mit dem auf kaltem Wege gewonnenen Lithiumnitrid etwas leichter als mit dem krystallinischen. Leitet man es über ersteres bei gewöhnlicher Temperatur, so ist keinerlei Veränderung zu beobachten; erst beim Erwärmen auf 130° C. hebt eine schwache Absorption an, die bei 250 bis 270° C. stärker wird. Die nähere Verfolgung des Prozesses in unserem zum unmittelbaren Abwägen eingerichteten Reaktionsrohre lehrte, daß wir es mit den Anfängen einer Umsetzung zu tun hatten, die sich bei 350° C. sehr lebhaft gestaltet und selbst noch bei 430° C. ungeschwächt anhält, die Bildung von Lithiumamid nach der Gleichung



Diese Verbindung stellte in dem Zustand, in dem wir sie erhielten, in Übereinstimmung mit den Angaben Moissan's¹ eine weiße, krystallinische Schmelze dar, die das Glas nicht sonderlich stark angriff.

Die Gewichtszunahme betrug, bezogen auf das Ausgangsmaterial, 94·98% (Theorie 97·31%), der Stickstoffgehalt 59·24% (Theorie 60·84%).

Das krystallinische Lithiumnitrid reagiert mit dem gasförmigen Ammoniak erst bei 410° C. Bei 420 bis 430° C. wird

¹ Compt. rend., 127, 690.

die Reaktion stürmisch, es erfolgt wiederum quantitative Umsetzung in das Lithiumamid.

Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das Lithiumhydrid haben bereits O. Ruff und E. Geise¹ studiert; das Hydrid geht schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber schließlich vollständig in Amid über. Das gasförmige Ammoniak reagiert bei 320° C. noch nicht mit dem Hydrid; erst nach halbstündigem Erhitzen auf 440 bis 460° C. trat die Reaktion unter lebhafter Wasserstoffabspaltung und Bildung reinen Amids ein.

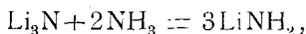
Die wichtigsten Ergebnisse unserer im vorstehenden beschriebenen Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das zuerst von R. C. Mentrel dargestellte Lithiumimid ist der Träger der wiederholt wahrgenommenen Lichtempfindlichkeit der Lithiumwasserstoffstickstoffverbindungen. Es zerfällt im Sonnenlicht nach der Gleichung



in eine dunkelrote Mischung von Lithiumnitrid und Lithiumamid, eine Reaktion, die den Nachweis der Imidbildung erleichtert.

2. Bei der Einwirkung von Stickstoff, von Gemengen von Stickstoff und Wasserstoff, und von gasförmigem Ammoniak auf Lithiumhydrid, ferner bei der Einwirkung von Wasserstoff, von Gemengen von Stickstoff und Wasserstoff, und von gasförmigem Ammoniak auf Lithiumnitrid entstehen, je nach der herrschenden Temperatur und den übrigen Versuchsbedingungen, entweder Lithiumimid, Lithiumamid, Trilithiumamid oder Gemenge einzelner dieser Verbindungen. Hierbei gelangten wir zu einer neuen Darstellungsmethode des Lithiumamids, das sich beim Überleiten von Ammoniak über erwärmtes amorphes Lithiumnitrid (Beginn 130° C., lebhaft 350° C.), kristallisiertes Lithiumnitrid (410 bis 430° C.) oder Lithiumhydrid (440 bis 460° C.) nach der Formel



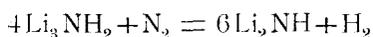
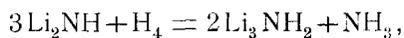
¹ Ber., 39, 840 (1906).

beziehungsweise



bildet.

3. Das Lithiumimid geht bei ungefähr 450° C., mit Wasserstoff behandelt, langsam unter Abspaltung von Ammoniak in Trilithiumamid über, das seinerseits bei rund 600° C. unter Abspaltung von Wasserstoff wiederum Stickstoff aufnimmt. Dieser nach den Gleichungen



verlaufende Prozeß stellt einen neuen Weg zur Bindung des Luftstickstoffes dar.