

157. A. Sieverts und F. Krüll: Zur Kenntnis des Systems Eisen-Stickstoff. (Vorläufig. Mitteil.)

(Eingegangen am 27. März 1930.)

Pyknometrische Messungen an Eisen-Stickstoff-Legierungen sind bisher nur von Fowler¹⁾ ausgeführt worden. Er fand für eine Legierung mit 10.5% Stickstoff Werte zwischen 6.05 und 6.55. Im Widerspruch dazu steht die von Osawa und Iwaizumi²⁾ aus röntgenographischen Daten abgeleitete Dichte 5.02 für Legierungen mit 11.1% Stickstoff (entsprechend Fe_2N). Neue Bestimmungen der Dichte und die daraus abgeleiteten spezif. Volumina sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Pyknometer-Flüssigkeit: hochsiedendes, über Natrium getrocknetes Petroleum).

Eisen-Stickstoff-Legierungen; Temperatur: 25°.

| | % N | Dichte | spez. Vol. |
|------------------------------|------|--------|------------|
| (Fe_2N) | 11.1 | 6.501 | 0.154 |
| | 9.1 | 6.742 | 0.148 |
| | 7.0 | 6.946 | 0.144 |
| | 6.7 | 7.073 | 0.142 |
| (Fe_4N) | 5.7 | 7.110 | 0.141 |
| | 3.0 | 7.507 | 0.133 |
| (Fe) | 0.0 | 7.855 | 0.127 |

Zeichnet man die spezif. Volumina als Ordinaten, die N-Gehalte als Abszissen, so erhält man annähernd Punkte einer geraden Linie.

Die Konstante für das flächenzentrierte kubische Gitter von Fe_4N haben wir in sehr guter Übereinstimmung mit Brill³⁾ (3.80) und Hägg⁴⁾ (3.789) zu 3.80 A gefunden. Daraus berechnet sich die Dichte zu 7.16 (pyknometrisch gefunden 7.11)⁵⁾.

Für das hexagonale Gitter der Legierung mit 11.1% Stickstoff fanden:

| | a | c |
|-------------------------|-------|-------|
| Osawa und Iwaizumi..... | 2.745 | 4.407 |
| Hägg | 2.767 | 4.417 |
| die Verfasser | 2.756 | 4.402 |

Ältere Angaben⁶⁾, nach denen beim Erhitzen die Legierung Fe_2N die erste Hälfte des Stickstoffs rascher abgibt als den Rest, wurden durch quantitative Messungen der Zersetzungs-Geschwindigkeiten bei 500 und 600° bestätigt. Das Ergebnis spricht für das Vorhandensein der auch aus den Röntgenogrammen gefolgerten Verbindung Fe_4N .

Während die Legierungen aus Eisen und Stickstoff nicht unmittelbar aus den Komponenten dargestellt werden können und unterhalb 900° als labil oder pseudo-stabil anzusehen sind, wird oberhalb 900° molekularer

¹⁾ Fowler, Chem. News **68**, 152 [1893]; Journ.chem. Soc. London **79**, 285 [1901].

²⁾ Osawa u. Iwaizumi, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **69**, 26 [1928].

³⁾ Brill, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **68**, 379 [1928].

⁴⁾ Hägg, Nova acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis IV, Nr. 1 [1929].

⁵⁾ Die Japaner finden die Gitterkonstante 3.86 A und berechnen $D = 6.57$. (Für Fe_2N berechnen sie aus ihren Daten $D = 5.02$, während die pyknometrisch bestimmte Dichte 6.50 beträgt).

⁶⁾ Charpy und Bonnerot, Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 994 [1914]. — Fry, Stahl u. Eisen **43**, 1271 [1923].

Stickstoff von γ -Eisen gelöst⁷⁾. Die aufgenommene Menge ist der Quadratwurzel aus dem Stickstoff-Druck proportional; sie beträgt unter Atmosphärendruck bei 930° 22 mg Stickstoff, bei 1136° aber 19 mg Stickstoff auf 100 g Eisen. Beim Abkühlen unter 900° sinkt der N-Gehalt auf einen sehr kleinen Wert.

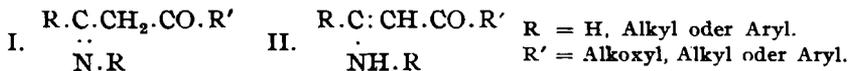
Ausführlicher soll über diese Versuche an anderer Stelle berichtet werden.

Jena, Chem. Institut d. Universität, 26. März 1930.

158. K. v. Auwers und W. Susemihl: Über Ketimid-Enamin-Tautomerie.

(Eingegangen am 19. März 1930.)

Während die Erscheinung der Keto-Enol-Tautomerie auf das gründlichste erforscht worden ist, hat man dem gleichen Problem bei den entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen bisher verhältnismäßig wenig Beachtung geschenkt. So herrscht auch heute noch keine Einigkeit darüber, ob beispielsweise die Produkte der Einwirkung von Ammoniak oder organischen Basen auf Körper vom Typus des Acetessigesters oder des Acetyl-acetons Ketimide gesättigter Stammsubstanzen (I) oder Enamine¹⁾, d. h. Amino-Derivate ungesättigter Verbindungen (II), darstellen. Noch weniger ist man darüber unterrichtet, ob in Schmelzflüssen und Lösungen Gleichgewichte der isomeren Formen bestehen, und wie deren Lage in den einzelnen Fällen ist.



Allerdings findet man in der Literatur hier und da Versuche, eine Entscheidung über die Struktur solcher Körper zu treffen, doch sind die Autoren nicht selten dabei zu entgegengesetzten Schlüssen gelangt. Ein paar Beispiele mögen genügen. Auf Grund einer sorgfältigen Untersuchung der aus Acetessigester und Ammoniak entstehenden Verbindung stellte Collie²⁾ fest, daß diese mit gleichem Recht als β -Amino-crotonsäure-ester oder als β -Imino-*n*-buttersäure-ester aufgefaßt werden könne. In der Folgezeit haben die meisten Forscher die erste Formulierung bevorzugt und sie auch auf die Derivate und Homologen jener Verbindung übertragen³⁾. Es wird dies im wesentlichen auf Grund der Argumente geschehen sein, auf

⁷⁾ vergl. Sieverts, Ztschr. Metallkunde **21**, 38 [1929]; E. Martin, Beitrag zur Frage der Aufnahmefähigkeit des reinen Eisens und einiger seiner Legierungs-Elemente für Wasserstoff und Stickstoff. Dissertat. Aachen (Düsseldorf, 1929).

¹⁾ Diese zweckmäßige Bezeichnung ist kürzlich (B. **60**, 1088 Anm. [1927]) von Wittig vorgeschlagen worden. ²⁾ A. **226**, 320f. [1884].

³⁾ vergl. z. B. Reissert, B. **20**, 3106 [1887]; Conrad u. Limpach, B. **21**, 523 [1888]; Benary, B. **42**, 3912 [1909], **46**, 1372 [1913], **50**, 65 [1917] u. a. Arbeiten; Diels, Gärtner u. Kaack, B. **55**, 3440 [1922]; Hope, Journ. chem. Soc. London **121**, 2216 [1922]; Korschun u. Roll, Bull. Soc. chim. France [4] **88**, 1107 [1923]; Straus u. Voss, B. **59**, 1685, 1690 [1926].