

Über die Nitride der Metalle der ersten großen Periode¹⁾

Von Prof. Dr. R. JUZA, Heidelberg

Chemisches Institut, Abteilung für anorganische Chemie

Nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen kann man eine zusammenfassende Besprechung der Nitride der Metalle der ersten großen Periode geben. Diese Reihe von Verbindungen fällt, wie im folgenden näher ausgeführt wird, durch eine große Mannigfaltigkeit der Eigenschaften auf.

Bei unseren Untersuchungen und der folgenden Zusammenfassung waren folgende Gesichtspunkte wesentlich: Darstellungsmethoden, energetische Verhältnisse, erfaßt durch Bildungswärmen und thermische Zersetzung, chemisches Verhalten der Nitride, raumchemische Gesichtspunkte, Kristallstrukturen und schließlich Angaben über den Bindungscharakter der Verbindungen.

Die Nitride von Germanium bis Kobalt haben wir selbst untersucht²⁾. Das System Eisen/Stickstoff ist bereits sehr sorgfältig untersucht worden; über die Systeme Mangan- und Chrom/Stickstoff ist wohl auch alles Wesentliche bekannt. Noch nicht erschöpfend sind wahrscheinlich die Untersuchungen über die Systeme Vanadin- und Titan/Stickstoff, während über die Nitride der Elemente Scandium, Calcium und Kalium keine Ergebnisse mehr zu erwarten sind, die das derzeitige Bild wesentlich verändern werden.

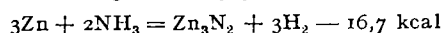
I. Nichtmetallische Nitride.

In diesem Abschnitt werden die Nitride K_3N , Cu_3N , Ca_3N_2 , Zn_3N_2 , Co_3N_2 , Ni_3N_2 , GaN , Ge_3N_4 und AsN besprochen.

1. Darstellungsmethoden und energetische Verhältnisse.

a) Am nächstliegenden erscheint zunächst die Herstellung eines Nitrides aus Metall und Stickstoff. Dieses Verfahren ist aber bei den nichtmetallischen Nitriden nur selten anwendbar. In der oben genannten Reihe kann man nur das Calciumnitrid durch Erhitzen des Metalls in Stickstoff-Atmosphäre herstellen. Es liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die die Geschwindigkeit der Stickstoff-Aufnahme des Calcium-Metalls bei verschiedenen Temperaturen betreffen; bei 400—440° wurde ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt³⁾. Das Calciumnitrid ist im Gleichgewicht mit Stickstoff beständig, es hat mit 102,6 kcal⁴⁾ eine stark exotherme Bildungswärme.

b) Ein zweites Verfahren geht von Metall und Ammoniak aus. Wir haben dieses Verfahren bei Zink-, Gallium- und Germaniumnitrid angewendet. Aus Metall und Stickstoff kann man diese Nitride nicht erhalten, sie sind im Gleichgewicht mit Stickstoff nicht beständig. Als Beispiel sei das Zinknitrid angeführt: Diese Verbindung ist mit 5,3 kcal exotherm. Man kann sich aus der Bildungswärme ausrechnen, daß bei einer Temperatur von 600° die Verbindung einen Gleichgewichtsdruck von der Größenordnung 10^6 at Stickstoff hat. Dies stimmt mit dem Befund überein, daß die Darstellung aus Metall und Stickstoff nicht gelingt und daß man bei einer thermischen Zersetzung der Verbindung im Vakuum zu keinen Gleichgewichtsdrücken kommt. Für die Darstellung des Zn_3N_2 , die bei 600° bei einiger Übung gelingt, gilt die Gleichung:

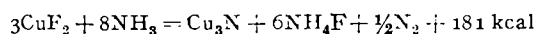


Voraussetzung für das Gelingen der Darstellung auf diesem Weg ist die Verwendung von rasch strömendem Ammoniak, das sich bei dem Auftreffen auf das Präparat im Zustand der beginnenden Dissoziation befindet.

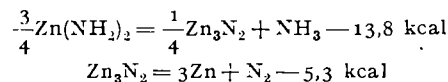
Vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus ist zu sagen, daß die Wärmetönung zu berechnen gestattet,

bei welchem Verhältnis von pNH_3^2 : pH_2^3 das Nitrid im Gleichgewicht beständig ist. Durch geeignete Wahl von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks kann man diese Bedingung erfüllen. Vom kinetischen Gesichtspunkt aus ist zu sagen, daß in dem strömenden Ammoniak stets Dissoziationsprodukte des Ammoniaks, nennen wir sie Stickstoff-Atome, anwesend sind, die die Umsetzung des Metalls zum Nitrid bedingen. Die Verhältnisse bei der Bildung anderer Nitride aus Metall und Ammoniak sind grundsätzlich die gleichen. Über den Mechanismus der Umsetzung liegen nur in einem Fall, im System Eisen/Stickstoff, Untersuchungen vor⁵⁾.

c) Die Darstellung aus Metall-Verbindungen und Ammoniak haben wir bei der Herstellung von Cu_3N angewendet. $CuF_2 \cdot 2H_2O$ war unser Ausgangsmaterial, das zunächst entwässert wurde und dann bei 300° mit Ammoniak das Nitrid gab. Für das Gelingen der Umsetzung ist wohl wesentlich, daß das Ammoniak sozusagen auf das bei der Reduktion in sehr feiner Verteilung entstehende Kupfer einwirken kann. Überdies ist die mit 17,8 kcal endotherme Cu_3N -Bildung mit der stark exothermen Ammoniumfluorid-Bildung gekoppelt im Sinne der Gleichung:



d) Das Nitrid des Zinks wurde auch durch thermische Zersetzung des Amids hergestellt. Auf dem gleichen Wege wurden die stark endothermen Verbindungen Co_3N_2 ⁶⁾, Ni_3N_2 ⁷⁾ und AsN ⁸⁾ erhalten, ferner wurde auch Ge_3N_4 aus dem Germaniumimid⁹⁾ hergestellt. Für das Zinknitrid gilt:



Die Zersetzung des Amids zum Nitrid erfolgt, entsprechend dem schwach endothermen Charakter dieser Reaktion bei niedriger Temperatur, bei 300°. Das gebildete Nitrid müßte sich allerdings sofort weiterzersetzen, da es unter den Darstellungsbedingungen nicht stabil ist. Die Herstellung des Nitrides auf diesem Wege gelingt zweifellos nur deshalb, weil das Nitrid bei der Darstellungstemperatur noch eine sehr kleine Zersetzungsgeschwindigkeit hat.

Ganz allgemein ist zu sagen, daß die Metallnitride kleine Zersetzungsgeschwindigkeiten haben. Damit in Zusammenhang steht die Schwierigkeit, Metall/Ammoniak-Systeme durch Gleichgewichtsmessungen zu untersuchen. So haben solche Untersuchungen im System Germanium/Germaniumnitrid/Ammoniak für das Germaniumnitrid zu einer Bildungswärme von —102 kcal¹⁰⁾, gegenüber der von uns calorimetrisch gefundenen Bildungswärme von +15,6 kcal geführt.

e) Schließlich sind noch zwei Darstellungsmethoden anzugeben, die für Kaliumnitrid angewendet worden sind: die Einwirkung von aktiviertem Stickstoff auf Kalium-Metall, die zu einem Gemenge von Kaliumnitrid und -azid führt¹¹⁾, und die vorsichtige thermische Zersetzung des Azides im Vakuum. Diese Methode hat aber auch nur zu Präparaten geführt, die Nitrid neben wesentlichen Mengen Kalium-Metall enthielten¹²⁾. Die Darstellung des Kaliumnitrids stößt auf besonders große Schwierigkeiten, wahrscheinlich weil das Nitrid stark endotherm ist.

2. Chemisches Verhalten.

Das Kaliumnitrid wird als rote oder hellbraune Substanz beschrieben, die an der feuchten Luft leicht hydrolysiert.

¹⁾ Metallamide und Metallnitride, 14. Mitt. 13. Mitt: R. Jüza mit W. Sachsse, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

²⁾ Es sei auf die vollständigen Literaturangaben über die Nitride von Ge, Ga, Zn, Cu, Ni und Co in folgenden Arbeiten dieser Reihe mit H. Hahn, W. Sachsse u. A. Neuber verwiesen: Z. anorg. allg. Chem. **239**, 273, 282 [1938]; **241**, 172 [1939]; **244**, 111, 125, 133 [1940]; **248**, 118 [1941]; **251**, 201 [1943] und im Druck befindliche Arbeiten. Angaben über diese Nitride ohne Zitat sind diesen Arbeiten entnommen.

³⁾ A. v. Antropoff u. E. Germann, Z. physik. Chem., Abt. A **137**, 209 [1928].

⁴⁾ H. H. Frank, M. A. Bredig u. G. Hofmann, Naturwiss. **21**, 330 [1933].

⁵⁾ G. Engelhardt u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **18**, 369 [1932].

⁶⁾ F. W. Bergstrom, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2632 [1924].

⁷⁾ G. S. Bohart, J. physik. Chem. **19**, 537 [1915].

⁸⁾ C. Hugot, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **139**, 54 [1904].

⁹⁾ R. Schwarz u. P. W. Schenk, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 296 [1930].

¹⁰⁾ G. H. Morey u. W. C. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3603 [1932].

¹¹⁾ H. Wattenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1667 [1930].

¹²⁾ R. Suhrmann u. K. Clusius, Z. anorg. allg. Chem. **152**, 56 [1926].

Über das Calciumnitrid liegen zahlreiche Arbeiten vor. Es ist eine leicht hydrolysierbare Verbindung, von der drei Modifikationen bekannt sind, eine Tieftemperaturmodifikation von schwarzer Farbe, ferner das i. allg. vorliegende kubische $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$, das meist braun, in reinem Zustand farblos ist und schließlich eine oberhalb 1200° bestehende hellgelbe Modifikation⁴⁾. Ferner ist von dem Calcium ein Pernitrid der Formel Ca_3N_4 gefunden worden, das bei der Hydrolyse Ammoniak und elementaren Stickstoff gibt¹³⁾.

In der Gruppe Kupfer-, Zink-, Gallium- und Germaniumnitrid ist die Abstufung des chemischen Verhaltens von Interesse, wie sie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Zunächst sind die Farben angegeben, dann das Verhalten gegen Säuren und Laugen. Das Kupfernitridd ist in verd. Säuren unter Ammonium-Salzbildung leicht löslich, mit konz. Säuren erfolgt Zersetzung unter Stickstoff-Abgabe, die zweifellos mit dem endothermen Charakter des Stoffes in Verbindung zu bringen ist. Zinknitrid setzt sich mit wäßrigen Säuren schon weniger stürmisch um, Gallium- und Germaniumnitrid sind schließlich äußerst widerstandsfähig.

	Cu_3N	Zn_3N_2	GaN	Ge_3N_4
Farbe	dunkelgrün	schwarzgrau	grau	grau
HCl, 2 n.	l.	l. l.	n. l.	n. l.
konz.	l. tl. Zers.	l. l.	n. l.	n. l.
H_2SO_4 , 2 n.	l.	l. l.	n. l.	n. l.
konz.	stürm. Zers.	tl. Zers.	s. s. l.	s. s. l.
NaOH, 2 n.	s. l.	l. l.	n. l.	n. l.
konz.	s. l.	l. l.	s. s. l.	s. s. l.
Darstellungstemperatur	280°	600°	1 00°	700°
Wasserstoff	230°	400°	91 50°	700°
Stickstoff	350°	550°	1000°	820°
Ammoniak	350°	650°	1150°	900°
Rasche Zersetzung	470°	800°	1250°	900°
Bildungswärme je 1N_2	-35,6	+5,3	+49,8	+7,8
$\chi \cdot 10^6$	+0,5 bis 0,05	-0,30	-0,33	-0,33
Mol-Volumen	33,5	35,0	13,7	51,8
Stickstoff-Ionenvolumen	18,5	13,0	11,7	12,2

Tabelle 1. Eigenschaften von Kupfer-, Zink-, Gallium- und Germaniumnitrid.

Tab. 1 bringt ferner einige Angaben über das Verhalten der Nitride gegen einige Gase bei höheren Temperaturen. Von Interesse ist insbes. der Vergleich mit den Temperaturen der Darstellung im Ammoniak-Strom. Im Wasserstoff-Strom beginnt die Umsetzung bereits wesentlich unterhalb der Darstellungstemperaturen. In Stickstoff-Atmosphäre erfolgt bei der Darstellungstemperatur i. allg. bereits Zersetzung, worauf eingangs bei der Beschreibung der energetischen Verhältnisse schon hingewiesen worden ist. Aber auch im Ammoniak-Strom zersetzen sich die Nitride bereits wenig oberhalb der Darstellungstemperaturen. Es bleibt also für die Darstellung dieser Stoffe ein nur verhältnismäßig kleiner Temperaturbereich, da bei niedrigeren Temperaturen die Umsetzungsgeschwindigkeiten zu klein sind.

Die Temperaturen der raschen thermischen Zersetzung sind ebenfalls angegeben. Erhitzt man Kupfernitridd verhältnismäßig schnell auf 470°, dann zersetzt es sich unter Aufgähnen bei etwa dieser Temperatur. Dadurch war uns der endotherme Charakter der Verbindung auch zunächst aufgefallen. Am beständigsten ist von den vier Nitriden das Galliumnitrid. Die isotherme Zersetzung der Nitride von Zink, Gallium und Germanium haben wir auch untersucht, u. zw. bei den Darstellungstemperaturen. Die Zersetzung erfolgt bei diesen Temperaturen vollständig, beim Galliumnitrid in etwa 5 h, beim Zinknitrid in etwa 25 und beim Germaniumnitrid in etwa 75 h. In allen Fällen werden, wie oben bereits erwähnt, keine Gleichgewichtsdrucke erreicht. Man stellt trotz der ziemlich hohen Zersetzungstemperaturen und weiten Entfernung von der Gleichgewichtslage sehr kleine Zersetzungsgeschwindigkeiten fest.

Ferner sind auch die Bildungswärmen zusammengestellt. Sie zeigen bei den Nebengruppenelementen ein deutliches Maximum beim Gallium und gehen im wesentlichen den Oxyd-Bildungswärmen parallel, liegen aber wesentlich tiefer.

Die magnetischen Suszeptibilitäten sind auch angegeben. Bei Kupfernitridd ist es aus nicht ersichtlichen Gründen schwierig, reproduzierbare Werte zu erhalten. Die drei anderen Nitride sind diamagnetisch. Damit ist eine Angabe erhalten, die zwar nicht zwischen Atom- und Ionenbindung in diesen Stoffen zu entscheiden gestattet, die aber, wie weiter unten noch angeführt wird, metallische Bindung bei diesen Stoffen ausschließt.

Schließlich sind die Molekularvolumina der Nitride und auch die Raumbeanspruchung eines Gramm-Ions Stickstoff in diesen Verbindungen angeführt. Der für Kupfernitridd gefundene Wert stimmt mit der Raumbeanspruchung des Stickstoffs im Calciumnitrid, 18,3 cm³, überein. Für Lithiumnitrid und Bariumnitrid, in denen der ionogene Charakter am ausgeprägtesten ist, findet man eine Raumbeanspruchung des Stickstoff-Ions von 20—21 cm³. Mit dem Übergang zur Nebengruppe und dem Übergang zu höherwertigen Metallen, also mit zunehmender Polarisation, geht die Raumbeanspruchung des Stickstoffs stark zurück. Die Zahlen zeigen, daß der ionogene Charakter bei den Nebengruppenverbindungen nur beim Kupfernitridd im Vordergrund steht.

3. Kristallstrukturen.

Die Strukturen der Nitride von Kupfer bis Germanium sind von uns bestimmt worden; sie zeigen eine durchaus charakteristische Folge. Abb. 1 zeigt diese Strukturen, u. zw. nach Gitterkonstante und Größe der Ionen bzw. Atome maß-

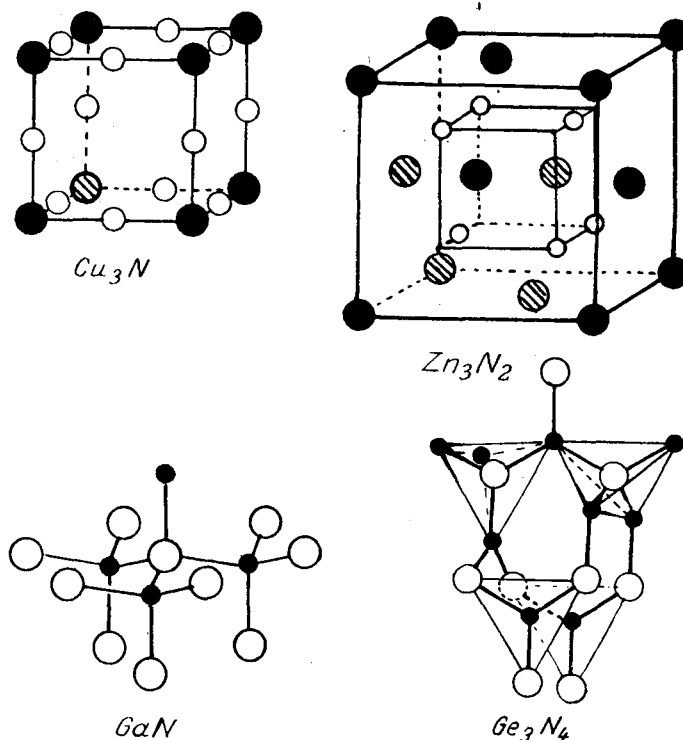


Abb. 1. Kristallstrukturen von Kupfer-, Zink-, Gallium- und Germaniumnitrid. ○ Metall, ● Stickstoff¹⁴⁾.

stäblich, wobei die Atome und Ionen nur in einem Drittel ihrer Größe gezeichnet sind. Die Abbildung zeigt zunächst die Struktur des Kupfernitridds, das dem ReO_3 antiisomorph ist. Die Ecken des Elementarkörpers sind von den großen Stickstoff-Ionen besetzt, in den Kantenmitten ist je ein Cu^+ -Ion. Die Frage, ob im Kupfernitridd eine aus Ionen aufgebaute Verbindung vorliegt, ist wohl zu bejahen. Es werden zwar in der Verbindung unter der Einwirkung des Kupfer-Ions mit seinen 18 Außenelektronen Polarisations-effekte auftreten. Diese dürften aber nicht allzu groß sein, da das Kation nur einwertig ist. Beim Übergang zum Kupferphosphid und -arsenid der gleichen Zusammensetzung erfolgt jedoch ein vollständiges Zurücktreten des ionogenen Charakters und ein Wechsel der Struktur.

Das Zinknitrid ist dem Mn_2O_3 antiisomorph. Die Struktur leitet sich von der Calciumfluorid-Struktur ab. In Abb. 1 ist ein Ausschnitt aus der Zn_3N_2 -Struktur, ein Achtel des Elementarkörpers, gegeben. Die Ecken und ungefähr die Flächenmitten dieses Teilwürfels sind mit Stickstoff besetzt, der also eine etwas deformierte kubisch dichteste Packung bildet. Der im Calciumfluorid-Gitter von 8 Fluor besetzte kleine Innenwürfel ist hier in ein deformiertes Oktaeder, besetzt von 6 Zink, übergegangen. Es war bereits bekannt, daß Be_3N_2 , Mg_3N_2 und $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ¹⁵⁾ in dieser Struktur kristallisieren. Es ist nach den Ionenradienverhältnissen wahrscheinlich, daß außer dem Zn_3N_2 die noch nicht bestimmten Strukturen von

¹⁴⁾ Den Abbildungen von Cu_3N und Zn_3N_2 wurden Ionenradien, denen von GaN und Ge_3N_4 Atomradien zu Grunde gelegt.

¹⁵⁾ M. v. Stackelberg u. R. Paulus, Z. physik. Chem., Abt. B 22, 305 [1933].

⁴⁾ H. Hartmann, H. J. Fröhlich u. F. Ebert, Z. anorg. allg. Chem. 218, 81 [1934].

ist also, im homogenen System, zwar vorwiegend hexagonale, außerdem aber auch kubisch dichte Packung in den bei tiefen Temperaturen erhaltenen Präparaten vertreten.

Die γ -Phase, Co_3N , erhält man am besten durch vorsichtige thermische Zersetzung von Co_3N . Die Struktur des Co_3N entspricht vollkommen der eben besprochenen Struktur des Ni_3N . Ein Unterschied liegt aber im Phasenbereich des Co_3N . In Abb. 3 sind sämtliche hier besprochenen Nitride zusammengestellt, in ihr ist auch das Phasengebiet des Co_3N angegeben. Es ist nur wenige Zehntel Gewichtsprozent Stickstoff breit, aber immerhin von endlicher Breite. Ferner zeigt die Abbildung, daß das Phasengebiet gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung von Co_3N nach höheren Stickstoff-Gehalten verschoben ist.

Die weitere Einlagerung von Stickstoff in Co_3N unter Bildung von Co_2N ist ein typischer Fall einer rhombischen Deformierung eines höhersymmetrischen Gitters. Die Abbildung zeigt dick gezeichnet die rhombische Elementarzelle des Co_2N , die durch Deformation der dünn angedeuteten orthohexagonalen Elementarzelle des Co_3N entsteht. Die Metallatomlagen stimmen im wesentlichen mit den Atomlagen des nebenstehenden Ni_3N überein. Die Lage der Stickstoff-Atome kann man in diesem Gitter nicht angeben.

Eisen/Stickstoff: Dieses System ist von Hägg¹⁹⁾ untersucht worden, ferner ist das gesamte Zustandsdiagramm von Eisenhut u. Kaupp²⁰⁾ und von Lehrer²¹⁾ aufgestellt worden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen, die mit Fragen der Ammoniak-Katalyse in Zusammenhang stehen, sind ebenfalls in Abb. 3 angedeutet. Die hexagonale Einlagerungsstruktur, ϵ -Phase oder Fe_2N , ist hier stickstoffreicher, sie hat ferner ein sehr breites Einphasengebiet. An ihrer oberen Grenze liegt die ζ -Phase, die ebenfalls eine, allerdings sehr schwache, rhombische Deformation der ϵ -Phase darstellt. Bei kleineren Stickstoff-Konzentrationen liegt die γ' -Phase, Fe_4N . Der Aufbau dieser Verbindung ist nach den Angaben von Brill²²⁾ in Abb. 2 wiedergegeben. In einem kubisch flächenzentrierten Gitter von Eisen-Atomen ist der Mittelpunkt des Würfels, auch wieder eine Oktaederlücke, von einem Stickstoff-Atom besetzt.

Alle diese Verbindungen werden durch Erhitzen von Eisen im Ammoniak-Strom hergestellt, Stickstoff-Strom ist nicht brauchbar. Die verschiedenen Stickstoff-Gehalte erzielt man, indem man dem Ammoniak bestimmte Mengen Wasserstoff beimengt.

Mangan/Stickstoff und Cr_3N : Nach Untersuchungen von Hägg²³⁾ besteht auch hier wieder eine kubisch flächenzentrierte $\text{Mn}_3\text{N}(\epsilon)$ -Phase, eine hexagonal dichte $\text{Mn}_3\text{N}(\zeta)$ -Phase und eine stickstoff-reichere η -Phase von komplizierterem Aufbau. Das letzte Glied dieser Reihe von Nitriden stellt das Cr_3N dar, das nach Bliz²⁴⁾ ebenfalls eine hexagonale Einlagerungsstruktur ist.

Bei den bisher besprochenen Nitrid-Phasen der 5 Metalle Nickel bis Chrom ist, wie Abb. 3 zeigt, deutlich eine Verschiebung der hexagonalen Einlagerungsstruktur nach höheren Stickstoff-Konzentrationen mit sinkender Ordnungszahl zu erkennen. Ferner tritt bei den mittleren Metallen dieser Reihe die stickstoff-arme Phase Me_4N und bei hohen Konzentrationen eine niedrig symmetrische, rhombische oder tetragonale Phase auf.

Löslichkeit des Stickstoffs im Metall: Für die vorstehend besprochenen Metalle ist die Löslichkeit des Stickstoffs im Metallgitter bekannt. Die Werte sind allerdings nicht vollkommen miteinander vergleichbar, weil die Temperaturen, auf die sich die Löslichkeitsangaben beziehen, verschieden sind und Unterschiede in den Kristallstrukturen vorliegen. Es ist aber deutlich eine Regelmäßigkeit zu erkennen, die in Abb. 3 auch angedeutet ist. In Kupfer konnte keine Löslichkeit des Stickstoffs festgestellt werden. In Nickel sind nur wenige Zehntel Atom-Prozent löslich. Die Löslichkeit nimmt über das Kobalt zum Eisen zu. In der Abbildung sind stets die maximalen Löslichkeiten angegeben, also z. B. bei Eisen die Löslichkeit in γ -Eisen bei 650°. Zum Mangan nimmt die Löslichkeit stark ab und in Chrom-Metall konnte überhaupt keine Löslichkeit festgestellt werden.

Über die Kinetik der Umsetzung von Ammoniak bei 490 und 560° mit α -Eisen unter Bildung einer Lösung von Stickstoff

im α -Eisen liegt, wie schon erwähnt, eine Untersuchung von Engelhardt u. Wagner⁵⁾ vor. Für die Nitrierung ist nicht die Diffusion des Stickstoffs im festen Eisen zeitbestimmend, diese Diffusion erfolgt mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit. Die Versuche machen es vielmehr wahrscheinlich, daß der Zerfall von intermediär gebildetem NH_3 in der Adsorptionsschicht zeitbestimmend ist. Die Untersuchung des Ammoniak-Zerfalls an Eisen führte zu ähnlichen Vorstellungen²⁵⁾.

CrN, VN, TiN und ScN: Die vorstehenden Nitride sind schon verhältnismäßig lange bekannt, sie wurden u. a. im Zusammenhang mit den Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Hartmetalle einer näheren Untersuchung unterzogen. Die Verbindungen sind thermisch äußerst beständig und bilden sich in stark exothermer Reaktion aus den Elementen. Sie lassen sich nach verschiedenen Verfahren herstellen, z. B. aus Metall und Stickstoff bei erhöhter Temperatur. Von Interesse ist eine Darstellungsmethode, die mit dem von de Boer angegebenen Aufwachsverfahren arbeitet. Flüchtige Metall-Halogen-Verbindungen werden an einem hoch erhitzten, sehr dünnen Wolfram-Faden in Stickstoff-Atmosphäre zersetzt, auf dem Wolfram-Faden scheidet sich sodann das Metallnitrid in Form eines Stäbchens ab. So wurden u. a. TiN und VN hergestellt²⁶⁾. Die Verbindungen sind chemisch sehr widerstandsfähig und schwer hydrolysisierbar. Sie haben ein ausgesprochen metallisches Aussehen und sind meist von messinggelber Farbe. Sie sind sehr hart und haben sehr hohe Schmelzpunkte, so z. B. hat das Titanitrid einen Schmelzpunkt von $2950 \pm 50^\circ$ ²⁶⁾.

Die Verbindungen bilden ebenfalls Einlagerungsstrukturen. Sie bauen sich aus Metallatomen in kubisch dichter Anordnung auf, in den Oktaederlücken der Metallatome sind die Stickstoff-Atome eingelagert. Diese bilden unter sich auch wieder ein kubisch dichtes Gitter, so daß eine Natriumchlorid-Struktur zustande kommt²⁷⁾; das Gitter ist der Vollständigkeit wegen auch in Abb. 2 wiedergegeben.

Zum Aufbau der Einlagerungsstrukturen ist ergänzend und allgemein noch folgendes zu erwähnen: Es ist naheliegend, nach einer Beziehung zwischen der Struktur des stickstoff-freien Metalles und der Struktur des Nitrides zu suchen. In Abb. 3 sind für die Übergangsmetalle auch die Strukturen angegeben. Man sieht aber zwischen diesen und den Strukturen der Nitride keinen Zusammenhang, und es ist allgemein zu den Einlagerungsstrukturen zu sagen, daß eine solche Beziehung noch nicht aufgefunden ist.

Über die genannten Nitride mit NaCl-Struktur liegen, wovon auch nachfolgend noch zu sprechen ist, viele Untersuchungen vor. Wenig ist aber über diese Metall-Stickstoff-Systeme bei kleinen Stickstoff-Konzentrationen bekannt. Und es ist zu erwarten, daß Untersuchungen in diesen Konzentrationsgebieten, insbes. bei Titan und Vanadin, noch interessante Ergebnisse liefern werden²⁸⁾.

2. Eigenschaften der metallischen Nitride.

Elektrische Leitfähigkeit: Der metallische Charakter der Einlagerungsstrukturen vom Natriumchlorid-Typus ist schon seit längerem bekannt. Man hat durch Sintern von Nitrid-Pulvern oder mit dem Aufwachsverfahren Stäbchen herstellen können, deren Leitfähigkeit, auch in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen werden konnte. Die Nitride haben eine sehr gute metallische Leitfähigkeit²⁹⁾.

Leitfähigkeitsmessungen bei tiefen Temperaturen³⁰⁾ zeigten, daß diese Nitride supraleitend werden. Nur Scandiumnitrid wird nicht supraleitend, und auch bei gewöhnlicher Temperatur hat dieses Nitrid einen etwa doppelt so großen Widerstand wie die anderen Nitride, ist aber noch immer metallischer Leiter. Immerhin scheinen hier schon Andeutungen dafür vorzuliegen, daß Scandiumnitrid schon eine gewisse Sonderstellung einnimmt; in den höheren Perioden wird diese Sonderstellung des Elementes der dritten Gruppe wesentlich ausgeprägter. Beim Lanthannitrid, das verhältnismäßig leicht hydrolysisierbar ist, ist der metallische Charakter zweifellos schon stark in den Hintergrund getreten.

Nicht so offen läßt sich der metallische Charakter der

¹⁹⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 8, 455 [1930].

²⁰⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 392 [1930].

²¹⁾ Ebenda 36, 393 [1930].

²²⁾ Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 68, 379 [1928].

²³⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 4, 346 [1929].

²⁴⁾ Ebenda 3, 229 [1929].

²⁵⁾ A. Miltasch, E. Kuß u. O. Emert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, 829 [1928].

²⁶⁾ C. Agte u. Moers, Z. anorg. allg. Chem. 198, 233 [1931].

²⁷⁾ Z. B. K. Becker u. F. Ebert, Z. Physik 31, 268 [1925].

²⁸⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Nach unveröffentlichten, neueren Untersuchungen von H. Hahn existiert neben VN noch ein V_2N , das die Reihe der hexagonalen Einlagerungsstrukturen fortsetzt.

²⁹⁾ K. Becker, Physik. Z. 34, 185 [1933].

³⁰⁾ W. Meißner u. H. Franz, Z. Physik 65, 30 [1930].

zuerst besprochenen Nitride von Nickel bis Chrom nachweisen, da diese Nitride nur als Pulver anfallen, wegen ihrer geringen thermischen Beständigkeit nicht gesintert werden können und sich nicht zu haltbaren Pastillen pressen lassen. Im System Eisen/Stickstoff liegen aber Messungen vor, die von C. Wagner im Anschluß an die Untersuchung über die Kinetik der Reaktion von Ammoniak mit α -Eisen durchgeführt, aber nicht veröffentlicht worden sind. Herr Prof. Wagner hat nunmehr folgende Angaben zur Veröffentlichung zur Verfügung gestellt:

„Die Widerstände der α -, γ' (Fe₄N)- und ϵ (Fe₂N)-Phasen verhalten sich ungefähr wie 1 : 2 : 3. Alle drei Phasen sind ausgesprochen metallische Leiter. Das wurde durch Widerstandsmessungen an einem verschieden hoch aufnitrierten Eisen-Blech von 0,01 mm Dicke erzielt. Die Widerstände dieser Phasen sollten besonders genau gemessen werden, um den Ordnungszustand dieser Phasen näher diskutieren zu können. Diese Untersuchung erwies sich allerdings als nicht möglich, da die Einstellung der Gleichgewichte zu langsam erfolgt. Besonders langsam erfolgten die Abbauprobe, also der Übergang von ϵ - in γ' -Phase, sowie von γ' - in α -Phase.“

Diese Widerstandsmessungen erscheinen als eindeutiger Nachweis des metallischen Charakters dieser Einlagerungsstrukturen von Bedeutung. Das mit der ϵ -Phase erhaltene Ergebnis kann man zweifellos auf die anderen Phasen mit hexagonaler Einlagerungsstruktur übertragen. Ein Vertreter der stickstoff-ärmeren Phasen, die γ' -Phase, ist auch untersucht, so daß nun auch der metallische Charakter für alle Nitride vom Nickel bis Chrom als nachgewiesen gelten kann. Interessant sind auch die Schwierigkeiten bei der Gleichgewichtseinstellung, die eine Parallele zu den eingangs besprochenen Beobachtungen bei der thermischen Dissoziation darstellen.

Magnetische Suszeptibilität: Die Messung der magnetischen Suszeptibilität stellt eine zweite Möglichkeit zum Nachweis des metallischen Charakters der Verbindungen dar. Es wurde für TiN eine temperaturunabhängige, schwach paramagnetische Suszeptibilität von $+0,8 \cdot 10^{-6}$ gefunden³¹⁾. Enthielte die Verbindung wertige Titan-Ionen, dann müßte man einen wesentlich größeren und temperaturabhängigen Paramagnetismus finden; hingegen ist für einen metallischen Stoff tatsächlich ein schwacher Paramagnetismus zu erwarten, der durch das Elektronengas in dem metallischen Stoff bedingt ist.

ScN	TiN	VN	CrN	Cr ₂ N	Mn ₂ N	Fe ₂ N	Co ₂ N	Ni ₂ N	Cu ₂ N
13,2 1,7	11,4 0,7	10,6 2,7	10,7 3,5	8,9 3,6	9,5 4,1	8,9 3,6	8,0 4,2	8,0 4,2	11,1 12,0

Tabelle 2. Molekularvolumina und Stickstoff-Inkrementen für metallische Nitride.

(Bezogen auf MeN_x bzw. 1 N, unter Berücksichtigung der oberen Phasengrenze.)

Stickstoff-Inkrementen: Man erhält, in Übereinstimmung mit den sonst für metallische Nitride gefundenen Werten, eine Raumbeanspruchung von etwa 3 cm³ je Grammatom Stickstoff. Bei Scandium und Titan, den Metallen mit den größten Atomen, wird das Gitter bei der Stickstoff-Einlagerung nicht oder nur wenig geweitet. Bei den Metallen mit größerer Ordnungszahl, mit kleineren Atomradien und kleineren Oktaederlücken, ist die Weitung der Gitter und damit die Raumbeanspruchung des Stickstoffs größer. Kupfernitridd gibt einen viel zu hohen Wert, es gehört auch nach dem raumchemischen Befund nicht in die Reihe der metallischen Nitride.

Energetische Verhältnisse: Zur Thermochemie der Metallnitride vom Natriumchlorid-Typus liegen einige calorimetrische Messungen vor³²⁾. Diese Stoffe haben große Bildungswärmen; in Abb. 4 sind die Werte, bezogen auf ein Grammatom Stickstoff, eingetragen. In der Abbildung sind auch die Bildungswärmen der eingangs besprochenen nicht-metallischen Nitride eingezeichnet. Über die Bildungswärmen der Nitride von Mangan bis Nickel weiß man so gut wie nichts, die Bestimmung dieser Bildungswärmen ist nicht ganz einfach. Man kann aber übersehen, daß diese Nitride entweder schwach endotherm oder schwach exotherm sein müssen. Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, haben wir unter möglichst gleich gehaltenen Bedingungen die Temperatur der raschen Zersetzung im Vakuum für die von uns untersuchten Nitride bestimmt. Diese Werte sind unter Ergänzung durch Literaturangaben ebenfalls in Abb. 4 eingezeichnet. Man bekommt so ein gutes qualitatives Bild von den Stabilitäts-

verhältnissen. Die Kurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum beim Titanitrid, ein schwächeres beim Galliumnitrid. In der Reihe der metallischen Nitride sind am leichtesten zersetzlich die Kobaltnitride, womit auch die besonders großen Schwierigkeiten bei deren Darstellung ihre Erklärung finden.

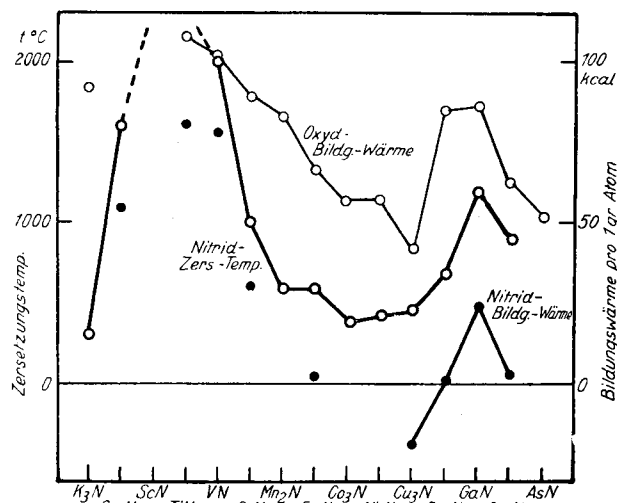


Abb. 4. Zersetzungstemperaturen \circ und Bildungswärmen \bullet von Nitriden, Bildungswärmen \circ von Oxyden.

Über die Nitrid-Zersetzung im Wasserstoff-Strom gibt, unter Verwendung der Untersuchungen von Fuchs u. Möhrle an TiN bis Fe₂N³³⁾, Abb. 5 Aufschluß. Die Ordinaten der Punkte geben an, wieviel Prozent des in den Präparaten zunächst vorliegenden Stickstoffs abgegeben sind, wenn die Präparate je 1 h bei den auf der Abszisse angegebenen Temperaturen im Wasserstoff-Strom erhitzt worden waren. Es ist im wesentlichen bei der Zersetzung der Nitride im Wasserstoff-Strom und im Vakuum der gleiche Gang festzustellen.

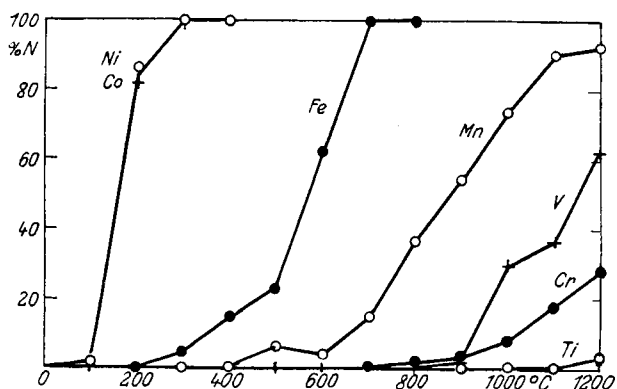


Abb. 5. Zersetzung von metallischen Nitriden im Wasserstoffstrom³⁴⁾

In diesem Zusammenhang kann man auch die Frage aufwerfen, warum in der Reihe der metallischen Nitride vom Nickel bis zum Titan die Phasen immer stickstoffreicher werden, wie das aus Abb. 3 ersichtlich ist. Vom strukturechemischen Gesichtspunkt aus kann man zu dieser Frage derzeit nicht viel beitragen. Man kann nur darauf hinweisen, daß in dieser Reihe mit sinkender Ordnungszahl die Atomradien und damit die Lücken in dem Metallgitter immer größer werden. Wenn man aber berücksichtigt, daß die Sauerstoff-Gehalte des jeweils glühbeständigen Oxyds NiO bis TiO₂ im gleichen Sinne ansteigen und auch die Bildungswärmen dieser Oxyde, wie die dünngezeichnete Kurve der Abb. 4 zeigt, ansteigen, hat man eine Parallele, die den Gang der Verbindungstypen bei den Nitriden vom energetischen Gesichtspunkt aus verständlich macht.

III. Wechsel der Bindungsart.

Man sieht, daß die besprochene Reihe von Nitriden eine große Mannigfaltigkeit zeigt. Es treten mit steigender Ordnungszahl salzartige, hierauf metallische Verbindungen besonderer Art, dann wieder salzartige und schließlich homöopolare Verbindungen auf. Wenn man dagegen an die Fluoride

³¹⁾ W. Klemm u. W. Schütz, Z. anorg. allg. Chem. 201, 24 [1931].

³²⁾ B. Neumann, C. Kröger u. H. Kunz, Z. anorg. allg. Chem. 218, 379 [1934].

³³⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 6, 75 [1943].

³⁴⁾ Die Kurven beziehen sich auf Nitride der angegebenen Metalle mit den folgenden Stickstoff-Gehalten: Ti: 20,4, V: 16,7, Cr: 13,5, Mn: 11,8, Fe: 7,1, Co: 7,2, Ni: 7,3% N.

dieser Metalle denkt, stellt man einen sehr viel einheitlicheren Aufbau fest, alle Fluoride sind salzartig. Zieht man zum Vergleich die Oxyde heran, dann findet man den salzartigen Charakter nicht mehr so ausgeprägt, er steht aber immer noch im Vordergrund. Es ist naheliegend, die Frage, aufzuwerfen, wodurch die Mannigfaltigkeit bei den Nitriden bedingt ist.

Zur Beantwortung dieser Frage ist es notwendig, die Elemente Fluor, Sauerstoff und Stickstoff zueinander in Beziehung zu setzen, zunächst bezüglich ihrer Elektronenaffinität. Das Fluor-Atom füllt bekanntlich durch Aufnahme eines Elektrons leicht seine Elektronenschale auf, der Vorgang ist mit 94 kcal exotherm. Bei Sauerstoff muß man bereits etwa 150 kcal aufwenden, um aus dem Atom das Ion zu erhalten, und bei Stickstoff ist eine noch sehr viel größere Energie von der Größenordnung 700 kcal dafür erforderlich. Ein zweiter Gesichtspunkt betrifft die Größe und Polarisierbarkeit der Ionen. Es handelt sich um große, negativ geladene Ionen, deren Radien weitgehend übereinstimmen und um 1,3 Å liegen. Das Stickstoff-Ion mit seiner dreifachen Überschußladung der Elektronenhülle ist jedoch besonders leicht polarisierbar, da die Elektronen am schwächsten gebunden und daher am leichtesten verschiebbar sind. Und schließlich ist noch ein dritter Punkt wichtig: Das Stickstoff-Atom ist eines der kleinsten Atome, die es überhaupt gibt.

Wenn man von diesen Gesichtspunkten aus die Reihe der Nitride noch einmal überblickt, ist folgendes anzuführen. Im Kaliumnitrid treten zwei etwa gleichgroße Ionen zu einer salzartigen Verbindung geringer Stabilität zusammen. Das Calciumnitrid ist auch vorwiegend ionogen. Bei dieser Verbindung ist das Kation zweiwertig und bereits kleiner; es bildet sich eine charakteristische Struktur aus, die durch eine dichteste Packung der großen Stickstoff Ionen bestimmt ist, in deren Lücken sich die kleineren Metallionen befinden.

Mit dem Scandium ergeben sich jedoch ganz andere Verhältnisse. Zur Diskussion steht bei diesem zunächst eine ionogene oder eine homöopolare Verbindung der Formel ScN. Beide Fälle sind aber gegenüber der metallischen Verbindung ScN energetisch offensichtlich benachteiligt. Scandium ist das erste der Übergangselemente, bei denen mit ihren nicht aufgefüllten 3d-Elektronen bekanntlich keine besonders bevorzugte Elektronenkonfiguration besteht. Ein Fluor-Atom entreißt einem Übergangsmetall-Atom dank seiner großen Elektronenaffinität Elektronen, wenn auch das zurückbleibende Ion keine besonders stabile Konfiguration besitzt. Der Stickstoff ist

jedoch wegen seiner stark negativen Elektronenaffinität nicht in der Lage, das gleiche zu tun. Andererseits neigen die Übergangselemente zur Ausbildung intermetallischer Verbindungen, und der kleine Radius des Stickstoff-Atoms wird jetzt auch von entscheidender Bedeutung; es können nämlich die Stickstoff-Atome in die Lücken der Metallgitter von Scandium, Titan usw. eingelagert werden. Diese Einlagerungsstrukturen sind bei allen Elementen von Scandium bis zum Nickel vertreten.

Allerdings wird diese Formulierung den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz gerecht. Durch Überführungsmessungen von Stickstoff in γ -Eisen bei 950° konnten Seith u. Daur²⁵⁾ feststellen, daß Stickstoff an die Anode wandert, während unter ähnlichen Bedingungen Kohlenstoff und Bor zur Kathode wandern. Der Stickstoff, der unter diesen Bedingungen im Eisen gelöst ist, ist also negativ aufgeladen und es ist anzunehmen, daß der Stickstoff in den Einlagerungsstrukturen im Mittel ebenfalls eine allerdings schwach negative Aufladung hat. Er gibt somit keine Elektronen an das Elektronengas ab, sondern nimmt vielmehr Elektronen, allerdings in geringem Ausmaß auf. Dieser ionogene Einschlag ist oben bereits beim Scandiumnitrid erwähnt worden, er dürfte zum Lanthan-nitrid zu- und zum Titanitrid abnehmen.

Kommt man zum Kupfer, so wäre hier nach den Größenverhältnissen von Metall zu Stickstoff die Ausbildung einer Einlagerungsstruktur grundsätzlich auch möglich, hier ist aber die Elektronenkonfiguration des einwertigen Kupfer-Ions mit 2, 6, 10 Außenelektronen energetisch begünstigt. Das Kupfer-Atom gibt das eine Elektron ab, und dieses wird von Stickstoff unter Ausbildung einer weitgehend ionogenen Verbindung aufgenommen. Die weiteren Elemente Zink, Gallium, Germanium neigen ebenfalls zur Ausbildung der gleichen stabilen Elektronenkonfiguration; die Ionengrößen nehmen in dieser Reihe aber sehr stark ab und die Ladungen steigen; die deformierende Wirkung der Kationen auf die großen, dreifach negativ geladenen Ionen wird dadurch sehr groß. Es werden Elektronen des Stickstoff-Ions in steigendem Ausmaße zu dem Metallion herübergezogen, was nichts anderes als eine Schwächung des ionogenen Charakters und zu gleicher Zeit die Ausbildung von Atombindung bedeutet. So kommt es zu den diamant-artigen Strukturen des Gallium- und Germaniumnitrids, die, wenn man in die 6. und 7. Gruppe kommt, wahrscheinlich durch Molekelgitter abgelöst werden.

Eingeg. 8. Februar 1944. [A. 26.]

²⁵⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 256 [1938].

Regelmäßigkeiten im sterischen Verlauf der katalytischen Hydrierung *)

Von Dr. HANS A. WEIDLICH

Chemische Abteilung des Allgemeinen Instituts gegen die Geschwulstkrankheiten im Rudolf-Virchow-Krankenhaus Berlin.

Das Formelbild, mit dem der organische Chemiker eine Molekel darzustellen pflegt, dient ihm als Symbol für sämtliche in der Molekel liegenden Eigenschaften. Während einige Größen, z. B. Zahl und Art der am Aufbau beteiligten Atome sowie deren Reihenfolge, ohne weiteres abzulesen sind, vermag der Fachmann eine Anzahl weiterer Eigenschaften herauszulesen, auch ohne daß sie besonders zum Ausdruck gebracht würden, wie etwa reaktionsfähige Stellen, Möglichkeit zum Auftreten von Stereoisomeren oder optisch aktiven Formen usw. Wollte man für alle Eigenschaften der Molekeln eigene Symbole einführen, so wäre die Klarheit und Übersichtlichkeit der Formelsprache verloren oder doch zumindest beeinträchtigt.

Will man für das Verhalten einer Substanz bei einer chemischen Reaktion Regeln aufstellen, und benutzt man als deren Grundlage Formelbilder, so muß man sich bewußt sein, daß diesen hierbei in noch stärkerem Ausmaß nur symbolische Eigenschaften zukommen, sie müssen grobe Vereinfachungen und Verallgemeinerungen sein; ohne dies wäre es nicht möglich, einen einfachen, leicht anwendbaren Ausdruck für das Reaktionsgeschehen zu geben und die nötige Anwendungsbreite zu ermöglichen.

Diese Feststellung erscheint notwendig, wenn im folgenden der Versuch gemacht werden soll, aus einem großen Versuchsmaterial Regelmäßigkeiten über den sterischen Ablauf der katalytischen Hydrierung aufzufinden und in einer Weise zu formulieren, die möglichst allgemein gültig ist, sich leicht einprägt und damit nützliche Anwendung finden kann. Die Ge-

setzmäßigkeiten des sterischen Ablaufs einer katalytischen Hydrierung sind, wie schon Ott¹⁾ betonte, in erster Linie energetische.

Besteht bei einer katalytischen Hydrierung die Möglichkeit zur Bildung verschiedener Stereoisomeren, so wird diejenige Form bevorzugt gebildet, die von den energetischen Verhältnissen der Reaktion, also einer Summe von Einflüssen, begünstigt ist. Wenn wir trotzdem bei der Aufstellung der Regeln im folgenden stereochemische Gesichtspunkte verwenden, so geschieht das, um eine bildliche Vorstellung und damit eine größere Anschaulichkeit zu erreichen. Infolgedessen gelten alle Regeln über den Ablauf gelenkter katalytischer Hydrierungen, sofern sie konstitutionelle Faktoren benutzen, nur insoweit, als der Energieinhalt der entstehenden Substanzen diesen konstitutionellen Einflüssen parallel läuft. Im übrigen sei betont, daß die folgenden Überlegungen nur für die Hydrierung mit katalytisch erregtem Wasserstoff gelten, also nicht für Reduktionen mit Natrium in Alkohol, Zinkstaub-Eisessig u. a., bei denen theoretisch und praktisch andere Verhältnisse und deshalb andere Regelmäßigkeiten vorliegen.

Als erste Regel kann die Feststellung gelten, daß die Anlagerung an eine Mehrfachbindung bei der katalytischen Hydrierung in der Weise erfolgt, daß beide Wasserstoff-Atome zueinander in cis-Stellung stehen; beide Wasserstoff-Atome treten von der gleichen Seite an die Molekel heran. Diese Regelmäßigkeit würde in Übereinstimmung mit

¹⁾ E. Ott u. R. Schröter, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 624 [1927].