

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate  
XXVII<sup>1</sup>

Hydrazinbildung und Stickstoff-Fixierung bei der  
Hydrolyse von Bariumnitrid, Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its  
Derivatives XXVII<sup>1</sup>

Formation of Hydrazine and Fixation of Nitrogen  
during Hydrolysis of Barium Nitride, Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

KARL-HEINZ LINKE und KLAUS SCHRÖDTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. 26 b, 736 [1971]; eingegangen am 10. Mai 1971)

Unsere Arbeiten über Erdalkalipernitride der ungefähren Zusammensetzung Me<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Me = Ba, Sr, Ca), hergestellt durch thermische Zersetzung der entsprechenden Azide, hatten gezeigt, daß bei der vollständigen hydrolytischen Zersetzung dieser amorphen Verbindungen neben Ammoniak auch Hydrazin, Stickstoff und Wasserstoff gebildet werden<sup>2</sup>. Als Zwischenstufe bei diesen Zersetzungen konnten wir Komplexe dieser Erdalkalimetalle mit molekularem Stickstoff IR-spektroskopisch und analytisch nachweisen<sup>3</sup>.

Im Rahmen unserer Untersuchung des Systems Barium-Stickstoff stellten wir fest, daß Bariumnitrid, Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, hergestellt durch Umsetzung von Barium mit Stickstoff (500–550 °C, 5–6 Stdn.)<sup>4</sup>, ein dem Bariumpernitrid, Ba<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ähnliches chemisches Verhalten zeigt.

Wird Bariumnitrid in halbkonzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung hydrolysiert, so entstehen neben Ammoniak ebenfalls Hydrazin, Stickstoff und Wasserstoff. Der Anteil des Hydrazinstickstoffs am Gesamtstickstoff lag bei allen untersuchten Proben bei 6–8 Prozent. Die Menge und die Zusammensetzung der gebildeten gasförmigen Produkte (Stickstoff und Wasserstoff) waren unterschiedlich. Bemerkenswert ist, daß das Molverhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff jedoch immer etwas größer als 1 : 3 gefunden wurde, so daß neben einem möglichen Zerfall von Ammoniak auch eine Zersetzung von Stickstoffwasserstoff-Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen vorliegen dürfte. Auf die Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 neben der Bildung von Ammoniak bei der Zersetzung von Bariumnitrid mit Salzsäure war bereits früher hingewiesen worden<sup>5</sup>. Hydrazin, charakterisiert durch Umsetzung mit Benzaldehyd als Benzaldazin, bestimmten wir jodometrisch, Stickstoff und Wasserstoff massenspektrometrisch, Ammoniak nach Oxydation des

Hydrazins zu Stickstoff nach der Kjeldahl-Methode.

Bei der Hydrolyse von Strontium- und Calciumnitrid, hergestellt durch Reaktion der Metalle mit Stickstoff (Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: 550 °C, 6 Stdn.; Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: 1100 °C, 12 Stdn.)<sup>4</sup> konnten wir ebenfalls die Bildung von Hydrazin beobachten. Während wir den Anteil des Hydrazinstickstoffs am Gesamtstickstoff bei der Zersetzung von Strontiumnitrid mit halbkonzentrierter Salzsäure zu 3–5% bestimmten, lag der Wert für das Calciumnitrid unter 1 Prozent. Kürzlich berichteten GAUDÉ und LANG<sup>6</sup>, daß sie bei der Hydrolyse von Strontiumnitrid ebenfalls Hydrazin nachweisen konnten. Sie stellten fest, daß bei sehr langem Erhitzen des rohen Strontiumnitrids unter Stickstoff Proben erhalten werden, bei deren Hydrolyse sich bis zu 14,5% des Stickstoffs im gebildeten Hydrazin befinden.

Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von unvollständig hydrolysiertem Barium- und Strontiumnitrid konnten wir wie bei den entsprechenden Pernitriden<sup>3</sup>, neben den zu erwartenden IR-Absorptionsbanden der jeweiligen Hydroxide, das Auftreten starker IR-Absorptionen im Bereich von 1900–2000 cm<sup>-1</sup> beobachten, die nur der N≡N-Valenzschwingung koordinierter N<sub>2</sub>-Molekeln zugeordnet werden können (N<sub>2</sub>-Fixierung). Die Banden weisen die größte Intensität auf, wenn das Nitrid nur der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird und verschwinden bei Verwendung eines Überschusses an Wasser oder beim Erhitzen der Probe. Das partiell hydrolysierte Bariumnitrid zeigt die IR-Absorption bei 1965 cm<sup>-1</sup>, also an der gleichen Stelle wie das teilweise hydrolysierte Bariumpernitrid<sup>3</sup>. Beim Strontiumnitrid liegt diese Bande bei 1990 cm<sup>-1</sup> (Sr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 2030, 2055 cm<sup>-1</sup><sup>3</sup>). Eine entsprechende Absorptionsbande bei dem teilweise hydrolysierten Calciumnitrid ist nicht festzustellen.

Das Auftreten von Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak in den Hydrolyseprodukten des Bariumnitrids zeigt, daß bei der Bildung des Nitrids aus den Elementen keine vollständige Umsetzung des Stickstoffs zum N<sup>3-</sup>-Ion erfolgt. Für den Mechanismus der Nitridbildung kann daraus gefolgert werden, daß nach einer Adsorption bzw. Chemiesorption der N<sub>2</sub>-Molekel am Metall eine sukzessive Spaltung der Dreifachbindung des Stickstoffs durch Reduktion eintritt. Diimin konnten wir bei der Zersetzung von Bariumnitrid in Gegenwart von Fumarsäure allerdings nicht nachweisen.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-H. LINKE, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln I, Zülpicher Str. 47.

<sup>1</sup> XXVI. Mitt.: K.-H. LINKE, H. J. GÖHAUSEN, H. LINGMANN u. D. SKUPIN, Chem. Ber., im Druck.

<sup>2</sup> K.-H. LINKE u. H. LINGMANN, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 89 [1969].

<sup>3</sup> K.-H. LINKE u. R. TAUBERT, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>4</sup> A. V. ANTROPOFF u. K. H. KRÜGER, Z. physik. Chem. A **167**, 49 [1933].

<sup>5</sup> S. M. ARIJA, J. A. PROKOFEWA u. I. I. MATWEJWA, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **25**, 634 [1955]; C **1956**, 14290.

<sup>6</sup> J. GAUDÉ u. J. LANG, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., Sér. C **271**, 510 [1970].