

316. Wilhelm Moldenhauer gemeinsam mit H. Möttig: Über die Vereinigung von Alkalimetallen und Stickstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 21. Juni 1929.)

Während sich Lithiummetall durch eine besonders große Reaktionsfähigkeit gegenüber freiem Stickstoff auszeichnet, sind die übrigen Alkalimetalle mit gewöhnlichem Stickstoff überhaupt nicht zur Reaktion zu bringen. Vereinigung mit Stickstoff findet aber statt, wenn derselbe sich in elektrisch aktiviertem Zustande befindet. Dies wurde zuerst von Salet¹⁾ beobachtet, als er Stickstoff in einer Geißlerschen Röhre mit metallischem Natrium erhitzte, während später Gehlhoff und Rottgardt²⁾ zeigten, daß Stickstoff unter ähnlichen Bedingungen auch mit Kalium, Rubidium und Caesium reagiert. Nach ihren Beobachtungen nimmt die Leichtigkeit der Aufnahme aktivierten Stickstoffs in der Reihenfolge Na, K, Rb, Cs, d. h. mit steigendem Atomgewicht zu. Auch der aktive Stickstoff von Strutt³⁾, sowie die von Wendt und Grubb⁴⁾ dargestellte, angeblich von dem Struttischen Stickstoff sich unterscheidende, aktive Modifikation vereinigen sich beide leicht mit Natrium. Stickstoff-haltige Reaktionsprodukte erhielten schließlich noch Fr. Fischer und Schröter⁵⁾, als sie Alkalimetalle mittels eines in flüssigem Stickstoff brennenden Lichtbogens zerstäubten. Ihre Annahme, daß es sich hierbei um eine rein thermische Synthese handele, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

Welche Körper sich bei der Vereinigung von Alkalimetall und aktiviertem Stickstoff bilden, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Soweit sich die Autoren der eben genannten Arbeiten überhaupt mit den chemischen Eigenschaften der gebildeten Körper befaßten, begnügten sie sich mit den Angaben, daß der Stickstoff leicht wieder abspaltbar sei, sowie, daß bei der Zersetzung mit Wasser Entwicklung von Ammoniak stattfände, woraus sie den etwas voreiligen Schluß zogen, daß aktivierter Stickstoff mit Alkalimetallen in gleicher Weise, wie gewöhnlicher Stickstoff mit allen anderen Leichtmetallen, nämlich unter Bildung echter Nitride, reagiere. Das Irrige dieser Auffassung wird in der nachfolgenden Abhandlung, die die Bindung von Alkalimetallen an einen durch dunkle elektrische Entladungen aktivierten oder angeregten Stickstoff zum Gegenstand hat, gezeigt werden.

Zur Erzeugung der Entladungen diente ein Funken-Induktor, der bei einer Belastung des primären Stromkreises mit durchschnittlich 18 Volt und 0.5—1.0 Ampère eine Funkenstrecke von etwa 2 cm lieferte. Die Versuche selbst wurden in einem länglichen Glasgefäß (siehe Skizze) vorgenommen, in welchem sich zwei in die Wandung eingeschmolzene, vorn mit Scheibchen von etwa 7 mm Durchmesser versehene Platin-Elektroden in einem Abstand von 7—8 cm einander gegenüberstanden. In der Mitte zwischen den Elektroden besaß das Gefäß oben einen mit zwei kugel-artigen Erweiterungen versehenen Ansatz zum Eindestillieren des Metalls. Das Destillieren wurde im Vakuum vorgenommen. Das Metall gelangte hierbei von Kugel zu Kugel und schließlich

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **82**, 223 [1876].

²⁾ Verh. Deutsch. Physikal. Ges. **12**, 492, 963 [1910].

³⁾ Proc. Roy. Soc. A **88**, 542 [1913].

⁴⁾ Science **52**, II 159 [1920].

⁵⁾ B. **43**, 1459 [1910].

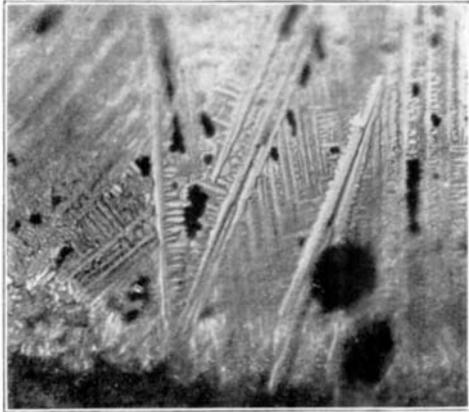


Fig. 1.



Fig. 2.

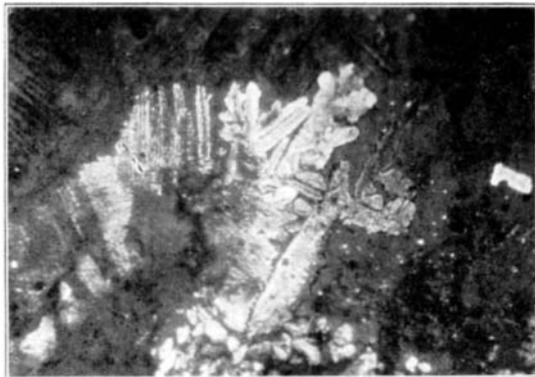
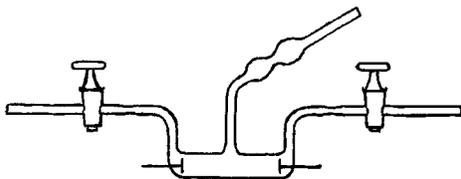


Fig. 3.

in Form eines oder mehrerer völlig blanker Tropfen mitten zwischen die Elektroden. Nun wurde der Ansatz direkt am Entladungsgefäß abgeschmolzen und der Induktor in Gang gesetzt.



1. Caesium: Etwa 0.2 g des in zugeschmolzenen Glasröhrchen unter Äther aufbewahrten und vor dem Gebrauch nochmals unter Äther umgeschmolzenen Metalles wurden, wie beschrieben, in die Apparatur eindestilliert. Bei dem gewählten anfänglichen Stickstoff-Druck von etwa 25 mm Hg machte sich die Wirkung der Entladungen sofort dadurch bemerkbar, daß der blanke Tropfen des augenblicklich schmelzenden Metalles sich mit dunklen Anlauffarben überzog, während der Druck im Apparat gleichzeitig langsam fiel, innerhalb der ersten $1\frac{1}{2}$ Stdn. beispielsweise um 15.7 mm, was bei den Ausmaßen der Apparatur gerade 1 mg aufgenommenen Stickstoffs entsprach. Sobald der Stickstoff bis auf wenige Millimeter aufgenommen war, wurde von neuem bis zum Drucke von durchschnittlich 25 mm aufgefüllt usw. Vermieden wurden nach Möglichkeit Druck-Erniedrigungen unterhalb 1 mm, da dann das Platin der Elektroden stark zerstäubte. Die Stickstoff-Aufnahme verlief keineswegs regelmäßig, mitunter fand längere Zeit hindurch überhaupt keine Aufnahme statt, um dann plötzlich wieder einzusetzen. Meist konnte durch vorsichtiges Erwärmen des Gefäßbodens die Aufnahme wieder eingeleitet werden. Offenbar hatte sich auf der Oberfläche des Metalles eine Kruste des Reaktionsproduktes gebildet, die die Nachlieferung von Metaldampf erschwerte. Nach den Beobachtungen von Gehlhoff und Rottgardt (l. c.) findet ja die Reaktion in der Gasphase statt. Nach etwa 50-maligem Auffüllen des Stickstoffs waren in einer Zeit von 280 Stdn. insgesamt etwa 38.8 mg Stickstoff gebunden worden. Es trat jetzt keine nennenswerte Druckabnahme mehr ein, im Gegenteil zeigte das Reaktionsprodukt Neigung, beim Erhitzen Stickstoff wieder abzuspalten. Der die gesamte Wandung des Reaktionsgefäßes bedeckende Inhalt besaß eine teils braunschwarze, teils dunkelblaue Farbe. Er war im Vakuum destillierbar und durch Erhitzen zum Schmelzen zu bringen. Beim Erkalten erstarrte er dann als gelbliche, an einer Stelle auch einmal als vollkommen weiße, durchsichtige Krystallmasse. Obwohl das Metall, da es z. T. hinter die Elektroden destilliert war, nicht vollständig mit Stickstoff zur Reaktion gebracht werden konnte, betrug die aufgenommene Stickstoff-Menge doch bereits rund das Doppelte, als der Formel eines Caesiumnitrides, Cs_3N , entsprochen haben würde. Da sich bei hier nicht näher beschriebenen, mit K und Rb angestellten Vorversuchen ergeben hatte, daß bei der Zersetzung der stickstoff-haltigen Produkte mit Wasser nur ein ganz kleiner Anteil des aufgenommenen Stickstoffs in Form von NH_3 auftrat, so wurde bei der jetzt vorzunehmenden Analyse des Gefäßinhaltes, um auch etwa in freier Form abgespaltenen Stickstoff zu fassen, die Zer-

setzung mit Wasserdampf im CO_2 -Strom vorgenommen und das sich entwickelnde Gas, nachdem es eine mit eingestellter Schwefelsäure beschickte Waschflasche durchströmt hatte und durch glühendes Kupferoxyd von Wasserstoff befreit worden war, über Kalilauge aufgefangen. Um bei der Zersetzung Nebenreaktionen nach Möglichkeit hintanzuhalten, wurde zunächst ein nur ganz schwach angefeuchteter CO_2 -Strom langsam in der Kälte übergeleitet. Hierbei hellte sich der Gefäßinhalt zusehends auf und haftete schließlich als rein weiße Kruste an der Wandung. Da jetzt mit Sicherheit angenommen werden konnte, daß das noch vorhandene freie Caesium sich mit Wasser umgesetzt hatte, wurde nun der Wasserdampf in reichlicherer Menge zugegeben und schwach erwärmt, um das gebildete NH_3 völlig aus dem Entladegefäß zu vertreiben. Die weiße Substanz ging hierbei vollkommen in Lösung. Wie die Prüfung mit Neßlers Reagens zeigte, waren in Betracht kommende NH_3 -Mengen in der Lösung nicht mehr vorhanden. Hingegen ergab die völlig klare, farblose Lösung, die nur einige Flocken zerstäubten Platins enthielt, alle für Azide charakteristischen Reaktionen, wie blutrote Färbung mit Ferrichlorid, schwerlösliche explosive Niederschläge mit Silber- und Bleinitrat usw.

Zur quantitativen Bestimmung des Azides wurde ein Teil der mit Salpetersäure neutralisierten Lösung mit überschüssiger, eingestellter Silbernitrat-Lösung versetzt, das ausgeschiedene Silberazid abfiltriert, ausgewaschen und im Filtrat das noch vorhandene Silber titriert. Als Ergebnis der Zersetzung mit Wasserdampf stellte sich heraus, daß eine Abspaltung freien Stickstoffs nicht stattgefunden hatte. Im ganzen wurden 40.1 mg gebundenen Stickstoffs ermittelt (gegenüber 38.8 nach der manometrischen Schätzung), von diesen waren 38.0 mg, d. s. 95 %, in Form von Caesiumazid in der Lösung, während 2.1 mg, d. s. 5 %, in Form von Ammoniak abgespalten worden waren.

Die Herkunft dieser kleinen Ammoniak-Mengen ist nicht ganz sicher, sie könnten durch Reduktion aus Azid entstanden sein, doch wäre dann die Reduktion ohne Entwicklung freien Stickstoffs vor sich gegangen. Mit molekularem Wasserstoff erfolgt bei erhöhter Temperatur die Reduktion von Aziden, speziell von Natriumazid nach K. A. Hofmann und U. Hofmann⁶⁾ entsprechend der Gleichung: $\text{NaN}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NH}_3 + \text{N}_2$, mit nascierendem (aus Natrium-amalgam entwickeltem) Wasserstoff findet jedoch nach Cooke⁷⁾ Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung: $\text{HN}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_4$ statt. Das entstehende Hydrazin wird hierbei gleich weiter zu Ammoniak reduziert, so daß also der Azid-Stickstoff schließlich quantitativ in Ammoniak übergeht. Da das bei unseren Versuchen erhaltene Caesiumazid noch Caesiummetall in feinsten Verteilung beigemischt enthält, so ist eine Reduktion in dem eben angegebenen Sinne beim Zusammentreten mit Wasserdampf sehr wohl möglich. Andererseits könnte sich das Ammoniak aber auch direkt aus Caesiumnitrid gebildet haben. Daß bei der thermischen Zersetzung von Caesiumazid neben freiem Metall auch Nitrid auftritt, haben R. Suhrmann und K. Clusius⁸⁾ wahrscheinlich gemacht, Welcher von den erwähnten Möglichkeiten der Ammoniak-Entwicklung die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, wird später noch erörtert werden.

⁶⁾ B. **59**, 2574 [1926].

⁷⁾ Proc. chem. Soc. London **19**, 213 [1904].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 52 [1926].

2. Rubidium: Die Wirkung der Entladungen war ganz die gleiche wie bei dem vorigen Versuch. Angewandt wurden etwa 0.1 g Rb, das innerhalb 96 Stdn., in welcher Zeit der Stickstoff 32-mal jeweils bis auf etwa 20 mm Hg-Druck nachgefüllt worden war, 15.9 mg Stickstoff aufnahm. Da während des Versuches der Druck mehrmals versehentlich zu stark abnahm, zerstäubte diesmal mehr Platin als früher und setzte sich in der Nähe der Elektroden als fester Beschlag auf die Gefäßwandung. Andererseits konnte bei diesem Versuch die Bildung farbloser oder leichtgefärbter Krystallmassen besonders gut beobachtet werden. Dieselben schmolzen beim Erhitzen und lieferten beim Erkalten weiße, seidenglänzende Krystalle, die mitunter in zentimeterlangen Nadeln in der Schmelze anschossen. Trotz der ungünstigen Form des zylindrischen Gefäßes gelang es, einige Mikrophographien von der direkt auf der Glaswandung aufliegenden Krystallmasse in 75-facher Vergrößerung herzustellen. Bild 1 und 2 der Tafel ist im gewöhnlichen, Bild 3 im polarisierten Licht aufgenommen. Letzteres zeigt die für Azide charakteristische starke Doppelbrechung⁹⁾.

Die wie früher vorgenommene Analyse des Reaktionsproduktes ergab 8.6 mg Azid-Stickstoff, sowie 1.56 mg Ammoniak-Stickstoff. Obwohl während der Zersetzung mit Wasserdampf kein freier Stickstoff abgespalten wurde, fehlte doch ein Teil des nach der manometrischen Berechnung aufgenommenen Gases. Es stellte sich jedoch später heraus, daß unter dem an der Wandung festhaftenden Belag von zerstäubtem Platin sich noch Azid befand, das der Analyse entgangen war. Jedenfalls bestand auch bei diesem Versuche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes aus Azid.

3. Kalium: Da beim Destillieren von Kalium-Metall, das unter Petroleum aufbewahrt wurde, schwer zu entfernende empyreumatische Dämpfe in die Apparatur gelangten, wurde das klein geschnittene Metall längere Zeit mit reinstem Äther behandelt und dieser zur vollkommenen Verdrängung des Petroleums öfters erneuert. Das so vorbehandelte Metall lieferte beim Eindestillieren in die Apparatur einen silberglänzenden Tropfen, umgeben von einem Hauch kleiner und kleinster, gleichfalls vollkommen blanker Kügelchen. Die Stickstoff-Aufnahme erfolgte mit Kalium rascher, als mit den vorher untersuchten Metallen. Schon bald nach dem Einschalten der Entladungen bedeckte sich der in der Nähe der beiden Elektroden befindliche Metallhauch mit einer Schicht eines weißen Körpers. Nach 10 Stdn. konnte die Bildung eines weißen, salz-artigen Körpers auch auf dem großen Metalltropfen beobachtet werden. Nach 72 Stdn. war die Stickstoff-Aufnahme beendet, und das Produkt zeigte Neigung, beim Erhitzen Stickstoff wieder abzugeben. Angewandt waren etwa 0.1 g Metall, an das sich der manometrischen Berechnung nach 59.9 mg Stickstoff gebunden hatten. Der krystalline Gefäßinhalt zeigte ganz die gleichen Formen, wie sie beim Rubidium-Versuch beobachtet worden waren.

Die Analyse ergab: 55.16 mg Azid-Stickstoff und 1.9 mg Ammoniak-Stickstoff; es waren somit etwa 96% des aufgenommenen Stickstoffs als Azid vorhanden. Aus dem nicht zur Analyse verwendeten Teil der Lösung konnten durch Verdunstenlassen Krystalle erhalten werden, die den im Entladungsrohr beobachteten ganz gleich waren. Sie erwiesen sich als tetragonale Tafeln mit starker negativer Doppelbrechung, waren also vollkommen identisch mit Kaliumazid, KN_3 , wie es auf rein chemischem Wege zu erhalten ist.

⁹⁾ Die Aufnahmen wurden in liebenswürdiger Weise von Hrn. Privatdozent Dr. Drescher im Geologischen Institut der hiesigen Hochschule ausgeführt.

4. Natrium: Die Vorbehandlung dieses Metalles war die gleiche wie bei Kalium. Da das Eindestillieren des Natriums in die Apparatur nur sehr langsam vor sich ging und mehrfach zu Sprüngen im Reaktionsgefäß Veranlassung gegeben hatte, wurde versucht, mit so wenig Metall wie nur möglich auszukommen. Die Stickstoff-Aufnahme ging anfangs schnell von statten, kam aber, nachdem sie einen Betrag von 9.5 mg erreicht hatte, wozu 30 Stdn. benötigt worden waren, ins Stocken, obwohl noch reichlich Metall vorhanden war. Auf den Gefäßwandungen hatten sich kleine Mengen eines rotbraunen Beschlages abgesetzt, während das noch unveränderte Metall mit einer dunklen, fast schwarzen Kruste bedeckt war. Krystallbildung war nirgends zu beobachten. Versuchte man, durch Erhitzen die Reaktion von neuem in Gang zu setzen, so gab der schwarze Körper umgekehrt Stickstoff wieder ab.

Die Analyse ergab, daß der aufgenommene Stickstoff nur in Form von Azid vorhanden war. Gef. 9.4 mg Azid-Stickstoff, d. h. fast genau der manometrisch geschätzte Betrag, während Ammoniak maßanalytisch nicht nachgewiesen werden konnte. Es war lediglich mit Nebelers Reagens eine schwache Gelbfärbung zu beobachten.

Bei der Bindung des Stickstoffs an Natrium wurde somit das gleiche Hauptreaktionsprodukt erhalten, wie bei den anderen Alkalimetallen. Der etwas abweichende äußere Reaktionsverlauf entspricht durchaus den besonderen Eigenschaften des Natriumazides. Nach den Beobachtungen von Suhrmann und Clusius (l. c.) liegt der Schmelzpunkt des Natriumazides oberhalb seiner Zersetzungstemperatur und letztere 80–120° tiefer, als die der anderen Alkaliazide. Hieraus erklärt sich einmal, daß bei der Bildung des Natriumazids keine Krystallisation auftrat, und weiter, daß die Rückzersetzung des gebildeten Azides sich stärker bemerkbar machte, bzw. daß die Aufnahmefähigkeit des Natriums für Stickstoff geringer war als bei den früheren Versuchen. Hinzu kommt, daß Natrium schwerer verdampft als die höheren Alkalimetalle, daß somit die zur Azid-Bildung notwendige Metallampf-Konzentration wahrscheinlich erst bei Temperaturen geliefert wird, die bereits in der Nähe der Zersetzungstemperatur des Azides liegen. Sehr bemerkenswert ist ferner, daß bei dem Versuch mit Natrium anders, als bei den übrigen Versuchen, kein Ammoniak-Stickstoff gefunden wurde. Dies zeigt zunächst, daß bei der vorgenommenen langsamen Zersetzung des aus Azid und freiem Metall bestehenden Reaktionsproduktes eine Reduktion des Azides zu Ammoniak nicht stattfindet. Hierdurch gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß das bei den übrigen Alkalimetallen nachgewiesene Ammoniak auf vorhandenes Nitrid zurückzuführen ist. Denn wenn auch die Reaktion des Wasserdampfes mit den übrigen Alkalimetallen eine weit heftigere ist als mit Natrium, so war doch zum Ausgleich hierfür die Menge des noch vorhandenen freien Metalles dort stets eine weit geringere. Das Fehlen andererseits von Nitrid bei dem mit Natrium ausgeführten Versuch steht in völligem Einklange mit den Beobachtungen von Suhrmann und Clusius (l. c.), wonach sich Natriumazid, anders als die Azide der höheren Alkalimetalle, beim Erhitzen im Vakuum ohne Nitrid-Bildung in Stickstoff und Metall spaltet.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Der mittels dunkler elektrischer Entladungen aktivierte Stickstoff vereinigt sich mit den Alkalimetallen zu Aziden. Bei Caesium, Rubidium und Kalium enthalten die Reaktionsprodukte nebenbei noch ganz geringe Mengen von Nitriden, die offenbar sekundär aus primär gebildetem Azid entstanden sind. Diese

von Suhrmann und Clusius aufgefundene Überführbarkeit der Azide in Nitride ist nach Wegfall der direkten elektrischen Synthese die einzige bis jetzt bekannte Möglichkeit zur Darstellung von Alkalinitriden. Da sie bei Natriumazid versagt, ist die Existenz-Möglichkeit dieses Nitrids noch nicht erwiesen. Das von Fr. Fischer und Schröter (l. c.) durch elektrische Zerstäubung von Natrium in flüssigem Stickstoff erhaltene Produkt kann statt des vermeintlichen Nitrides ebenso gut ein Gemenge von Azid mit freiem Metall gewesen sein.

Über die bei der Synthese der Azide herrschenden thermochemischen Verhältnisse lassen sich bestimmte Aussagen nicht machen. Auffallend ist, daß Bildung und Zersetzung fast unter gleichen Bedingungen stattfinden. Offenbar wechselt das Vorzeichen der an sich endothermen Reaktion, wenn es sich, wie hier, um die Bindung energie-reicheren, aktivierten Stickstoffs handelt, so daß Zersetzung der Alkaliazide unter Abspaltung gewöhnlichen Stickstoffs, sowie ihre Bildung aus aktiviertem Stickstoff in gleicher Weise exotherme Vorgänge darstellen.

Erwähnt sei schließlich noch, daß Lithium, unter ähnlichen Bedingungen wie die übrigen Alkalimetalle mit aktiviertem Stickstoff zusammengebracht, kein Azid bildet. Es findet hier lediglich eine ganz geringfügige Nitrid-Bildung statt.

317. Alwin Meuwsen: Über die Konstitution des Schwefelstickstoffs, N_4S_4 .

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1929.)

Der von Gregory¹⁾ und Soubeiran²⁾ Mitte der dreißiger Jahre des vergangenen Jahrhunderts entdeckte Schwefelstickstoff, von Fordos und Gélis³⁾ jedoch erst 1850 rein erhalten und in seiner Zusammensetzung ermittelt, ist in der Folgezeit Gegenstand vielfacher Untersuchungen geworden. Eine erhebliche Zahl mehr oder weniger sicherer Derivate sind von ihm in der Literatur beschrieben worden, von denen die Chlor- und Brom-Reaktionsprodukte $N_4S_4Cl_4$ und $N_4S_4Br_4$, sowie die Reihe der sog. Thio-trithiazylverbindungen, Körper vom Typus $[N_3S_4]Cl$, als sichergestellt gelten dürfen. Die von Demarçay⁴⁾ herrührende Benennung dieser Verbindungsreihe — SN ist die Thiiazylgruppe — schreibt bereits der Körperklasse eine Konstitution zu, wogegen die Aufklärung der Atom-Verkettung im Schwefelstickstoff, der Muttersubstanz, erst 16 Jahre später (1896) von Schenck⁵⁾ versucht, 1904 von Ruff und Geisel⁶⁾ in einer grundlegenden Arbeit um ein Beträchtliches gefördert wurde, jedoch noch heute der endgültigen Erledigung entbehrt. Diese zu versuchen, ist Zweck der vorliegenden Arbeit.

Denkt man an die große Ähnlichkeit, welche das Sulfamid mit dem Harnstoff, das Imido-sulfamid mit dem Biuret besitzt, so liegt der Gedanke nahe, ob der Analogie der Sulfuryl- mit der Carbonyl-, der SO_2 - mit der

1) Gregory, Journ. Pharm. **21**, 315, **22**, 301 [1835].

2) Soubeiran, Ann. Chim. Phys. **67**, 71, 96 [1838].

3) Fordos u. Gélis, Compt. rend. Acad. Sciences **31**, 702 [1850].

4) Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences **91**, 1067 [1880].

5) Schenck, A. **290**, 171 [1896].

6) Ruff u. Geisel, B. **37**, 1573 [1904].