

Mittheilungen.

624. V. Merz: Vermerke über den Magnesiumstickstoff.

(Eingegangen am 28. November.)

Die Reactionsverhältnisse des Borstickstoffs und Magnesiumstickstoffs sind noch wenig untersucht worden. Ergänzende Studien müssten wünschenswerth sein. Die vorbereitenden Versuche, bei denen Hr. L. Ehmann und später die HHrn. Fireman und Dr. Paschkowezky in dankenswerther Weise behülflich gewesen sind, brachten hinsichtlich der Magnesiumverbindung ein Paar bemerkenswerthe beziehungsweise zur Demonstration im Vorlesungsversuch geeignete Beobachtungen.

Nach Briegleb und Geuther¹⁾ verwandelt sich das Magnesium beim Glühen in einem Stickstoffstrom bekanntlich in Stickstoffmagnesium, $Mg_3 N_2$. Sie vertheilen Magnesiumfeile auf einige Porzellanschiffchen und erhitzen sie in einem Porzellanrohr, das in einem Windofen mit Schornstein liegt, unter Durchleiten von Stickstoff, möglichst schnell auf hohe Temperatur. Der Stickstoff wird lebhaft absorbirt, so dass vorgelegtes Wasser rasch zurücksteigt.

Um nun die Gasaufnahme beziehungsweise synthetische Bildung des Magnesiumstickstoffs experimentell bequem zu zeigen, wird zweckmässig so verfahren, dass man 1.5—2 g scharf getrocknetes Magnesiumpulver in eine circa 20 cm lange und 12—13 mm im Lichten weisende Eprouvette aus ganz schwer schmelzbarem Glase bringt. Am besten dient das Glas eines Verbrennungsrohrs. Der Eprouvette wird mittelst dicken Kautschukschlauchs ein etwas engeres Rohr dicht angezogen und dieses ist mit einer im Kautschukstopfen sitzenden Gaszuleitungsröhre und einer seitlich angeschmolzenen Gasableitungsröhre versehen. Man verbindet letztere durch nicht zu dünnen Kautschukschlauch mit einer in gefärbtes Wasser tauchenden, vertical gestellten, hohen, oben für einen Theil der Länge wieder heruntergebogenen Glasröhre und lässt nun durch den Apparat sorgfältig getrockneten und eventl., der Vorsicht halber, auch über glühendes Kupfer geleiteten Stickstoff (aus der Luft abgeschieden) strömen, bis zur Verdrängung aller Luft. Dann wird das Magnesium stark ausgebreitet und in der fast horizontal einzuspannenden Eprouvette mit zwei grossen Bunsen'schen Zwei- oder Dreibrennern möglichst hoch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 228.

erhitzt. Soweit sich Magnesium und Glas berühren, tritt bald intensive Schwärzung beziehungsweise die Bildung von Silicium ein. Nach 2 oder 3 Minuten (vom Beginn des Glühens an) sperrt man das Gaszuleitungsrohr der Eprouvette etwa durch eine Klemmschraube und nun hebt sich in der Steigröhre das vorgelegte gefärbte, etwa tief indigoblaue Wasser zusehends, so dass es die fast 3 Meter hohe Röhre in 2—3 Minuten erstieg. Es musste wieder Stickstoff zugeleitet werden — und konnte übrigens der Absorptionsversuch, zunächst mit so zu sagen identischem Erfolge, mehrfach wiederholt werden¹⁾.

Beim längeren Glühen (40—60 Minuten) im Stickstoffstrom geht das Magnesium in der Eprouvette gänzlich in Magnesiumstickstoff über. Dieser bildet eine leichte, lockere, unschwer zerbrechliche, dabei lichtgelbe, meistens schwach grünlich-graustückige Masse, welche hie und da einen orangenen Anflug zeigt, sich beim Erhitzen satter gelb und schliesslich rothbraun (oder als Pulver eher ziegelroth) färbt. Dem Glase baftet die Stickstoffverbindung wenig an und kann nahezu vollständig davon abgelöst werden. Sie riecht, an die Luft gebracht, so auf einem geräumigen Uhrenglas vertheilt, bald deutlich nach Ammoniak und giebt mit nahe gebrachter Salzsäure, insbesondere beim Anhauchen, recht hübsch die Salmiakreaktion. Mit nicht zu viel Wasser vermischt, löst sich das Stickstoffmagnesium ähnlich wie gebrannter Kalk. Es erfolgt heftige Erhitzung, Dampfbildung, starke Volumenzunahme und zudem aber ein Farbenwechsel, indem an Stelle des Magnesiumstickstoffs weisses Magnesiumdihydroxyd tritt. Ammoniak entweicht hierbei, wie bekannte Proben zeigen, in grosser Menge.

Noch anschaulicher wird der durch Magnesiumstickstoff vermittelte Uebergang des Luftstickstoffs in Ammoniak, wenn man zu 1.5—2 g Magnesiumverbindung auf dem Boden eines geräumigen Kolbens (1.5—2 Liter) das erforderliche Wasser setzt. Beinahe sofort entsteht stossweise Ammoniak, wie das Zurückfahren des Experimentators von der Mündung des Kolbens beim Riechversuch und das augenblickliche Blauwerden eingeführter langer, breiter Streifen feuchten rothen Lackmuspapiers oder das Braunwerden solcher Streifen gelben Curcumapapiers es beweisen. Versenkt man in den Kolben ein paar mit starker Salzsäure befeuchtete Federbärte, welche in einer Glassröhre sitzen mögen, so verschwindet diese ganze Vorrichtung rasch in weissen, undurchsichtig dichten Salmiakwolken.

¹⁾ Versuche bei noch höherer Temperatur unter Benutzung der Gebläseflamme, fielen weniger günstig aus. Das Wasser erstieg oben angegebene Höhe erst in 4—5 Minuten. Auch macht diese Art der Versuchsausführung (wegen des Manipulirens mit der Gebläseflamme) mehr Umstände.

Selbstverständlich übrigens wird sich der Absorptionseffekt durch die Anwendung grösserer Magnesiummengen durchweg noch sehr erhöhen lassen.

Die Versuche im Kolben gelingen übrigens ungefähr gleich gut mit einem Präparat, das durch 20—25 Minuten langes Glühen von Magnesium im Stickstoffstrom bereitet wurde. Und auch das Gemisch aus Magnesiumstickstoff mit vieler Magnesia, welches beim Verbrennen des Magnesiums unter beschränktem Luftzutritt¹⁾ (so im Tiegel mit durchlochtem Deckel) entsteht, kann gebraucht werden.

Magnesiumstickstoff demonstriert sich übrigens von selbst beim Circuliren in der Zuhörerschaft wieder und wieder durch den ausgesprochenen Geruch nach Ammoniak.

Briegleb und Geuther führen an, dass Magnesium und Ammoniak erst bei Temperaturen, wo dieses Gas eine Zersetzung für sich erleiden muss, auf einander wirken. Sie benutzten für die Darstellung ihres Magnesiumstickstoffs auch nicht Ammoniak, sondern allein Stickstoff.

Und doch lässt sich im bequemen Vorlesungsversuch zeigen, dass erstes Gas und wenigstens pulverförmiges Magnesium leicht reagiren. Selbstverständlich muss das Ammoniak von aller Feuchtigkeit und von Kohlendioxyd frei sein. Es wurde aus mit Aetznatron versetztem conc. Salmiakgeist durch Erwärmen entwickelt und nach einander durch einen Aetzkalithurm, zwei Aetzkalkthürme und ein gut $1\frac{1}{2}$ Meter langes Rohr mit Aetzkalkstücken geleitet. Dann strömte das trockne Ammoniak in eine Kugelröhre aus möglichst schwer schmelzbarem Glas, welche $1-1\frac{1}{4}$ g Magnesiumpulver (scharf getrocknet) enthielt, und endlich durch ein kleines U-förmiges Kalirohr in vorgelegtes Wasser. Sobald sich der Gasstrom so zu sagen rückstandslos in diesem verliert und also keine Luft mehr enthält (was allerdings erst nach ziemlich langer Zeit eintritt), kann das Magnesium erhitzt werden. Die Flamme eines Bunsen'schen Einbrenners reicht bei gutem Gasdruck mehr wie aus. Nach dem Vorwärmen und (bei dem eingehaltenen Verfahren) 1—2 Minuten langem Erhitzen, stellte sich plötzlich ein viel lebhafteres Glühen resp. eine förmliche Entzündung ein, welche so weit ersichtlich von einem oder doch nur wenigen Punkten am Rande der Magnesiumoberfläche ausging und mit mässiger Geschwindigkeit auch dann über dieselbe fortschritt, wenn die Gasflamme sofort entfernt wurde. Doch entgingen in diesem Falle, wenigstens meistens, kleine Mengen von Magnesium der Verbrennung.

Noch etwas vor der eigentlichen Entzündung bildete sich merklich und während der Verbrennung stromweise ein in Wasser nicht mehr lösliches Gas. Dasselbe ist (leichte Brennbarkeit, Art der Flamme u. s. w.) wenigstens in der Hauptsache, offenbar Wasserstoff. Nach drei bis vier Minuten von der Entzündung an, hörte die Wasserstoffentwicklung bei ungeändertem, nicht allzustarkem Erhitzen zwar nicht ganz auf, wurde aber sehr unbedeutend.

¹⁾ Mallet, Jahresbericht der Chemie 1878, 241

Ein paar quantitative Bestimmungen über die Verhältnisse beim obigen Verbrennungsvorgang schienen angezeigt zu sein. Angewandt wurde durch scharfes Trocknen (180–200°) von anhaftender Feuchtigkeit befreites Magnesiumpulver. Versuchsausführung wie früher. Die Gewichtszunahme des Metalls im Ammoniakstrom ist, nach je 15 bis 20 Minuten währendem Glühen, 2–3 mal bestimmt worden. Sie betrug bei der zweiten Wägung, obschon der Magnesiumstickstoff in der Kugelröhre nach der ersten Wägung (mittelst eines Drahthakens) möglichst zertrümmt und zerkleinert worden war, nur etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ pCt. vom Gewicht des Magnesiums und war bei der dritten Wägung ganz unbedeutend.

Nachfolgende Daten über die Gewichtszunahme des Magnesiums beim wiederholten Glühen im Ammoniakgas bezeichnen dieselbe in Procenten der entstandenen Verbindung. Die Formel des Briegleb-Geuther'schen Magnesiumstickstoffs, $Mg_3 N_2$, erheischt 28 pCt. Stickstoff.

a)	26.09	26.49	26.59	pCt. Stickstoff.
b)	26.35	26.96	—	»
d)	26.42	26.76	—	»
c)	26.44	26.60	—	»

Nach diesen Resultaten verbrannten im Ammoniakgas circa 95 pCt. des Magnesiums zu Magnesiumstickstoff. Das übrige Metall wirkte schwärzend beziehungsweise offenbar reducirend auf das Glas der Kugelröhre ein und blieb daher unazotirt¹⁾.

Wasserstoff ist im normalen Magnesium-Ammoniakderivat nicht enthalten. Die (soweit möglich durchgeföhrte) Verbrennung dreier Präparate im Sauerstoffstrom ergab zwar 0.10, 0.25 und 0.13 pCt. Wasserstoff. Doch sind diese Mengen unerheblich und müssen durch einen geringen Gehalt des sehr leicht zersetzlichen Magnesiumstickstoffs an Magnesiumdihydroxyd erklärt werden.

1) Bei den obigen Versuchen diente Magnesium aus zwei verschiedenen Bezugsquellen. Nachträgliche drei Versuche mit noch anderem Magnesium ergaben eine Stickstoffaufnahme zu 27.12, 26.71 und 26.72 pCt. (bezogen auf das Verbrennungsproduct). Sie sind einige Monate später ausgeführt worden. Merkwürdiger Weise hielten die Kugelröhren, welche doch aus demselben Vorrath böhmischen Glases wie früher angefertigt worden waren, jetzt bei diesen und auch anderen Versuchen ein mehr als einmaliges Glühen absolut nicht mehr aus, obschon die übrigen Eigenschaften des Glases, soweit zu erkennen, noch die gleichen waren.

Compactes Magnesium, z. B. blanker, in kleine Stücke zerschnittener Draht überzieht sich beim Erhitzen im Ammoniakstrom mit etwas Stickstoffverbindung und wird dann nur sehr schwer weiter angegriffen.

Beim lange fortgesetzten Glüben im Ammoniakstrom geht das Gewicht des Magnesiumstickstoffs in die Höhe und zwar zweifelsohne in Folge Oxydation, weil eben alle und jede Spur Feuchtigkeit oder Luft nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Verbrennung des Magnesiums im Ammoniakstrom erfolgt bei einer Temperatur, wo reiner Stickstoff auf dasselbe nur langsam einwirkt und das Ammoniak, wie übrigens aus schon Gesagtem folgt, sich noch sehr wenig dissociirt.

Wird der bei der Magnesium-Ammoniakreaction frei gewordene Wasserstoff aufgefangen (d. h. von vor Eintritt der lebhaften Reaction bis nach deren Beendigung), so ergiebt sich per 1 g Magnesium circa 1 Liter (uncorr.). Das Gewichtsverhältniss dieses Wasserstoffs zu dem vom Magnesium gebundenen Stickstoff (erste Wägung) wurde bei vier Versuchen wie 3.18, 3.10, 3.02 und 3.11 zu 14 befunden, statt 3 : 14.

Zwei Versuche mit Magnesium und Stickstoff ergaben bei je halbstündigem Erhitzen auf Temperaturen, wo Ammoniak und jenes Metall schon leicht reagiren, Präparate mit 6.9 und 11.4 pCt. Stickstoff (nach Gewichtszunahme). Bei fortgesetztem, wieder halbstündigem, nun relativ starkem Glühen des II. Präparats (mit 2 Bunsen'schen Dreibrennern) stieg der Stickstoffgehalt auf 24.8 pCt.

In einem III. Fall wurde Magnesium eine Stunde und dann noch eine halbe Stunde, wie zuletzt angegeben, im Stickstoffstrom geglüht. Das Reactionsproduct enthielt 25.2 beziehungsweise 25.3 pCt. Stickstoff.

Noch sei erwähnt, dass die Azotirung auch relativ erheblicher Mengen von Magnesium durch Ammoniak im Verbrennungsrohr, so weit ein paar Versuche beweisen können, unschwer gelingt. Sie erfolgt unter langsam schreitender, aber lebhafter Verbrennung.

Näheres über die Darstellungs-, sowie über Reactionsverhältnisse des Magnesiumstickstoffs später. Auch soll ermittelt werden: ob das Magnesium nicht, wenigstens hie und da, zur Desazotirung organischer Stoffe benutzt werden kann.

Zürich, Universitätslaboratorium.