

Zur Darstellung von Mn_5N_2 .

Von

O. G. Koch.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 3. August 1955.)

Es wird eine einfache und geringen Aufwand erfordernde Darstellungsmethode für Mn_5N_2 beschrieben. Durch Elektrolyse einer $Mn(II)$ -chloridlösung mit Quecksilber als Kathode wird ein Manganamalgam dargestellt. Es wird gezeigt, daß die Art der Verarbeitung des Manganamalgams einen entscheidenden Einfluß auf die Reinheit des dargestellten Mn_5N_2 ausübt. Nach dem Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Manganamalgam im Wasserstoffstrom wird das zurückbleibende, pyrophore Manganpulver in einer Kalorimeterbombe mit Reinstickstoff bei 10 Atm. Druck 2 Min. auf $860^\circ C$ erhitzt. Es konnte ein Mn_5N_2 mit einem Stickstoffgehalt von 9,28% (theoretischer Gehalt 9,26%), entsprechend einem Atomverhältnis von $Mn_5N_{2,01}$, dargestellt werden.

Die Metallnitride spielen in der Technik, beispielsweise bei der Stahlerzeugung¹, in der Röhrenindustrie und als „Getterstoffe“ zur Gasreinigung² eine bedeutende Rolle. Die Nitride sind daher in der physikalischen und chemischen Forschung Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Unter diesen Metall-Stickstoffverbindungen erweckt das Mangannitrid Mn_5N_2 infolge seiner magnetischen Eigenschaften besonderes Interesse. Unter Berücksichtigung der auf diesem Gebiete bereits geleisteten Forschungsarbeit wurde deshalb versucht, mit einfachen und wenig kostspieligen, im Laboratorium bereits vorhandenen Mitteln ein möglichst reines und einheitliches Mn_5N_2 darzustellen.

¹ K. Winnacker und E. Weingaertner, Chemische Technologie, Bd. V: Metallurgie. München: C. Hanser. 1953.

² M. W. Mallett, Ind. Eng. Chem. **42**, 2095 (1950).

Der erste Versuch zur Darstellung von Mangan-Stickstoffverbindungen liegt jetzt 60 Jahre zurück³ und seither wurden wiederholt auf verschiedenen Wegen Mangannitride dargestellt, wobei wohl auf Grund verschiedener Darstellungsbedingungen oft einander widersprechende Ergebnisse hinsichtlich ihrer Darstellung und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften erzielt wurden³⁻¹⁷. Als Ausgangsmaterial diente entweder metallisches Mangan wechselnden Reinheitsgrades oder Manganamalgam. Letzteres wurde durch Elektrolyse einer $MnCl_2$ -Lösung mit Quecksilber dargestellt, aus dem Amalgam das Quecksilber dann abdestilliert und das Manganpulver in Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre bei wechselnden Drücken und Temperaturen erhitzt. Es konnte dabei festgestellt werden^{9, 11, 12}, daß die Menge an absorbiertem Stickstoff von der Temperatur und dem Druck abhängt. Dies erklärt die große Zahl von Nitridformeln: Mn_3N_2 , Mn_5N_2 , Mn_7N_2 , Mn_8N_2 (Mn_4N), die von den einzelnen Forschern, den verschiedenen Versuchsbedingungen entsprechend, vorgeschlagen worden sind.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung von Mn_5N_2 erfolgte durch Gewinnung reinen Mangans aus Manganamalgam und anschließende Nitrierung des Mangans mittels Stickstoffs.

-
- ³ O. Prelinger, Mh. Chem. 14, 353 (1893); 15, 391 (1894).
⁴ B. Neumann, C. Kröger und H. Haebler, Z. anorg. Chem. 196, 65 (1931).
⁵ F. Haber und G. van Oordt, Z. anorg. Chem. 44, 373 (1905).
⁶ E. Wedekind, Physik. Z. 7, 805 (1906).
⁷ E. Wedekind und Th. Veit, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3769 (1908).
⁸ G. G. Henderson und J. C. Galletly, J. Soc. Chem. Ind. 27, 387; ref.: Chem. Zbl. 1908 II, 16.
⁹ G. Valensi, C. r. acad. sci., Paris 187, 376 (1928).
¹⁰ G. Hägg, Z. physik. Chem., Abt. B 4, 346 (1929).
¹¹ Ch. Guillaud und J. Wiyart, C. r. acad. sci., Paris 219, 203 (1944); 222, 71 (1946).
¹² L. Duparc, P. Wenger und Ch. Cimerman, Helv. Chim. Acta 12, 806 (1928).
¹³ T. Ishivara, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (I) 5, 53 (1916); ref.: Chem. Zbl. 1921 I, 274.
¹⁴ R. Juza und F. Wagenknecht, Angew. Chem. 63 (1951).
¹⁵ C. F. Bates, R. E. Gibbs und D. V. R. Pantulu, Proc. Physic. Soc. 48, 665 (1936).
¹⁶ K. K. Kelley, U. S. Dep. Interior. Bur. Mines, Bull. 407; ref.: Chem. Zbl. 1938 II, 2566.
¹⁷ Shun-ichi-Satoh, Sci. Pap. Physic. Chem. Res. 35, 24 (1938); 35, 158 (1939); ref.: Chem. Zbl. 1939 II, 3254; Bull. Inst. Physic. Chem. Res. (Abstr.) 18, 58 (1939); 19, 2 (1940); ref.: Chem. Zbl. 1940 II, 180.
¹⁸ H. Grubitsch, Anorganische präparative Chemie. Wien: Springer-Verlag. 1950.

1. Darstellung von Manganamalgam durch Elektrolyse.

Als Ausgangsstoffe dienten eine gesättigte, frisch hergestellte Manganchlorurlösung und auf übliche Weise gereinigtes, destilliertes Quecksilber¹⁸. Als Elektrolysegefäß wurde eine Jenaglasschale (10 cm Durchmesser und 5,5 cm Höhe) verwendet, worin sich das Quecksilber, von $MnCl_2$ -Lösung überschichtet, befand. Kathoden- und Anodenraum waren voneinander durch eine in die $MnCl_2$ -Lösung eingetauchte Tonzelle getrennt. In der Tonzelle befand sich eine gesättigte KCl-Lösung, in die ein Graphitstab als Anode eintauchte. Das im Anodenraum entstehende Chlorgas wurde mittels Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Als Kathode diente das Quecksilber, das mit der Stromquelle durch einen in einem Glasrohr eingeschmolzenen Eisen- oder Platindraht verbunden war. Bei einer Spannung von 11 V und einer Stromstärke von 3,9 bis 6,3 Amp., entsprechend einer kathodischen Stromdichte von 0,05 bis 0,08 Amp./cm², wurde elektrolysiert^{4, 3}. Das Mengenverhältnis von Mangansalzlösung zu Quecksilber betrug 75 ml : 20 ml. Während der Elektrolyse erreichte die Lösung eine Temperatur von 70° C. Die Dauer der Elektrolyse betrug 1 Std.

Soweit in der Literatur angegeben ist, wurde das Manganamalgam anschließend mit Wasser gewaschen, durch ein Tuch gepreßt und im Exsikkator unter Wasserstoff aufbewahrt. Diese Methode hat sich bei den eigenen Versuchen nicht bewährt, da das sehr reaktive Manganamalgam in der Zwischenzeit mit Sauerstoff bzw. Wasser unter Bildung von Manganoxyd reagiert. Aus diesem Grunde wurde nachfolgender Weg eingeschlagen:

Nach beendeter Elektrolyse wurde die $MnCl_2$ -Lösung rasch dekantiert, das Amalgam wiederholt kurz mit dest. Wasser gewaschen, mit getrocknetem Aceton die Wasserreste durch rasches, wiederholtes Spülen entfernt, das Aceton auf dieselbe Weise mit getrocknetem Petroläther, Sdp. 60° (oder Leichtbenzin, Sdp. 60 bis 80°) entfernt und zuletzt mit Petroläther überschichtet. Das überschüssige Quecksilber wurde dann unter Petroläther durch einen Glasfiliertiegel G 2 (Schott u. Gen., Jena) abgesaugt und das Amalgam unter Petroläther in einem braunen Pulverglas aufbewahrt. Auf diese Weise war ein Aufbewahren unter einem Schutzgas nicht nötig, das auch beim Beschießen des Porzellanschiffchens mit Amalgam, zum Abdestillieren des Quecksilbers, wegfiel, da bei raschem Arbeiten stets ein schützender Film von Petroläther das Amalgam bedeckte. Dieser Petrolätherfilm war erst dann verflüchtigt, wenn das Schiffchen sich bereits im Destillationsofen unter einer Wasserstoffatmosphäre befand. Die verwendeten Reagenzien Aceton und Petroläther waren mit $CaCl_2$ getrocknet und letzterer mit metallischem Natrium nachbehandelt.

Der entscheidende Einfluß der Art der Verarbeitung des Manganamalgams auf die Reinheit des dargestellten Mangans bzw. Mn_5N_2 geht aus Tabelle I hervor.

2. Mangandarstellung aus Manganamalgam.

Die Darstellung des Mangans aus dem Manganamalgam erfolgte durch Abdestillieren des Quecksilbers im strömenden Wasserstoff. Der Wasserstoff diente zum Schutz des pyrophoren Mangans vor einer Oxydation, sowie als Trägergas für das abdestillierende Quecksilber. Es wurde Bombenwasserstoff verwendet.

Im ersten Teil der verwendeten Apparatur wurde der Wasserstoff auf übliche Weise gereinigt¹⁸. Als Kontaktmasse zur Entfernung des im Wasser-

Tabelle 1. Der Einfluß der Verarbeitung des Manganamalgams auf den Mangan Gehalt des Manganpulvers.

	Darstellungsart		
	a)	b)	c)
Mangan Gehalt des Manganpulvers (bestimmt als $Mn_2P_2O_7^{19}$)	95,39%	87,95%	99,56%

a) Manganamalgam mit dest. Wasser gewaschen und sofort das Quecksilber abdestilliert.

b) Manganamalgam mit dest. Wasser gewaschen, im Exsikkator unter Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt und nach 24 Std. das Quecksilber abdestilliert.

c) Manganamalgam mit dest. Wasser gewaschen, vom Wasser durch Aceton und Petroläther befreit, unter letzterem aufbewahrt und anschließend das Quecksilber abdestilliert.

stoff enthaltenen Sauerstoffes diente Palladiumasbest^{20, 21}. Der Palladiumkontaktöfen wurde während des Betriebes der Apparatur auf einer Dauertemperatur von 420° C gehalten. Zur Entfernung des Stickstoffes aus dem Wasserstoff wurden als Absorptionsmittel statt der bekannten „Getterstoffe“ U, Zr oder Ti^{2, 22} mit gutem Erfolg Mg-Späne²³ verwendet. Die Arbeitstemperatur des Mg-Ofens betrug 450° C.

Das Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Manganamalgam erfolgte im 2. Teil der Apparatur. Dieser bestand aus einem elektrischen Ofen, in dem sich ein Destillationsrohr aus Jenaer oder Pyrexglas (22 mm innere Weite) befand. Auf der einen Seite war auf das Destillationsrohr über einen Schliff ein sich verjüngendes Zwischenstück und auf dem zweiten Schliff (5 mm innere Weite) des letzteren ein länglicher, birnenförmiger Auffangkolben (zirka 75 ml Volumen) mit seitlichem Rohransatz aufgeschoben. Durch diesen seitlichen Rohransatz wurde der Wasserstoff eingeleitet. Der Auffangkolben diente zum Auffangen und Aufbewahren des dargestellten, reinen, pyrophoren Manganpulvers unter einer Wasserstoffatmosphäre. Auf der anderen Seite war das Destillationsrohr verjüngt (5 mm innere Weite) und bei seinem Austritt aus dem elektrischen Ofen in einem Winkel von zirka 100° abwärts gebogen. Dann schlossen sich der Reihe nach auf dieser Seite ein Quecksilberauffangkolben, ein Silicageltrockenrohr (I), eine leere und eine mit HNO_3 gefüllte Waschflasche und eine Quarzkapillare, wo der ausströmende Wasserstoff verbrannt wurde, an. Der Destillationsofen wurde auf einer Temperatur von 390° C gehalten. Um die Destillationszeit abzukürzen und ein teilweises Abdestillieren des Quecksilbers gegen den Wasser-

¹⁹ Analyse der Metalle, Bd. I: Schiedsverfahren. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1942.

²⁰ M. S. Platonow und O. W. Nekrassowa, Z. analyt. Chem. 106, 416 (1936).

²¹ E. W. Alexejewski, A. P. Mussakin und J. D. Makarow, J. angew. Chem. (russ.) 3, 863 (1930); ref.: Chem. Zbl. 1931 I, 1651.

²² H. O. Nicolaius, Z. Ver. dtsch. Ing. 93, 323 (1951).

²³ P. Lafitte, E. Elchardus und P. Grandadam, Rev. Ind. min. 1936, 861 (1936).

stoffgasstrom zu vermeiden, mußte der Wasserstoffstrom rasch und kräftig sein. Nach 2 bis 3 Stdn. war das Quecksilber abdestilliert und man ließ den Ofen bei langsamem Wasserstoffstrom erkalten. Anschließend wurde das Manganpulver durch Neigen des elektrischen Ofens und Drehen des Destillationsrohres in den Auffangkolben gebracht. Zu diesem Zwecke bestanden die Verbindungen auf der einen Seite vom Wasserstoffreinigungs- teil zum seitlichen Rohransatz des Auffangkolbens und auf der anderen Seite von der Destillationsrohrverjüngung, nachdem der Quecksilberauffangkolben bei Destillationsende entfernt worden war, zum Silicagelrohr (I) aus 50 cm langen Gummischläuchen (Butylkautschuk). Zuletzt wurden die Verbindungen des Auffangkolbens bei strömendem Wasserstoff gelöst und rasch verschlossen. Bei Verwendung großer Porzellanschiffchen ($98 \times 11 \times 10$ mm) erhielt man auf diese Weise 0,50 g bzw. bei gleichzeitiger Verwendung von zwei solchen Schiffchen 1 g Mangan/Destillation.

Das Manganpulver wurde in dem mit Wasserstoff gefüllten Auffangkolben aufbewahrt und nach 24 Stdn. nitriert. Es war grau und sehr reaktiv. Wurde das Mangan nach beendeter Destillation rasch abgekühlt und dann an die Luft gebracht, so verbrannte es sofort unter heftiger Feuererscheinung zu Mn_3O_4 . Diese Reaktionsfähigkeit konnte bis zu 24 Stdn. anhalten. Nach dieser Zeit trat eine merkliche Reaktion mit dem Luftsauerstoff, wahrscheinlich infolge Alterung oder Hydridbildung an der Oberfläche, nicht mehr ein.

3. Darstellung von Mangannitrid.

Die von *Neumann* und Mitarbeitern⁴ angegebene Anordnung zur Bestimmung der Bildungswärme von Mn_3N_2 wurde in modifizierter Form zur Darstellung von Mn_3N_2 verwendet. Die Nitrierung des Mangans wurde durch Erhitzen desselben in einem Platintiegel in Stickstoffatmosphäre unter Druck in einer Kalorimeterbombe aus V 2 A-Stahl vorgenommen. Zu diesem Zwecke war das in der Kalorimeterbombe befestigte Verbrennungsschälchen zu einem kleinen elektrischen Öfchen umgebaut worden. In letzteres wurde in Schamottemasse ringförmig eine Spirale von 5 m Kanthal-A-Draht (0,25 mm stark) eingebettet. In der Mitte der Schamottemasse war der Platintiegel (27 mm hoch, 16 mm Boden- und 23 mm oberer Durchmesser) eingepaßt. Der Widerstand der Heizspirale betrug etwa 141 Ohm. Die Enden des Heizdrahtes waren an die Stromzuleitungen der Kalorimeterbombe festgeklemmt. Bei Verwendung eines Heizstromes von 2,5 Amp. und 132 V wurden in dem Öfchen nach 1 Min. 15 Sek. 910 bis 920° C, nach 1 Min. 45 Sek. 1050 bis 1060° C erreicht. Das Manganpulver erreichte bei einer Heizedauer von 2 Min. eine Temperatur von 860° C. Eine Temperaturmessung des Öfchens in der verschlossenen Bombe während der Nitrierung war nicht möglich. Deshalb wurde der zeitliche Temperaturverlauf in der Zeitspanne von 2 Min. graphisch aufgenommen und die Temperaturmessung während der Nitrierung mittels Zeitmessung durchgeführt. Da die Nitrierung unter Feuererscheinung erfolgt³, daher eine Art Verbrennung des Mangans in der Stickstoffatmosphäre darstellt, die Reaktion also sehr rasch vor sich geht⁴, ist die kurze Erhitzungsdauer von 2 Min. als ausreichend anzusehen. Eine längere Erhitzungsdauer wurde vermieden, um die Kalorimeterbombe nicht allzu sehr zu belasten. Aus demselben Grunde wurde das Öfchen noch mit Asbestpapier wärmeisoliert und die Kalorimeterbombe während der Nitrierung in Eiswasser gekühlt.

Der gewöhnliche Bombenstickstoff enthält etwa 0,5 bis 4% Sauerstoff, wodurch sich beim Erhitzen mit solchem Stickstoff neben dem Nitrid

wechselnde Mengen Manganoxyd bilden. Die Verwendung von reinem Stickstoff erwies sich daher als unumgänglich notwendig. Die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Stickstoff erfolgt durch Absorption mit einer Lösung folgender Zusammensetzung²⁴: 25 ml gesättigte $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung, 25 ml konz. NH_3 , 50 ml dest. Wasser, 10 g NH_4Cl auf 300 g Cu und etwas Sn. Die Lösung wird in die Stickstoffbombe gegeben und diese 6 Stdn. langsam rotiert. Man erhält so sauerstofffreien, mit NH_3 und Wasser vermischten Stickstoff, der durch konz. Schwefelsäure und Silicagel/Phosphorpentoxyd von Ammoniak und Wasser befreit wird⁴. Der verwendete Reinstickstoff wurde nach der Phosphormethode (Nebelbildung)^{24, 25} und mittels Leuchtbakterien²⁶, einer der empfindlichsten Nachweise von Sauerstoffspuren in Gasen^{27, 28}, auf seinen Sauerstoffgehalt geprüft. Danach lag der Sauerstoffgehalt bei 0,002 Vol.-% O_2 . Auf eine Befreiung des Reinstickstoffes von diesem Sauerstoffgehalt durch eine weitere Reinigung wurde verzichtet, um die Nitrierung möglichst einfach zu gestalten.

Die Nitrierung des Mangans erfolgte bei einem Druck von 10 Atm. und einer Heizdauer von 2 Min. Danach wurde die Kalorimeterbombe $\frac{1}{2}$ Tag auskühlen gelassen. Durch Auswaage des Platintiegels mit dem Manganitrid konnte aus der Gewichtszunahme der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes mit großer Genauigkeit berechnet werden. Parallel zur gravimetrischen Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde dieser noch nach der Mikro-Kjeldahl-Methode bestimmt²⁹: Einwaage zirka 10 mg Manganitridpulver, Katalysator ein Gemisch von $K_2SO_4/CuSO_4$ (3:1). In einem Arbeitsgang konnten so 0,5 bis 1 g Mangan nitriert werden.

Ein Vorversuch ergab ein Mn_5N_2 befriedigender Zusammensetzung: Der noch geringe Sauerstoffgehalt des Reinstickstoffes beeinträchtigt die Reinheit des Reaktionsproduktes nicht wesentlich. Das dargestellte Mn_5N_2 wies die in der Literatur schon bekannten Eigenschaften auf: schwarzgraues Pulver mit matt metallischem Glanz, das von allen Mineralsäuren angegriffen und von Wasser und Luftfeuchtigkeit zersetzt wird.

In der Folge wurden 10 g Mn_5N_2 auf diesem Wege dargestellt, wobei nur Fraktionen gleicher chemischer Zusammensetzung miteinander vereinigt wurden, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten. Auf diese Weise konnten zwei Nitride „A“ und „B“ dargestellt werden. Eine Gegenüberstellung der bei der Darstellung von Mn_5N_2 erzielten Ergebnisse mit der theoretischen Zusammensetzung ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß das dargestellte Mn_5N_2 im Falle „A“ einen um 0,02%, im Falle „B“ einen um 0,27% höheren Stickstoffgehalt gegenüber dem theoretischen Wert aufwies. Die Abweichung betrug demnach bei „A“ + 0,22% und bei „B“ + 2,33% des theoretischen Stickstoffgehaltes. Damit wurde gezeigt, daß auf diesem relativ ein-

²⁴ H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **36**, 296 (1930).

²⁵ R. J. Strutt, Physik. Z. **14**, 215 (1913).

²⁶ Die Leuchtbakterien wurden am Institut für Biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz gezüchtet, wofür an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Gorbach gedankt sei.

²⁷ P. K. Meyer, Helv. Physica Acta **15**, 3 (1942).

²⁸ E. N. Harvey, Naturwiss. **12**, 166 (1924).

²⁹ G. Gorbach, Mikrochemisches Praktikum. Graz: Selbstverlag. 1949.

fachen Weg ein sehr reines Mn_5N_2 , das in seiner Zusammensetzung der theoretischen Formel sehr nahe kommt, darstellbar ist.

Tabelle 2. Darstellungsergebnisse.

Präparat	Stickstoff- gehalt in %	Mangan- gehalt in %	Summe	Atom- verhältnis
Theoretische Zusammensetzung von Mn_5N_2	9,26	90,74	100	Mn_5N_2
Vorversuch	9,30	90,40	99,70	$Mn_5N_{2,01}$
Mn_5N_2 „A“	9,28	90,25	99,53	$Mn_5N_{2,01}$
Mn_5N_2 „B“	9,47	89,96	99,43	$Mn_5N_{2,06}$

Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* † sei an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und das entgegengebrachte Interesse gedankt.