

298. O. Emmerling: Zur Kenntniss des Stickstoffmagnesiums.

[Aus dem I. Berliner Universitäts - Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Stickstoffmagnesium, Mg_3N_2 , von Geuther und Briegleb¹⁾ durch Ueberleiten von Stickstoff oder Ammoniak über glühendes Magnesium erhalten, ist eine Substanz, welche seit der Entdeckung des Argons sich häufiger in den Händen der Chemiker befindet. Bekannt ist seine grosse Reactionsfähigkeit mit Wasser: Die Begierde, sich damit zu verbinden, ist so energisch, dass die Conservirung des Präparates eine schwierige ist.

Um so auffallender muss es erscheinen, dass es sich vielen anderen Reagentien gegenüber ganz indifferent verhält. Bereits Geuther und Briegleb untersuchten die Einwirkung von Alkohol und Aethyljodid, ohne auch bei höherer Temperatur eine Umsetzung zu bemerken. Die Temperatur kann nach meinem Beobachten im geschlossenen Rohr bis über 200° gesteigert werden, ohne dass eine Reaction eintritt.

Säurechloride sind ebenfalls ohne Einwirkung. Dagegen erweisen sich die Säureanhydride der organischen Säuren sehr reaktionsfähig. Untersucht wurden bis jetzt Essigsäureanhydrid und Benzoëssäureanhydrid.

Lässt man Essigsäureanhydrid langsam auf gepulvertes Stickstoffmagnesium tropfen, so tritt starke Erwärmung ein, welche bis zum Siedepunkte der Flüssigkeit steigt. Erwärmt man bei Nachlassen der Reaction noch eine halbe Stunde zum Kochen, und destillirt sodann bis zur Trockne ab, so gelingt es leicht, aus dem Destillat beim Fractioniren eine bei 80—82° siedende Flüssigkeit zu isoliren, welche aus Acetonitril besteht. Die Ausbeute beträgt nur ca. 15 pCt. vom angewandten Essigsäureanhydrid.

Mischt man Benzoëssäureanhydrid mit gepulvertem Stickstoffmagnesium, so tritt nach kurzer Zeit ebenfalls Erwärmung ein. Das Anhydrid schmilzt, und es macht sich ein bittermandelölartiger Geruch bemerkbar. Nach halbstündiger Erhitzung destillirt man ab. Das Destillat enthält neben unverändertem Benzoëssäureanhydrid nicht unbedeutende Mengen bei 90—93° siedenden Benzonitrils, welches in diesem Falle etwa 42 pCt. beträgt.

Die Versuche wurden verschiedenfach abgeändert, z. B. das Anhydrid durch eine Röhre geleitet, in welcher Stickstoffmagnesium zum Glühen erhitzt war, ohne dass bessere Ausbeuten erzielt wurden; in letzterem Falle war sie sogar geringer in Folge weiterer Zersetzungen.

Die Säuren selbst an Stelle ihrer Anhydride zu verwenden, ist nicht möglich, sie erweisen sich dem Stickstoffmagnesium gegenüber ganz indifferent.

¹⁾ Jahresber. 1865, 189.