

## c) Volumetrische Stickstoffbestimmung.

0.0842 g Sbst.: 20.1 ccm N (24°, 756 mm) = 22.29 mg N.

Ber. N 26.66. Gef. N 26.47.

d) In 0.1183 g Sbst. wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert.

(1 ccm  $\text{KMnO}_4 = 0.002257 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .)

Verbraucht wurden 22.64 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung = 0.0511 g  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

Ber.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . 42.86. Gef. 43.29.

#### 54. W. Eidmann und L. Moeser: Ueber die Bildung von Magnesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

Die Bildung von Magnesiumnitrid bei der unvollständigen Verbrennung des Magnesiums an der Luft wurde zuerst beobachtet und untersucht von Mallet<sup>1)</sup>. Derselbe verbrannte zum Zwecke eines Vorlesungsversuches Magnesiumband an der Luft, wobei geschmolzenes Metall brennend in einen untergestellten Tiegel tropfte. Beim Ausspülen des Letzteren mit Wasser bemerkte er einen deutlichen Ammoniakgeruch, der auf die Bildung von Stickstoffmagnesium schliessen liess. Bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung erkannte er bald, dass der ungenügende Luftzutritt die Ursache dieser Nitridbildung war. Um möglichst viel Magnesium in Nitrid überzuführen, erhitze er das pulverförmige Metall im offenen Tiegel bis zur Entzündung und bewirkte durch zeitweiliges Umrühren, dass auch die unteren Theile der Masse in Reaction traten. Auf diese Weise gelang es ihm, bis zu 27.5 pCt. des angewandten Magnesiums in die Stickstoffverbindung überzuführen. Merz<sup>2)</sup> bestätigte die Richtigkeit der Mallet'schen Ergebnisse und empfiehlt als Vorlesungsversuch, um die Ueberführung des Luftstickstoffs in Ammoniak durch Magnesiummetall zu zeigen, dieses in einem mit durchlochem Deckel versehenen Tiegel zu erhitzen. Cl. Winkler<sup>3)</sup> zeigte, dass beim Verbrennen von Magnesiumband an der Luft sowohl das abfallende Oxyd als auch der Oxydrauch frei von Magnesiumnitrid ist. Dagegen beobachtete er beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesium und Magnesiumoxyd im einseitig geschlossenen Rohr — also bei ungenügendem Luftzutritt — eine wenn auch nur geringe Nitridbildung.

Bei allen diesen Versuchen, das Magnesiumnitrid durch Erhitzen des Magnesiums an der Luft zu erhalten, wurden jedoch nur

<sup>1)</sup> Chem. News, 38, 39 [1878].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3942 [1891].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 121 und 122 [1890].

verhältnissmässig geringe Nitridmengen gebildet; ein grosser Theil des Magnesiums blieb entweder unverändert oder verbrannte zu Oxyd.

Bedeutendere Nitridmengen erhielten 1896 Rossel und Franck<sup>1)</sup> bei dem Erhitzen von Magnesium und Calciumcarbid, wobei das Magnesium der Hauptsache nach in Magnesiumnitrid übergeht, während das Calciumcarbid oxydirt wird.

An Stelle des Calciumcarbids lassen sich, wie wir gefunden haben, auch viele andere Körper mit Erfolg anwenden. Theils sind dies Oxyde, auf welche das Magnesium reducirend einwirkt, theils sind es schwer flüchtige Metalle und gewisse andere Stoffe, die keine oder eine nur unwesentliche Veränderung bei der Reaction erleiden.

Von der ersten Gruppe sind zu nennen: Calcium-, Strontium-, Baryum-, Chrom-, Eisen-, Kupfer-Oxyd, Mangan-, Nickel-, Kobalt-Oxydul. Das Mischungsverhältniss dieser Oxyde mit Magnesium ist so zu wählen, dass ein Verdampfen und Umherschleudern der Masse nicht mehr eintritt, jedoch die für die Nitridbildung erforderliche helle Gluth entsteht. So nimmt man z. B. bei Chromoxyd am besten auf 1 Gewichtstheil Oxyd 3 Gewichtstheile Magnesium ( $1 + 3$ ), bei Calciumoxyd  $1 + 1$ , bei Kupferoxyd  $1 + 4$ . Bei Ausführung der Versuche genügt es, die Masse im unbedeckten Eisentiegel bis zum Erglühen der Oberfläche zu erhitzen, da die Reactionswärme alsdann hinreicht, den Versuch zu Ende zu führen.

Zur zweiten Gruppe gehören Eisen, Kupfer, Silber, Blei, Magnesiumoxyd, Siliciumcarbid. Man verfährt am besten nach folgender Vorschrift. Gleiche Gewichtstheile Magnesium und Eisen (oder eines anderen der genannten Stoffe) werden in Pulverform gemischt und in einem unbedeckten Eisentiegel mit starker Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt die Reaction ein, indem die Masse von oben nach unten vorschreitend in helle Gluth gerät. Zum Gelingen des Versuchs ist es in diesen Fällen wesentlich, während der Dauer der Reaction (5–10 Minuten) die Flamme nicht zu entfernen.

Alle diese Reactionsproducte zeigen mehr oder weniger die gelbe Farbe des Magnesiumnitrids und geben mit Wasser übergossen unter sofortiger heftiger Erhitzung eine starke Ammoniakentwicklung. Bei Anwendung von Eisen, Kupfer, Silber, Blei ergiebt die Untersuchung der erhaltenen Reactionsproducte, dass die beigemengten Metalle der Hauptsache nach unverändert geblieben und die direct oxydirbaren (Eisen, Kupfer, Blei) nur in den oberen Schichten der Masse theilweise oxydirt worden sind. Als Beispiel für die gebildete Nitridmenge sei angeführt, dass die Analyse einer Durchschnittsprobe des aus gleichen Theilen Eisen und Magnesium erhaltenen Gesamtproductes einen Gehalt von 36 pCt. Nitrid ergab.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 20, 38 [1896].

Da nicht nur Metalle, wie Eisen und Kupfer, die leicht Sauerstoff aufnehmen, beim Erhitzen mit Magnesium an der Luft dessen Nitridbildung begünstigen, sondern auch Edelmetalle, wie Silber, oder indifferente Stoffe, wie Magnesiumoxyd, so geht daraus hervor, dass diese Stoffe nicht oder doch nur in unbedeutendem Maasse durch Sauerstoffentziehung die Bildung des Magnesiumnitrids begünstigen. Vielmehr scheint es uns, dass das Magnesium durch diese Stoffe aufgelockert wird und so der Luft mehr Angriffspunkte bietet, wobei durch vermehrte Oxydation das Magnesium auf die zur raschen Stickstoffabsorption erforderliche helle Gluth gebracht wird.

Um die Bedingungen festzustellen, unter welchen das bei Luftzutritt erhitzte Magnesium zur möglichst ausgiebigen Stickstoffbindung veranlasst wird, wiederholten wir die Versuche von Mallet und Merz und fanden, dass die Temperatur sowohl wie die Art des Luftzutritts von grösster Wichtigkeit für die Nitridbildung sind. Wir erhitzen zunächst Magnesiumpulver in einem eisernen Tiegel, dessen Deckel mit einem erbsengrossen Loch versehen war, mittels Teclu-Brenner eine halbe Stunde lang zum mehr oder weniger starken Glühen. In allen Fällen bestand das Reactionsproduct aus drei Schichten, einer oberen, weissen von Magnesiumoxyd, einer mittleren, grauschwarzen von der Hauptsache nach unverändertem Magnesium und einer unteren, grünlich-gelben Schicht von Magnesiumnitrid. Die relativen Mengen dieser drei Schichten waren sehr wechselnde, und zwar fanden wir, dass die unterste Schicht sich auf Kosten der mittleren um so mehr vergrössert, dass also um so grössere Nitridmengen entstehen, je stärker der Tiegel namentlich am Boden erhitzt wird. Die besten Resultate erhielten wir bei Anwendung des Gebläses, in welchem Falle fast kein Magnesium unverändert bleibt. Auch beim Erhitzen von Magnesiumpulver im offenen Tiegel bilden sich unter dieser Bedingung erhebliche Nitridmengen. Während Mallet bei seinen Versuchen nur bis 27.5 pCt. des angewandten Magnesiums im Stickstoffmagnesium überführen konnte, gelang es uns leicht, im offenen Tiegel bis zu 60 pCt. des angewandten Magnesiums in die Stickstoffverbindung umzuwandeln, durch anfangs vorsichtiges, später starkes, viertelstündiges Erhitzen vor dem Gebläse. Ein längeres Glühen ist zu vermeiden, weil dann kein Stickstoff mehr absorbiert, wohl aber das entstandene Nitrid durch Zutritt von Luftsauerstoff nach und nach in Oxyd übergeführt wird. Setzt man das Erhitzen sehr lange fort, so hat man schliesslich nur noch Oxyd.

Ausser der Temperatur ist in zweiter Linie auch die Grösse der Deckelöffnung von wesentlichem Einfluss auf die Menge des gebildeten Nitrids. Wir fanden, dass die Oxydschicht geringer wurde, wenn wir die Deckelöffnung kleiner wählten. Am geeignetesten erwies sich eine stecknadelgrosse Oeffnung, bei deren Anwendung eine

nur eine millimeterdicke, weisse Oxydschicht entsteht. Zur vollständigen Umwandlung des Magnesiums genügt unter diesen Umständen ein 15–20 Minuten dauerndes Erhitzen vor dem Gebläse.

Zur Ausführung des Versuchs verfährt man am besten folgendermaassen: Einen kleinen Eisentiegel füllt man zu zwei Drittel mit Magnesiumpulver und bedeckt ihn mit einem durchlochtem Eisendeckel. Um die Oeffnung in der nöthigen Feinheit herzustellen, klebt man auf das erbsengrosse Loch des Deckels angefeuchtetes Asbestpapier und durchsticht dieses mit einer Stecknadel. Zur Herstellung eines luftdichten Verschlusses verkittet man den Raum zwischen Deckelrand und Tiegel mit angefeuchteter Asbestmasse und vertreibt dann die Feuchtigkeit durch vorsichtiges Erhitzen des oberen Theils des Tiegels. Hierauf erhitzt man mit der schräg gestellten Flamme des Gebläses den Tiegel 15–20 Minuten lang auf helle Rothgluth. Das erkaltete Reactionsproduct stellt eine gelbgrüne Masse dar, bedeckt mit einer dünnen, weissen Schicht. Die gelbgrüne Masse besteht aus nahezu reinem Magnesiumnitrid (gefunden 96–98 pCt.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ), während die obere weisse Schicht Magnesiumoxyd ist. Bei unzureichender Erhitzung finden sich dunkle Stellen von unvollständig umgesetztem Magnesium.

Das Gesamtproduct enthält bei richtig durchgeführter Operation 78–80 pCt. Magnesiumnitrid und 20–22 pCt. Magnesiumoxyd. Vergleichen wir dieses Ergebniss mit dem theoretischen Procentgehalt an Magnesiumnitrid für den Fall vollständiger gleichzeitiger Absorption des Luft-Stickstoffs und -Sauerstoffs, so sieht man, dass die erhaltene Menge Magnesiumnitrid (78–80 pCt.) der berechneten (82.3 pCt.) sehr nahe kommt.

## 55. Clemens Winkler: Anorganische Chemie und physikalische Chemie.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass die Pflege der anorganischen Chemie neuerdings vielfach die Gründlichkeit vermissen lasse, die ihr früher eigen gewesen ist, schon weil die Kunst des Analysirens, die ja der anorganische Chemiker unbedingt beherrschen muss, sich sichtlich im Rückgange befinde. Auch hatte ich Gelegenheit genommen, der mehr und mehr Platz greifenden Ansicht, dass physikalische Chemie und anorganische Chemie sich deckende Begriffe seien, mit kurzen Worten entgegenzutreten, damit es nicht

<sup>1)</sup> Clemens Winkler, diese Berichte, 33, 1693 [1900].