

Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit den Erdalkalimetallen

von

F. W. Dafert und R. Miklauz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹ haben wir die Darstellung einer von uns Tricalciumamid benannten Verbindung $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$ und die eines entsprechenden Trilithiumamids Li_3NH_4 besprochen. Über das letztere ist inzwischen ausführlich berichtet worden;² das gleiche soll in den folgenden Zeilen vom Tricalciumamid und anschließend daran von einigen neuen Stickstoffwasserstoffverbindungen des Strontiums und Bariums geschehen. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei ein für allemal gesagt, daß wir bei den Versuchen stets die bereits früher beschriebene Apparatur³ benutzt haben; auch die Gase wurden nach dem bewährten alten Verfahren⁴ gereinigt.

I. Calcium.

1. Ausgangsmaterial.

Das uns von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellte Calciummetall enthielt geringe Mengen von Verunreinigungen, hauptsächlich

¹ Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVIII, Abt. IIb, Juli 1909.

² Ebendort, Bd. CXIX, Abt. IIb, Juli 1910 und Bd. CXX, Abt. IIb, Dezember 1911.

³ Ebendort, Bd. CXIX, Abt. IIb, p. 805 u. 806.

⁴ Ebendort, Bd. CXIX, Abt. IIb, p. 800.

Calciumoxyd und Calciumkarbid, deren Entfernung sich am einfachsten dadurch erreichen läßt, daß man das Metall im luftleeren Raum destilliert. Sehr geeignet erwies sich zu diesem Behufe der Apparat, den Guntz¹ für die Reindarstellung von Barium und Strontium aus den entsprechenden Oxyden verwendet hat. Nur ersetzten wir mit Vorteil die von Guntz angewendeten Kautschukstopfen durch Glaskappen, die auf das mit Nickelblech ausgefüllte Rohr aus Berliner Porzellan gasdicht aufgeschliffen waren. Als Dichtungsmaterial für die Schliffe, die während des Erhitzens gekühlt worden sind, hat sich auch im höchsten Vakuum das sogenannte »Ramsay-Fett« bestens bewährt. Das in ein Drittel des Porzellanrohres hineinragende, mit Wasser gekühlte, einseitig zugeschmolzene Stahlrohr war in die Glaskappe gasdicht eingekittet. Weitere Einzelheiten sind der Arbeit von Guntz zu entnehmen.

Die Destillation des Calciummetalls im luftleeren Raum beginnt bei ungefähr 800° C. Es ist aber durchaus nicht gleichgültig, wie man arbeitet. Nebst der Höhe der Temperatur, der Raschheit des Anheizens und der Entfernung des gekühlten Stahlrohrendes vom Eisenzyylinder hängt die Form der Abscheidung des destillierten Metalls von der Temperatur der Ofenzone ab, in die das Stahlrohr hineinragt. Man hat es in der Hand, das Calcium in völlig kompakten, fast strukturlosen Ablagerungen durch alle Zwischenstufen hindurch bis zur strahlig um das Kühlrohr angeordneten Maße zu erhalten, die in der Reibschale schon bei leisem Druck, ja fast von selbst, in äußerst feine, kurze Splitter zerfällt oder unter Umständen, wenn die Splitter länger sind, beim schwachen Reiben ein Gemenge von verfilzten Nadeln liefert.

Genauere Vorschriften, wie man zu dieser oder jener Abscheidungsform des Calciums gelangt, kann man allerdings nicht geben, aber die jeweils günstigsten Bedingungen lassen sich unschwer durch den Versuch ermitteln. Als allgemeine Richtschnur möge dienen, daß sich das Metall bei raschem Anheizen auf 950 bis 1000° C. kompakt, bei sehr langsamem Anheizen auf ungefähr 850° C. aber in leicht zerreiblicher Form

¹ Compt. rend., 151, p. 886.

abscheidet. Die Entfernung des 4 *cm* weit in den Ofen hineinragenden Kühlrohres vom Eisenzylinder, der das zu destillierende Metall enthielt, betrug bei unseren Versuchen 5 *cm*. Das Ablösen des destillierten Metalls vom Stahlrohr mittels einer passenden Zange geschieht am besten in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre, weil an der Luft sehr leicht Selbstentzündung eintritt. Je unreiner das Metall und je feiner seine Verteilung, desto größer ist diese Gefahr. Besonders ungünstig scheint selbst ein geringer Karbidgehalt zu wirken. Man wird daher in den Zwischendestillationen trachten, das Calcium in eine möglichst kompakte Form zu bringen. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Destillation ist das Metall vollständig rein.

Reines Calcium erhält man übrigens auch, wenn man ein inniges Gemenge von Calciumoxyd und Aluminiumgries im Vakuum destilliert; allerdings ist nach unseren Erfahrungen die Ausbeute gering.

2. Verhalten des Calciums gegen Stickstoff.

Moissan¹ hat das Calciumnitrid, dessen Bildung beim Erwärmen des Calciumamalgams in einer Stickstoffatmosphäre schon früher von Maquenne² beobachtet worden war, derart dargestellt, daß er bei hoher Temperatur, etwa 1200° C., über das in einem Nickelrohr befindliche krystallisierte Calcium³ einen Strom von trockenem Stickstoff leitete. Die zusammengefrittete Masse hatte eine kastanienbraune Farbe; unter dem Mikroskop bemerkte man darin kleine, durchscheinende, hellbraune Krystalle. Die Analyse der Masse ergab fast stets die Anwesenheit von metallischem Calcium, die sich bei der Zersetzung des Nitrids mit Wasser an der Abscheidung von Wasserstoff erkennen läßt. Der Stickstoffgehalt des Nitrids wurde aus der beobachteten Gewichtszunahme berechnet. Feré⁴ gebraucht als Ausgangsmaterial, wie Maquenne, das Amalgam; Analysenzahlen führt er nicht an.

¹ Compt. rend., 127, p. 497.

² Ebendort, 114, p. 25 und 121, p. 1147.

³ Ebendort, 126, p. 1753.

⁴ Ann. Chim. Phys., 1899 (18), 289.

Wir bedienten uns zur Bereitung des Nitrids stets des metallischen Calciums, und zwar benutzten wir anfangs in Ermanglung eines besseren Materials das käufliche Metall, das wir auf der Drehbank zu feinen Spänen drehten. Auf diese Art gelangten wir aber bestenfalls nur zu einem Produkt, dessen Stickstoffgehalt 18⁰/₁₀₀ betrug, was einem Gehalt von 95·3⁰/₁₀₀ Ca₃N₂ entspricht. Es lieferte beim Behandeln mit Wasser außer Ammoniak noch Wasserstoff und Azetylen und hinterließ einen durch Kohlenstoff dunkelgefärbten Rückstand von Calciumhydroxyd. Am besten wird so gearbeitet, daß man das möglichst fein verteilte Material langsam auf 900° C. erhitzt und die Temperatur bis zum Aufhören jeglicher Reaktion auf dieser Höhe erhält. In der Regel ist die Absorption nach 2 bis 3 Stunden beendet. Je nach der Höhe der erreichten Temperatur und nach der Menge des nicht in Nitrid übergeführten Metalls zeigt das Endprodukt, wie schon Moissan wahrnahm,¹ eine rostbraune bis schwarze Farbe.

Weil es uns aus später zu erörternden Gründen auf die Erzeugung eines möglichst reinen Nitrids ankam und weil die in der Literatur angeführten Analysendaten nicht ganz einwandfrei sind, setzten wir unsere Versuche mit dem von uns selbst durch Destillation gereinigten Calcium fort, und zwar wählten wir, wegen ihrer größeren Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und oxydierende Einflüsse, anfangs die kompakte Form des Metalls. Ein Drehen in Späne erwies sich als nicht ausführbar; der Versuch, dem Mangel an feiner Verteilung durch die Anwendung höherer Temperaturen zu begegnen, hatte, wie jetzt schon bemerkt sei, keinen Erfolg. Bei 590 bis 600° C. beginnt die Absorption unter oberflächlicher Bildung von Nitrid, das die etwas größeren Stücke als schützende Hülle umgibt. Selbst nach vielstündigem Erhitzen war keine vollständige Umwandlung des Metalls zu erreichen. Erhöht man die Temperatur nach den Angaben Moissans auf 1200° C., so bildet das Nickel des Schiffchens, sei es mit dem noch nicht in Nitrid übergeführten, sei es mit dem durch Dissoziation des Nitrids entstehenden Calcium stickstoffhaltige Nickel-

¹ Ann. Chim. Phys., 1899 (18), 289.

Calcium-Legierungen, wobei das Schiffchen stets teilweise zerstört wird. Man erhält in Übereinstimmung mit den Angaben Moissans¹ ein fast schwarzes, undurchsichtiges Produkt, dessen Oberfläche mit oft ziemlich langen, feinen, braungelb durchscheinenden Nadeln von Calciumnitrid bedeckt ist. Beim Zersetzen mit Wasser hinterbleibt ein nickelhaltiger, grauschwarzer Rückstand. Diese Mißerfolge lehrten uns, daß man zum reinen Nitrid nicht mit Hilfe sehr hoher Temperaturen gelangt, sondern daß man trachten muß, ein möglichst fein verteiltes Calcium zu gewinnen. Die Bedingungen, unter denen dies erreicht werden kann, haben wir bereits angedeutet. Die weiteren Versuche sind daher mit einem in der Reibschale verriebenen, kleinfaserigen Metall ausgeführt worden. Sämtliche Manipulationen mit diesem Material haben wir, wenn irgend möglich, in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure vorgenommen. Außerdem bedienten wir uns des für solche Zwecke konstruierten Reaktionsrohres, das den quantitativen Verlauf derartiger Prozesse durch direkte Wägung zu verfolgen gestattet.² Beim Arbeiten mit fein verteiltem Calciummetall konnten wir schon bei etwa 410° C. den Beginn der Stickstoffaufnahme feststellen. Durch langsame Steigerung der Temperatur vermag man den Prozeß so zu führen, daß er sich lebhaft gestaltet, ohne stürmisch zu werden. Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen auf ungefähr 500° C. war die Reaktion beendet.

Wir erhielten:

	I	II
Gewicht des Calciums	1·0547 g	1·3415 g
Zunahme im Stickstoffstrom .	0·2403	0·2069

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

			Theorie für Ca ₃ N ₂
Ca	81·46 % ₀	81·38 % ₀	81·11 % ₀
N	18·54	18·62	18·89
	100·00% ₀	100·00% ₀	100·00% ₀

Die Analyse von I ergab 18·34 %₀ N.

¹ Compt. rend., 127, p. 497.

² Diese Sitzungsberichte, Bd. CXIX, Abt. IIb, Juli 1910, p. 802.

Das so gewonnene Nitrid hat die Form der verwendeten Calciumsplitter; sie sind etwas zusammengesintert, von dunkelbrauner Farbe, nach dem Pulvern kastanienbraun. Das Nickelschiffchen ist nicht im geringsten angegriffen, sein Gewicht ändert sich auch nach mehreren Versuchen nicht wesentlich. Wenn der theoretische Gehalt von 18·89% Stickstoff nicht völlig erreicht wurde, so rührt dies von dem Umstand her, daß wir eine äußerst reaktionsfähige Form des Metalls verarbeitet haben, bei der sich eine geringe Veränderung während des Operierens nicht ausschließen läßt. Jedenfalls ist das nach unserem Verfahren bereitete Calciumnitrid das reinste bisher untersuchte Präparat dieser Art gewesen, das unbedenklich als Ausgangspunkt für weitere Studien dienen konnte.

3. Verhalten des Calciumnitrids gegen Wasserstoff.

Beim Erhitzen von grob gepulvertem Calciumnitrid im Wasserstoffstrom tritt bei etwa 550° C. unter Erglühen lebhaftere Absorption ein; gleichzeitig entsteht aus dem braunen Nitrid ein in der Hitze orangegelb gefärbter Körper, der beim Abkühlen eine schmutzig-hellgelbe oder hellgraue Farbe annimmt. Erwärmt man ihn, so kehrt die Orangegelbfärbung wieder zurück. Über diese Beobachtung haben wir schon seinerzeit berichtet; unsere späteren Versuche mit dem inzwischen dargestellten reinen Nitrid führten zu dem gleichen Ergebnis. Zur Feststellung der Zusammensetzung des neugebildeten Körpers bedienten wir uns wieder des Wägerohres und überprüften die gefundene Gewichtszunahme soweit als möglich durch die Analyse.

Die Wägungen ergaben:

	I	II	
Gewicht des Calciums	1·2612 g	1·4268 g	
Zunahme im Stickstoffstrom . . .	0·2863	0·3187	
Gewicht des Calciumnitrids . . .	1·5475 g	1·7455 g	
darin Stickstoff, berechnet		18·50 % ₀	18·26 % ₀
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0351 g	0·0394 g	
Gewicht des Endproduktes	1·5826 g	1·7849 g	

Daraus berechnen sich, den Stickstoffgehalt des Nitrids als Maßstab für die Menge des reinen metallischen, nicht oxydierten Calciums genommen, in 100 Teilen:

	I	II	Theorie für $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$
Ca	79·27 $\frac{0}{10}$	79·26 $\frac{0}{10}$	78·96 $\frac{0}{10}$
N	18·46	18·46	18·40
H	2·27	2·28	2·64
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100·00 $\frac{0}{10}$	100·00 $\frac{0}{10}$	100·00 $\frac{0}{10}$
N : H	1 : 1·72	1 : 1·73	1 : 2·00

Die Analyse von II ergab in 100 Teilen:

Ca	78·41 $\frac{0}{10}$
N	17·86
H	2·22
Rest (O)	1·51
	<hr/>
	100·00 $\frac{0}{10}$

Unter Berücksichtigung des an Sauerstoff gebundenen Calciums berechnet sich daraus als Zusammensetzung der neuen Substanz in guter Übereinstimmung mit den übrigen Befunden:

Ca	78·79 $\frac{0}{10}$
N	18·87
H	2·34
	<hr/>
	100·00 $\frac{0}{10}$

Die Verbindung $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$ stellt eine gelblich gefärbte Substanz dar, die mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Ammoniak lebhaft reagiert. Sie ist spröde, läßt sich leicht pulvern und nimmt beim Erhitzen eine dunkelgelbe bis braune Farbe an. Man kann sie in trockener Luft hohen Temperaturen aussetzen, ohne daß sie verbrennt; es ist lediglich eine langsame Oxydation wahrzunehmen. Beim Überleiten von Wasserstoff in der Hitze wird der Stickstoff nach und nach durch Wasserstoff ersetzt, gleichzeitig erleidet die Lichtempfindlichkeit eine bedeutende Einbuße. Ammoniakbildung tritt dabei aber nur in sehr geringem Grade ein.

Der Beginn der Absorption des Wasserstoffes durch das Nitrid liegt schon bei 230 bis 240° C.; wir erhitzen nach Ablauf der Hauptreaktion noch mehrere Stunden lang bis auf

ungefähr 500° C. Man vermeidet bei dieser Arbeitsweise den Eintritt einer stürmischen Reaktion und der damit zusammenhängenden Temperatursteigerung, die, wie uns Versuche zeigten, zur Abspaltung von Wasserstoff und Stickstoff führt. Bei längerem Erhitzen einer bei 500° C. gewonnenen Substanz auf 630 bis 660° C. trat eine Gewichtsabnahme von 0·5 % ein. Wenn man anderseits die Temperatur zu niedrig hält, so ist die Wasserstoffzunahme weit geringer. Wir erhielten z. B. nach sechsständigem Erhitzen eines Nitrides im Wasserstoffstrom bei 320 bis 330° C. eine Substanz, deren Wasserstoffgehalt 1·4 % betrug. Dieser Körper hat ebenfalls eine einheitlich hellgelbe Farbe, so daß man nicht das Vorhandensein eines Gemenges, sei es von Nitrid mit $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$, sei es von Nitrid mit CaNH und CaH_2 annehmen kann. Vielleicht liegt ein labiles Zwischenprodukt vor, das seiner Zusammensetzung nach der Formel $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_2$ entspricht.

Alle diese Körper sind lichtempfindlich, wenn auch lange nicht in so hohem Grade wie das Imid. Zerstreutes Tageslicht verwandelt sie nach und nach, Sonnenlicht viel rascher ohne Gewichtsveränderung in dunkelgrünlich graue Substanzen, die beim Erwärmen wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen. Das Verhalten der verschiedenen Reaktionsstufen deutet darauf hin, daß die Verbindung $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$ an sich überhaupt nicht lichtempfindlich ist. Bei ihrer Herstellung wird aber stets etwas Stickstoff abgespalten, der sich dann sofort unter Bildung des lichtempfindlichen Imids anlagert. Diese Vermutung steht im Einklang mit den beim Lithium gemachten Beobachtungen.¹

4. Verhalten des Calciums gegen Wasserstoff.

Wasserstoff reagiert mit Calciummetall in der Hitze unter Bildung von Calciumhydrid, das zuerst von Winkler² beschrieben worden ist. Gautier³ stellte das Hydrid aus einer Calcium-Cadmiumlegierung dar. Moissan⁴ gewann es als erster in reinem Zustande durch Überleiten von Wasserstoff

¹ Diese Sitzungsberichte, Bd. CXIX, Abt. II b, p. 810.

² Ber. 24, p. 1966.

³ Compt. rend., 134, p. 1110.

⁴ Ebendort, 127, p. 29.

über kristallisiertes Calcium bei schwacher Rotglut als weiße geschmolzene Masse von kristallinischem Bruch, die unter dem Mikroskop dünne, durchsichtige, zum Teil mit Krystallen bedeckte Blättchen zeigt. Nach Lengyel¹ nimmt metallisches Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Wasserstoff auf, während es nach Moissans² und unseren eigenen Beobachtungen mit Wasserstoff unter diesen Bedingungen nicht reagiert.

Die Darstellung des Calciumhydrids durch die unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente bot keine Schwierigkeiten. Die Affinität des Wasserstoffes zu Calcium ist so groß, daß das Metall im Augenblick des Erreichens einer genügend hohen Temperatur, der dunklen Rotglut, äußerst rasch zu Hydrid verbrennt. Es empfiehlt sich, mit geringen Substanzmengen, höchstens 1 g Calcium und bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten. In der Nähe von 300° C. beginnt schon die Absorption, die Reaktion wird zusehends lebhafter und schließlich stürmisch; es ist hier nicht wie bei der Darstellung von Nitrid nötig, besonders fein verteiltes Metall anzuwenden. Wir hielten den Ofen nach der Reaktion noch eine Stunde lang auf 500° C. und ließen erst nach dem Aufhören jeglicher Absorption abkühlen.

Das Hydrid stellt eine grauweiße, gesinterte Masse dar. Die beobachtete Gewichtszunahme war:

Gewicht des Calciums	1·5797 g
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0746

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

		Theorie für CaH ₂
Ca	95·49 0/10	95·21 0/10
H	4·51	4·79
	100·00 0/10	100·00 0/10

Die Analyse ergab 4·45 0/10 H.

¹ Chem. Centr. Blatt, 1898, II, p. 262.

² Compt. rend., 127, p. 30.

5. Verhalten des Calciumhydrids gegen Stickstoff.

Nach Moissan¹ wirkt Stickstoff auf Calciumhydrid bei dunkler Rotglut nicht ein. Kaiser² will einen permanenten Strom von Ammoniak erzeugen, indem er über das Nitrid Wasserstoff leitet, das entstehende Hydrid wieder mit Stickstoff behandelt, wobei es in Nitrid übergeht usw. Erdmann und van der Smissen³ konnten aber im Temperaturintervall von 500—800° C. überhaupt kein nachweisbares Auftreten von Ammoniak beobachten.

Wir machten beim Überleiten von Stickstoff über Calciumhydrid folgende Beobachtungen: Eine Überführung des Hydrids in Nitrid gelingt erst bei Temperaturen über 1000° C. und selbst da nicht vollständig, denn wir konnten bei der Zersetzung des entstehenden schwarzen Nitrids mit Wasser stets Wasserstoffabspaltung feststellen. Arbeitet man bei tieferen Temperaturen und bemißt man die Dauer der Einwirkung derart, daß keine Reaktion mehr wahrzunehmen ist, so erhält man Substanzen verschiedenster Zusammensetzung. Aus ihrem Verhalten zum Licht kann gefolgert werden, daß der Stickstoff innerhalb gewisser Temperaturgrenzen als Imid gebunden wird. Bei ungefähr 700° C. ist die Reaktion, d. h. die Wasserstoffabspaltung, am lebhaftesten. Eine Bildung von Ammoniak, von Spuren abgesehen, konnte nicht beobachtet werden. Nachstehend seien die Ergebnisse unserer Versuche kurz angeführt:

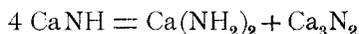
Temperatur	Farbe	Lichtempfindlichkeit	Zusammensetzung	
			N	H
500—560° C.	gelb	unbedeutend	6·85 %	4·03 %
640—700° C.	grünlichgelb	schwach	14·06	2·07
750—770° C.	hell grünlichgelb	sehr groß	15·31	1·07
800° C.	schmutziggelb	groß	15·78	1·03
900—1000° C.	braun, gesintert	nicht fest-	—	—
1200° C.	schwarz	zustellen	16·30	0·99

¹ Compt. rend., 127, p. 29.

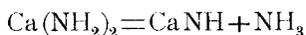
² D. R. P. 181.657 (1904).

³ Ann., 361, p. 32.

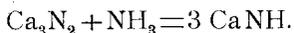
Aus dem Vorstehenden erhellt, daß der Stickstoff entgegen Moissans Beobachtung schon unterhalb der dunklen Rotglut mit dem Calciumhydrid reagiert. Die Reaktion führt bei 700 bis 800° C. hauptsächlich zur Imidbildung, wie aus der starken, übrigens im Laufe unserer Studien hier zum ersten Mal wahrgenommenen Lichtempfindlichkeit der erhaltenen Präparate geschlossen werden kann. Diese Lichtempfindlichkeit ist so groß, daß das Sonnenlicht die Oberfläche der Präparate innerhalb weniger Minuten dunkelbraun oder schwarz zu färben vermag. Offenbar findet, entsprechend der Gleichung



ein Zerfall in das ungefärbte Amid und das dunkelbraune Nitrid statt. Diese Annahme entspricht den beim Lithium gemachten Erfahrungen und trägt auch der Tatsache Rechnung, daß die verfärbte Substanz beim Erwärmen im luftleeren Raum wieder die ursprüngliche Farbe annimmt, denn das Calciumamid geht beim Erhitzen im luftleeren Raum unter Abgabe von Ammoniak in Imid über:



Das gebildete Ammoniak wird vom Calciumnitrid dem zweiten Zerfallsprodukt des Imids am Licht, unter Rückbildung des Imids sofort wieder absorbiert



Um die Richtigkeit unserer Anschauung darzutun, galt es, das bis nun nicht beschriebene Calciumimid noch auf andere Art in möglichster Reinheit darzustellen. Dies gelang uns durch Überleiten eines Gemenges gleicher Raumteile von Stickstoff und Wasserstoff über Calciumhydrid bei 730 bis 750° C. und noch besser, durch Überleiten dieses Gasmisches über Calciumnitrid bei derselben Temperatur. Im ersten Fall erhielten wir nach 6 Stunden eine grauweiße, sehr lichtempfindliche Substanz mit einem Gehalt an Stickstoff von 17·96% und an mit Wasser abspaltbarem Wasserstoff von 1·29%. Nach 20 Stunden war der Stickstoffgehalt auf 19·89% gestiegen, die Menge des abspaltbaren Wasserstoffes auf 0·79% gefallen. Nimmt man

an, daß der gesamte Stickstoff als Imid zugegen ist, so würde dies einem Gehalt von ungefähr 82 % Calciumimid entsprechen. Im zweiten Fall gingen wir von einem fast reinen Calciumnitrid (Stickstoffgehalt 18·62 %) aus. Schon unter 300° C. tritt Absorption ein, die, wenn man die Temperatur nur langsam steigert, wie wir es getan haben, mehrere Stunden lang andauert. Das Nitrid entnimmt dem Gasgemenge zuerst den Wasserstoff, wobei sich $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$ bildet; aus diesem entsteht dann, aber erst von 500° C. an, vorwiegend das Imid. Nach 14stündigem Erhitzen auf 730 bis 770° C. erhielten wir einen gelblichweißen Körper von großer Lichtempfindlichkeit und folgender Zusammensetzung.

Ca	75·78 %	
N	21·70	
H usf.....	2·52	davon 0·52 % mit Wasser
	100·00 %	abspaltbar.

Ein anderer Versuch führte nach 19stündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur zu einem äußerst lichtempfindlichen Körper mit einem Gehalt von 21·29 % Stickstoff und nur 0·48 % abspaltbarem Wasserstoff. Dies würde einem Gemenge von rund 90 % Calciumimid mit etwa 10 % Calciumhydrid und -oxyd, also einem schon verhältnismäßig hochkonzentrierten Präparat entsprechen.

Was uns dagegen bisher nicht gelang, ist die Überführung des nach Moissan aus Calciumammonium bereiteten Calciumamids¹ in das Imid; aus diesem Amid entsteht beim Erhitzen im luftleeren Raum eine Verbindung, die noch eines besonderen Studiums bedarf.

II. Strontium.

1. Ausgangsmaterial.

Das reine metallische Strontium des Handels wird durch Elektrolyse gewonnen; es ist nicht völlig rein und außerordentlich kostspielig (E. Merck in Darmstadt berechnet

¹ Ann. Chim. Phys. (7) 18, p. 326.

z. B. 1 g mit 33 Mk.). Wir mußten uns daher das Metall selbst bereiten. Die älteren Verfahren erwiesen sich für diesen Zweck als so gut wie unbrauchbar; dagegen gestattet die elegante Destillationsmethode von Guntz, die sich schon beim Calcium glänzend bewährt hat, auch die Herstellung beliebiger Mengen von reinem Strontium ohne besondere Schwierigkeiten und Kosten. Wir arbeiteten mit der früher¹ beschriebenen Apparatur und hielten uns im allgemeinen genau an die Vorschriften von Guntz und Galliot.² Das Verfahren beruht auf der von J. W. Mallet³ beobachteten Eigenschaft des Aluminiums, das Strontiumoxyd in der Hitze zu Strontiummetall zu reduzieren. Mallet war jedoch nicht imstande, aus dem reduzierten Gemenge das Strontiummetall zu isolieren; Guntz und Galliot gelang dies durch Erhitzen eines molekularen Gemenges von Strontiumoxyd mit Aluminium auf 1000° C. im luftleeren Raum und Abscheidung des verdampfenden Metalls auf einem mit Wasser gekühlten, polierten Stahlrohr. Die Ausbeuten sind sehr gut; die Destillation verläuft rasch und glatt. Zur vollständigen Reinigung genügt eine Wiederholung der Destillation im luftleeren Raum. Größere Schwierigkeit bereitet es, den Prozeß so zu leiten, daß die Abscheidung des Metalls in einer Form vor sich geht, die ein leichtes Zerdrücken und Zerkleinern in der Reibschale gestattet. Weil das metallische Strontium weicher als das Calciummetall ist, so ließ sich eine so weitgehende Zerkleinerung, wie sie beim Calcium gelang, nicht bewirken. Es empfiehlt sich, die Destillation derart einzurichten, daß sich das Stahlrohr mit nicht mehr als einer 2 bis 3 mm dicken Schichte von Strontium bedeckt. Diese dünne Schichte zerfällt beim Drücken verhältnismäßig leicht in kleinere, aus verfilzten Krystallen bestehende Splitter. Was die Ausbeute betrifft, so lieferte beispielsweise ein Gemenge von 30 g Strontiumoxyd mit 5 bis 6 g Aluminiumgries nach

¹ p. 1686.

² Herr Prof. Guntz in Nancy hatte die Güte, uns nicht nur ein Muster des von ihm erzeugten reinen Strontiums zur Verfügung zu stellen, er erteilte uns auch schriftlich manchen wertvollen Rat; wir danken ihm an dieser Stelle bestens.

³ Bull. Soc. Chim. (2), Bd. 27, p. 168.

4stündigem Erhitzen auf 1000 bis 1050° C. 10 bis 16 g Strontiummetall, das aus einem oft 2 bis 3 *cm* langen, silberweißen, krystallinischen, strahligen Gefüge besteht, dessen einzelne Teile unter einander mehr oder weniger innig zusammenhängen und radial um das Ende des gekühlten Stahlrohres angeordnet sind. Die Dicke der Ablagerung nimmt mit der Entfernung vom Stahlrohrende rasch ab. Das Strontiummetall ist gegen Feuchtigkeit weit empfindlicher als das Calciummetall, wird an der Luft rasch matt, läuft dann gelblichbraun an und bedeckt sich schließlich mit einer weißen Oxydschichte. In feiner Verteilung ist es selbstentzündlich.

2. Verhalten des Strontiums gegen Stickstoff.

Beim Überleiten von Stickstoff über ein auf dunkle Rotglut erhitztes Strontiumamalgam erhielt Maquenne¹ ein dunkles Produkt, das angefeilt metallischen Glanz zeigte. Dieses Nitrid entwickelt, mit Wasser zersetzt, noch bedeutende Mengen von Wasserstoffgas, die offenbar von metallischem, nicht in Reaktion getretenem Strontium herrührten. Wir bedienten uns der bei der Darstellung des Calciumnitrids gemachten Erfahrungen und versuchten ein möglichst reines, vor allem metallfreies Nitrid durch die unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente zu erzielen. Die Eigenschaft des Strontiums, sich bei geeigneter Temperatur mit elementarem Stickstoff zu verbinden, wurde schon früher beobachtet, ohne daß man jedoch den Verlauf des Vorganges näher studiert hätte. Unsere eigenen Versuche zeigten bald, daß eine vollständige Umwandlung des Strontiums in Nitrid nur dann zu erreichen ist, wenn das Metall in kleineren Splintern vorliegt und die Temperatur im Anfang langsam erhöht wird. Diesen Wahrnehmungen entspricht folgende Arbeitsweise, die stets zu einem befriedigenden Ergebnis führt: 1 bis 2 g metallischen Strontiums in Form von teilweise verfilzten, miteinander lose zusammenhängenden Splintern werden in unser Reaktionswägerohr aus Porzellan gebracht und hierauf in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 380° C.

¹ Bull. Soc. Chim. (3), 7, p. 371.

erhitzt, bei welcher Temperatur bereits die Reaktion beginnt. Man steigert die Temperatur langsam auf 460°C ., die Reaktion wird jetzt schon bedeutend lebhafter, und geht dann nach dem Abflauen der Absorption, langsam bis auf ungefähr 750°C . Ist keine Absorption mehr zu bemerken, so läßt man erkalten und wägt. Wir haben zwar gefunden, daß meist schon ein mehrstündiges Erhitzen des Strontiums im Stickstoffstrom auf bloß 400 bis 500°C . zum Ziele führt, erwärmt man aber, um sicher zu gehen, zum Schlusse doch immer etwas stärker; zu vermeiden ist eine zu schnelle Steigerung der Temperatur, weil sonst das Schiffchen während der stürmischen Reaktion angegriffen wird oder eine sehr rasch entstehende dichte Kruste von Nitrid das darunter befindliche Metall der Einwirkung des Stickstoffs entzieht. Arbeitet man nach unserer Vorschrift, so erhält man ein Nitrid von reiner, mattschwarzer Farbe, das weder geschmolzen noch gesintert ist, und die Gestalt und Struktur der Metallsplitter zeigt, aus denen es gewonnen wurde. Das Nickelschiffchen wird nicht im geringsten angegriffen; es bleibt vollkommen blank. Sein Gewicht erhöht sich jedoch, möglicherweise infolge der Aufnahme von Stickstoff, von Versuch zu Versuch um ein geringes.

Den Stickstoffgehalt des Nitrids haben wir sowohl aus der Gewichtszunahme berechnet, wie durch die Analyse unmittelbar bestimmt. Mit Wasser zersetzt, entwickelt sich immer auch etwas Wasserstoff, was beweist, daß das Nitrid trotz sorgfältigen Arbeitens noch Spuren von Metall enthalten hat.

Es gaben:

	I	II
Gewicht des Strontiums	2·1863 g	1·2916 g
Zunahme im Stickstoffstrom.	0·2283	0·1336

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

	Theorie für Sr_3N_2		
Sr	90·55 %	90·63 %	90·37 %
N	9·45	9·37	9·63
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100·000%	100·000%	100·000%

Die Analyse von I gab $9\cdot18\%$ N und $0\cdot06\%$ H entsprechend $2\cdot61\%$ freien Metalls. Die Abweichung des durch

Wägung ermittelten Stickstoffgehaltes von der durch die Analyse gefundenen Zahl ist auf die große Hygroskopizität der Substanz zurückzuführen. Sowohl beim Herausnehmen des Nitrids wie auch beim raschen Zerstoßen in der Reibschale treten Verluste an Stickstoff in Form von Ammoniak ein.

3. Verhalten des Strontiumnitrids gegen Wasserstoff.

Strontiumnitrid vermag in der Hitze so wie die entsprechende Calciumverbindung Wasserstoff chemisch zu binden. Die Absorption beginnt bei 270 bis 280° C. und gestaltet sich bei etwa 450° C. lebhaft. Wir gingen bei unseren Versuchen vom Metall aus und stellten im Reaktionswägerohr zuerst das Nitrid dar, indem wir langsam auf 600 bis 700° C. erhitzten und diese Temperatur beibehielten bis die Absorption aufhörte, was bei 1 bis 2 g Substanz nach etwa 3 Stunden der Fall war. Die Beendigung des Prozesses und die Zusammensetzung des gebildeten Nitrids wurde mit Hilfe der Gewichtszunahme kontrolliert und dann in das Reaktionsrohr bei geeigneter Temperatur Wasserstoff bis zum Aufhören der Absorption eingeleitet. Zum Schlusse bestimmten wir neuerdings die eingetretene Gewichtsveränderung.

Wir erhielten:

	I	II
Gewicht des Strontiums	1·6363 g	1·3190 g
Zunahme im Stickstoffstrom . . .	0·1665	0·1332
Gewicht des Strontiumnitrids . .	1·8028 g	1·4522 g
darin Stickstoff berechnet.	9·24 %	9·17 %
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0240	0·0188
Gewicht des Endproduktes	1·8268 g	1·4710 g

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

		Theorie für Sr ₃ N ₂ H ₄	
Sr (+SrO)	89·57 %	89·66 %	89·13 %
N	9·11	9·06	9·50
H	1·32	1·28	1·37
	100·000 %	100·000 %	100·00 %
N : H	1 : 2·02	1 : 1·98	1 : 2·00

Die Analyse ergab:

Sr.....	88·59 0/10	88·69 0/10
N	8·52	8·43
H	1·16	1·23
Rest (O usf.)....	1·73	1·65
	<hr/>	<hr/>
	100·000/10	100·000/10
N : H	1 : 1·90	1 : 2·03

Die übrigens für derartige Substanzen keineswegs unzulässig großen Abweichungen von der Theorie erklären sich aus der Schwierigkeit des Arbeitens mit dem leicht veränderlichen Metall und mit der daraus hergestellten äußerst hygroskopischen Verbindung. So war es z. B. unbedingt notwendig, das Strontiummetall in Form kleinerer Stückchen zu verwenden (p. 1698), die wir uns möglichst rasch und in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure zurichteten; trotzdem konnten wir es nicht verhindern, daß das Metall anlief, d. h. etwas Feuchtigkeit aufnahm. Auch für die Analyse mußten die einzelnen Präparate in eine vorgewärmte Porzellanreischale gebracht und dort im Kohlensäurestrom gepulvert werden, was wieder nicht ohne Verluste abging. Das Ausmaß dieser Verluste erkennt man beim Vergleich der durch Gewichtszunahme ermittelten mit den durch die Analyse gefundenen Werten. Begreiflicherweise interessiert uns vor allem das Verhältnis zwischen Stickstoff und Wasserstoff. Die gefundenen Zahlen deuten mit aller Bestimmtheit auf die Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{H}_4$. Die erhaltenen hellgrau gefärbten, fast weißen Substanzen, die manchmal einen schwach gelben Stich zeigten, färben sich im Licht taubengrau, eine Erscheinung, die sehr wahrscheinlich die Folge sekundärer Prozesse ist. Durch die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Nitrid wird etwas Stickstoff frei, der sich an das Hydrid oder die Verbindung $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{H}_4$ unter Bildung von Imid anlagert. Das Imid ist wohl auch hier der eigentliche Träger der Lichtempfindlichkeit. In der Hitze verhält sich der neue Körper ähnlich wie die entsprechende Calciumverbindung. Die hellgraue Farbe geht in gelb bis gelbbraun über, um beim Abkühlen langsam zu verblassen und dann schließlich den ursprünglichen Ton wieder anzunehmen.

4. Verhalten des Strontiums gegen Wasserstoff.

Die Bildung einer Wasserstoffverbindung des Strontiums wurde zuerst von Cl. Winkler¹ beobachtet. Gautier² bemerkte, daß beim Überleiten von Wasserstoff über eine Strontiumcadmiumlegierung die Absorption bei 340° C. beginnt und bei 360° C. lebhafter wird. Guntz und Röderer³ stellten das Hydrid durch Erhitzen eines achtprozentigen Strontiumamalgams im Wasserstoffstrom dar. Glascock⁴ erwähnt die Eigenschaft des Strontiummetalls, sich mit Wasserstoff direkt zu verbinden, ohne darüber nähere Mitteilungen zu machen.

Wir erzeugten das Strontiumhydrid durch Überleiten von Wasserstoff über reines Strontiummetall und machten dabei folgende Wahrnehmungen: Bei ungefähr 215° C. beginnt bereits deutliche Absorption, die sich bei 260° C. äußerst lebhaft gestaltet. Nach beendeter Absorption erhält man einen weißen, festen Körper, der bei 650° C. noch nicht schmilzt, das Strontiumhydrid. Es ist sehr hygroskopisch, mit Wasser zersetzt es sich unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Wasserstoff und Strontiumhydroxyd. Gautier hat das Hydrid näher studiert und gefunden, daß es die Eigenschaft besitzt, unter Umständen einen Überschuß von Wasserstoff aufnehmen zu können, der niemals einer chemischen Formel entspricht und im Vakuum entweicht. Unsere eigenen Versuche bestätigen diese Beobachtung nicht, vielleicht deshalb, weil wir im Gegensatz zu Gautier mit reinem Strontium und nicht mit einer Strontiumcadmiumlegierung gearbeitet haben.

Wir erhielten:

Gewicht des Strontiums	2·8690 g
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0645

¹ Ber. 24, p. 1966.

² Compt. rend., 134, p. 100 und 1108.

³ Bull. Soc. Chim., 35, p. 507 und Compt. rend. 133, p. 1209.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc., 32, p. 1222—30.

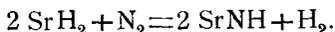
Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

		Theorie für SrH_2
Sr.....	97·80 %	97·75 %
H.....	2·20	2·25
	100·000%	100·000%

Die Analyse ergab 1·94 % H.

5. Verhalten des Strontiumhydrids gegen Stickstoff.

Das Verhalten des erhitzten Strontiumhydrids im Stickstoffstrom ähnelt dem des Calciumhydrids. Bei ungefähr 500° C. wirkt der Stickstoff nur langsam ein und bei 540° C. beginnt sich eine deutliche Abspaltung von Wasserstoff bemerkbar zu machen, die bei 850° C. am lebhaftesten wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



Man erhält schließlich eine etwas gesinterte, orangegelb gefärbte Substanz von bedeutender Lichtempfindlichkeit. Die gelbe Farbe geht nach kurzer Bestrahlung im Sonnenlicht in grünlichschwarz bis schwarz über. Die Analyse ergab einen Gehalt von 9·54 % Stickstoff und 0·69 % durch Wasser abspaltbaren Wasserstoff, woraus erhellt, daß noch immer ansehnliche Mengen des Hydrids oder einer anderen Wasserstoff abspaltenden Strontiumverbindung, etwa $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{H}_4$, vorhanden sein müssen. Es ist uns auch durch viele Stunden dauerndes Erhitzen nicht gelungen, reines Imid zu erhalten. Steigert man die Temperatur, so verläuft der Prozeß unter langsamer und teilweiser Umwandlung in Nitrid, wobei Abspaltung von Wasserstoff eintritt und Zwischenprodukte von verschieden abgestufter Färbung entstehen. Beispielsweise geben 1·5 g Strontiumhydrid, im Stickstoffstrom 3 Stunden lang auf ungefähr 1000° C. erhitzt, ein gelbbraunes, ebenfalls lichtempfindliches Produkt, das sich bald schwarz verfärbt. Die Substanz enthielt 9·45 % Stickstoff und noch immer 0·52 % abspaltbaren Wasserstoff. Wir haben nicht versäumt, die beim Überleiten des Stickstoffes über das Hydrid aus dem Rohr austretenden Gase auf ihren etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen, jedoch immer mit negativem Erfolg.

Nach weiterem, mehrere Stunden währendem Erhitzen auf 1100°C . scheint die Hauptmenge des Hydrids in Nitrid umgewandelt zu sein. Die Substanz erweist sich dann als völlig geschmolzen und zeigt oberflächlich blaue Anlauffarben. Das Nickelschiffchen ist an mehreren Stellen durchlöchert und ebenso wie das Schutzrohr aus Nickel mit der nickelhaltigen Schmelze überzogen. Eine Analyse dieses unreinen Materials wurde nicht durchgeführt.

Mit Rücksicht auf die beim Calcium gesammelten Erfahrungen versuchten wir auch hier durch Überleiten eines Gemenges von gleichen Teilen Stickstoff und Wasserstoff über metallisches Strontium, oder auch Strontiumhydrid oder Strontiumnitrid, bei entsprechenden Temperaturen zu Körpern von hohem Stickstoffgehalt und von großer Lichtempfindlichkeit zu gelangen, die auf weitgehende Imidbildung schließen lassen würden. Dies gelang, wenn auch nicht völlig.

Strontiumnitrid lieferte, so behandelt, bei 720 bis 800°C . nach 9 Stunden unter beträchtlicher Gewichtszunahme ($14\cdot63\%$) eine hellgraue, nicht geschmolzene Masse, die sich am Licht schwarz färbte. Die Analyse der gepulverten Substanz ergab, trotz der beim Manipulieren unvermeidlichen starken Verluste an Stickstoff, einen Gehalt von $11\cdot86\%$ Stickstoff und $0\cdot66\%$ durch Wasser abspaltbaren Wasserstoff.

Ähnlich verlief ein Versuch mit Strontiummetall. Die Gewichtszunahmen betragen hier

nach 5 Stunden bei	320 bis 585°C .	$12\cdot70\%$
» weiteren 3 Stunden bei	530 » 600°C .	$12\cdot94\%$
» » 3 » »	600 » 720°C .	$13\cdot86\%$
» » 4 » »	720 » 900°C .	$14\cdot54\%$

Das letzte Reaktionsprodukt war dunkelgelbbraun gefärbt und oberflächlich infolge Sinterung teilweise glasig. Nach dem Pulvern ist die Farbe gelb mit grünlichem Stich. Die Masse ist stark lichtempfindlich, das verfärbte Produkt grünlichschwarz. Die Analyse ergab die Gegenwart von $11\cdot46\%$ Stickstoff und $0\cdot22\%$ durch Wasser abspaltbaren Wasserstoff.

Ein andermal beobachteten wir beim Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über metallisches Strontium folgende Zunahmen:

nach 15 Stunden	450 bis 520° C.	12·10 %
weiteren 15 Stunden	600 » 740° C.	15·32 %

Das Endprodukt war rein gelb gefärbt und sehr lichtempfindlich. An der Sonne wurde es schwarz. Der Gehalt an Stickstoff betrug 11·53 %, der an mit Wasser abspaltbaren Wasserstoff 0·21 %. Es wäre uns vielleicht gelungen, annähernd reines Imid durch tagelanges Überleiten des Gasgemenges über das Metall herzustellen, weil dieses aber immerhin Spuren von Sauerstoff enthält, war ein solches Verfahren von vornherein aussichtslos. Wir begnügten uns daher mit dem Nachweis der Existenz des Imids.

Die Bildung von Ammoniak konnte bei diesen Versuchen in keinem Stadium wahrgenommen werden.

III. Barium.

1. Ausgangsmaterial.

Wir stellten das metallische Barium nach dem beim Calcium und Strontium benutzten Verfahren von Guntz¹ durch Reduktion von chemisch reinem Bariumoxyd mittels Aluminiumgries und Abdestillieren des frei werdenden Metalles dar. Zur Reinigung erwies sich eine zwei- bis dreimalige Destillation als unerlässlich. Um das Barium in einer Form zu erhalten, die eine möglichst weitgehende Zerkleinerung gestattet, wurden die beim Strontium beschriebenen Kunstgriffe angewendet. Der an der Spitze des gekühlten Stahlrohres abgeschiedene Anteil ist fast immer kompakt und schön krystallinisch. Das für unsere Zwecke geeignetere Metall sammelt sich an der Zylinderfläche des Stahlrohres an. Beim Verreiben darf man aber nur leicht aufdrücken, weil sonst infolge der ziemlich großen Weichheit des Materials die einzelnen Metallsplitter wieder zu Klumpen zusammengedrückt werden. Wir verarbeiteten in einer Operation 40 bis 50 g eines nach dem Molekularverhältnis zusammengesetzten

¹ Ann. Chim. Phys. 1907, p. 445.

Gemenges, woraus sich nach dreistündigem Erhitzen auf 1000 bis 1050° C. ungefähr 11 g Metall abschieden. Beim Destillieren des Bariums behufs Reinigung empfiehlt sich rasches Erhitzen auf 1100° C. Bei dieser Art des Arbeitens gelingt es leicht, das Barium in schönen krystallinischen Abscheidungen zu erhalten, deren Farbe im Vergleich zu der des Calciums und Strontiums mehr bleigrau ist. Das Barium hat keine Neigung, gelbbraun anzulaufen, wie die beiden eben erwähnten Metalle. Gegen feuchte Luft ist es außerordentlich empfindlich, so daß der quantitative Verfolg irgendeines Prozesses nicht geringe Schwierigkeiten bereitet. Am besten führt man, weil das Barium bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure nicht reagiert, wie beim Strontium, auch hier alle Operationen soweit als möglich in einer Atmosphäre von mit Phosphorsäureanhydrid getrockneter Kohlensäure aus. Barium ist in feiner Verteilung selbstentzündlich.

2. Verhalten des Bariums gegen Stickstoff.

Wenn man über reines Bariummetall verfügt, was bei Anwendung der Methode von Guntz keine Schwierigkeiten bietet, so ist es am einfachsten, das Nitrid durch unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente herzustellen. Man darf nur keine zu großen Stücke verwenden, weil sich sonst die Umwandlung in Nitrid hauptsächlich oberflächlich vollzieht. Eine ausgesprochen feine Verteilung, wie sie das Calcium erheischt, erübrigt aber beim Baryum wegen seiner größeren Affinität zu Stickstoff. Der Beginn der Absorption liegt bei ungefähr 260° C.; sie erstreckt sich vorerst meist nur auf die Oberfläche der Stücke. Gewöhnlich tritt bei 560° C. noch eine zweite Absorption ein; damit ist dann die Umwandlung in Nitrid beendet. Wir erhitzen zum Schlusse eine halbe Stunde lang auf 600° C., ließen erkalten und wogen im Reaktionsrohr.

Der Verlauf der Reaktion erhellt aus folgenden Zahlen:

	I	II
Gewicht des Bariums	1·5008 g	3·0610 g
Zunahme im Stickstoffstrom . . .	0·1002	0·2158

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

			Theorie für Ba_3N_2
Ba	93·74 % ₀	93·41 % ₀	93·13 % ₀
N	6·26	6·59	6·87
	100·00% ₀	100·00% ₀	100·00% ₀

Die Analyse I ergab 6·18 %₀ N.¹

Die erhaltenen Zahlen stimmen recht gut mit der Berechnung überein; muß man doch auch, und zwar hier ganz besonders in Betracht ziehen, daß beim Manipulieren mit einem an und für sich äußerst heiklen Material, das durch die vorgenommene Zerkleinerung noch reaktionsfähiger geworden ist, der Einfluß der Luftfeuchtigkeit selbst bei größter Vorsicht nicht völlig ausgeschaltet werden kann. Weil wir bei verhältnismäßig niederen Temperaturen arbeiteten, wurde das Nickelschiffchen, worin sich das metallische Barium befand, nicht angegriffen. Das Nitrid war niemals geschmolzen; die Form der einzelnen Metallstücke blieb vollkommen erhalten. Seine Farbe ist ein mattes, tiefes Schwarz, das hie und da einen rötlichbraunen Stich aufweist, die des Pulvers rein schwarz.

3. Das Verhalten des Bariumnitrids gegen Wasserstoff.

Die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Bariumnitrid hat bisher nicht den Gegenstand von Beobachtungen gebildet; unsere Versuche ergaben, daß es in der Wärme so wie die Nitride des Calciums, Strontiums und Lithiums mit Wasserstoff reagiert, aber mit dem bemerkenswerten Unterschied, daß mit der Aufnahme des Wasserstoffes eine Abscheidung von Stickstoff Hand in Hand geht, und zwar auch dann, wenn während des Überleitens die Temperatur von 300° C., bei der die Reaktion überhaupt erst beginnt, nicht wesentlich überschritten wird. Mit dieser Tatsache hängt offenbar die Bildung nicht unbedeutender Mengen von Ammoniak zusammen, die wir hier im Gegensatz zu dem, was wir beim Calcium und Strontium gefunden haben, einwandfrei feststellen konnten. Das Nitrid verwandelt sich im Verlaufe des Prozesses in eine hellgelbe

¹ Aus der Wasserstoffabspaltung ergibt sich, daß noch 0·66 %₀ metallisches Barium zugegen waren.

Substanz von kaum nennenswerter Lichtempfindlichkeit; die Bildung von Ammoniak nimmt nach und nach ab. Leitet man jetzt bei 700 bis 750° C. Stickstoff über das Reaktionsprodukt, so wird dieses Gas unter Wasserstoffabspaltung aufgenommen und wenn man dann bei 300 bis 400° C. neuerlich Wasserstoff darüberleitet, wieder teilweise in Form von Ammoniak abgegeben; dieser Vorgang kann anscheinend beliebig oft wiederholt werden.

Die Analyse der bei diesen Vorgängen entstehenden Substanzen liefert keine Anhaltspunkte zur Beurteilung des Verlaufs der Reaktion der entstehenden Körper selbst. Aus den gefundenen Zahlen geht nur hervor, daß beim Überleiten von Wasserstoff der Wasserstoffgehalt der Masse ansteigt, und zwar proportional der Einwirkungsdauer und der Höhe der Temperatur. Das gleiche gilt für die Einwirkung des Stickstoffs usf. Beispielsweise erhielten wir aus einem reinen Bariumnitrid nach 20stündigem Überleiten von Wasserstoff bei 300 bis 400° C. eine gelblichweiße Substanz mit 5·07% Stickstoff und 1·01% mit Wasser abspaltbarem Wasserstoff. Erhitzt man von allem Anfang an höher, etwa bis zur Temperatur von 800° C., so genügen 3 Stunden, um einerseits den Stickstoffgehalt auf 4·38% herabzudrücken und andererseits den Wasserstoffgehalt auf 1·07% zu bringen. Die Überführung des Nitrids in das Hydrid gelingt auf diesem Wege nicht vollständig; hierzu bedarf es höherer Temperaturen, bei denen das Nickel- oder Eisenschiffchen bereits angegriffen wird. Beachtenswert ist, daß die Ammoniakbildung nur beim Überleiten des Wasserstoffs, nicht aber bei der Einwirkung des Stickstoffs beobachtet werden konnte.

4. Verhalten des Bariums gegen Wasserstoff.

Winkler¹ hat als erster eine aus Barium und Wasserstoff bestehende Verbindung hergestellt, wobei er sich eines durch Reduktion von Bariumoxyd mittels Magnesium entstandenen, mit Magnesiumoxyd verunreinigten Bariums bediente. Guntz²

¹ Ber. 24, p. 1966.

² Compt. rend., 132, p. 963.

und Gautier¹ ließen auf Legierungen, ersterer auf Bariumamalgam, letzterer auf eine Bariumcadmiumlegierung Wasserstoff in der Hitze einwirken. Während die Reaktion nach Guntz bei 1200° C. noch sehr unvollständig war, weshalb er auf 1400° C. erhitzte, beginnt nach Gautier die Absorption des Wasserstoffs schon bei 350° C. Auch reines metallisches Barium absorbiert nach Guntz beim Erwärmen Wasserstoff. Weil nähere Angaben über diese Vorgänge fehlen und wir uns zur Darstellung des Hydrids ausschließlich der direkten Methode bedienten, so seien hier unsere Beobachtungen kurz angeführt.

Wasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur auf metallisches Barium nicht ein. Beim Überleiten des Wasserstoffs über das möglichst fein verteilte Metall, das sich in unserem Reaktionswägerohr aus Porzellan befand, konnten wir den Beginn der Absorption bei 120° C. feststellen. Sie wird beim Steigern der Temperatur etwas lebhafter, bei 170 bis 180° C. verläuft sie stürmisch. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, eine weitere Temperaturerhöhung hat keine Absorption mehr zur Folge. Die durch Wägung ermittelte Gewichtszunahme wie auch die Analysen entsprachen gut der Theorie.

	I	II	III
Gewicht des Bariums	1·4466 g	1·0312 g	1·6759 g
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0231	0·0148	0·0237

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

				Theorie für BaH ₂
Ba	98·43 %	98·60 %	98·60 %	98·56 %
H	1·57	1·40	1·40	1·44
	100·00%	100·00%	100·00%	100·00%

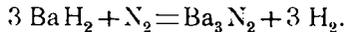
Die Analyse ergab bei I 1·37 % N und bei III 1·30 % N.

Das Bariumhydrid stellt in der Regel eine blaßgrau gefärbte, ausnahmsweise auch eine weiße geschmolzene Masse von krystallinischem Bruch dar, die mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Bariumhydroxyd äußerst heftig reagiert.

¹ Compt. rend., 134, p. 1109.

5. Verhalten des Bariumhydrids gegen Stickstoff.

Das Bariumhydrid unterscheidet sich von den Hydriden der übrigen Erdalkalimetalle durch sein Verhalten gegen Stickstoff. Wie wir gezeigt haben, geben das Calcium- und das Strontiumhydrid mit Wasserstoff in der Hitze hellgraue Verbindungen, die sich durch ihre Lichtempfindlichkeit auszeichnen und die wir als unreine Imide ansprechen. Die Darstellung solcher lichtempfindlicher Körper aus dem Bariumhydrid ist uns nicht gelungen, obwohl wir den Stickstoff unter den verschiedensten Verhältnissen auf das Hydrid einwirken ließen. Bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, etwa 500 bis 550° C. bedeckt sich z. B. nach zweistündiger Einwirkung des Stickstoffs die Oberfläche des Hydrids mit einer dünnen, dunklen Schichte, die wahrscheinlich aus Nitrid besteht. Der Kern bleibt hellgrau gefärbt. Die Lichtempfindlichkeit ist sehr gering. Der Stickstoffgehalt beträgt 0·5 %. Erhitzt man höher, auf etwa 650° C., so erhält man nach weiterem zweistündigem Überleiten von Stickstoff ein Produkt mit 1·97 % Stickstoff, dessen dunkelbraune Färbung die Feststellung einer etwa vorhandenen Lichtempfindlichkeit verhindert. Die Substanz enthält zwar noch Wasserstoff, doch ist offenbar ein großer Teil davon unter Nitridbildung einfach durch Stickstoff ersetzt worden. Der Prozeß verläuft somit, wie Guntz¹ angibt, nach der Gleichung



Imidbildung tritt dabei, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordnetem Maße auf.

IV. Zusammenfassung.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen ergibt sich:

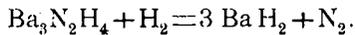
1. Man vermag nach der Methode von Guntz unschwer beliebige Mengen von reinen Erdalkalimetallen in einer Form

¹ Compt. rend., 132, p. 963.

darzustellen, die sich zur weiteren Verarbeitung auf Nitride und Hydride eignet.

2. Die Darstellung der reinen Nitride und Hydride des Calciums, Strontiums und Bariums gelingt durch direkte Vereinigung der reinen Elemente.

3. Sämtliche Nitride der Erdalkalimetalle bilden mit Wasserstoff Körper von der Zusammensetzung $M''_3N_2H_4$, doch vermochten wir nur $Ca_3N_2H_4$ und $Sr_3N_2H_4$ rein darzustellen. Das $Ba_3N_2H_4$ reagiert mit Wasserstoff schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen im Sinne der Gleichung:



4. Die beim Überleiten von Wasserstoff über Bariumnitrid oder richtiger über $Ba_3N_2H_4$ mit Sicherheit nachgewiesene Bildung von Ammoniak stellt eine weitere theoretische Möglichkeit dar, den Luftstickstoff in Ammoniak überzuführen, weil es unschwer gelingt, das bei diesem Prozeß entstehende Hydrid durch Überleiten von Stickstoff in Nitrid zu verwandeln, das neuerdings mit Wasserstoff in Reaktion treten kann.

5. Die Erdalkalimetalle, ihre Hydride und ihre Nitride geben beim Überleiten eines Gemisches von gleichen Teilen Stickstoff und Wasserstoff, die Hydride schon beim Überleiten reinen Stickstoffes in der Hitze Imide, die ebenso wie das Lithiumimid die Eigenschaft besitzen, sich am Licht dunkel zu färben. Am leichtesten gelingt die Imidbildung beim Calcium, am schwierigsten und unvollständigsten beim Barium, doch ist uns auch die Darstellung völlig reinen Calciumimids nicht geglückt.

6. Ein Vergleich der Temperaturen, bei denen die Erdalkalimetalle mit Stickstoff und Wasserstoff und die Nitride der Erdalkalimetalle mit Wasserstoff zu reagieren beginnen, läßt gewisse Regelmäßigkeiten erkennen:

	N	H
Ca	410° C.	300° C.
Sr	380	215
Ba	260	170

	N	H
Ca_3N_2	—	230° C.
Sr_3N_2	—	270
Ba_3N_2	—	300

Die Neigung der Erdalkalimetalle, sich mit Stickstoff und Wasserstoff zu verbinden, wächst mit steigendem Atomgewicht. Gerade umgekehrt verhalten sich die Nitride bei der Anlagerung von Wasserstoff, je höher das Atomgewicht des nitridbildenden Metalls, um so höher liegt auch der Punkt, bei dem die Aufnahme von Wasserstoff einsetzt.