

276. Erich Tiede und Heinz Chomse: Natur und chemische Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Mai 1930.)

Unsere Kenntnis von der Natur des aktiven (Struttischen) Stickstoffs ist in jüngster Zeit besonders durch die physikalischen Untersuchungen von Erwin Wrede¹⁾ wesentlich gefördert worden. Ihm und unabhängig von ihm auch den HHrn. Z. Bay und W. Steiner²⁾ gelang es, durch sinnreiche Versuche zu zeigen, daß im aktiven — durch das charakteristische Nachleuchten ausgezeichneten — Stickstoff atomarer Stickstoff vorhanden ist, wie es bereits Lord Rayleigh (Strutt) in seinen ersten Arbeiten³⁾ vermutet hatte, und wie es auch kurz vor Wredes Veröffentlichung durch die Versuche von B. Lewis⁴⁾ und G. Herzberg⁵⁾ sehr wahrscheinlich gemacht worden war.

Wrede gibt in seiner auch den atomaren aktiven Wasserstoff und Sauerstoff behandelnden Arbeit die elektrischen Bedingungen (Gleichstrom-Stoßfunken-Entladung) an, unter denen man beim aktiven Stickstoff außerhalb der erzeugenden Entladung zu einer Atom-Konzentration von über 30% (gemessen in direkter Weise am Diffusionsspalt) gelangen kann. Die indirekt ermittelten Konzentrationen bei allen früheren Arbeiten liegen kaum über 2–3% aktiven Gases.

Die für die chemische Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs neben der Konzentration so wichtige Frage der die Lebensdauer der aktiven Modifikation bedingenden Wandkatalyse ist ebenfalls in letzter Zeit weitgehend geklärt worden. Unter Bestätigung der schon vor dem Kriege von E. Tiede⁶⁾ und seinen Mitarbeitern experimentell bewiesenen Tatsache, daß völlig reiner Stickstoff nicht aktivierbar ist, und daß geringste Zugaben von Fremdgas für das Auftreten der charakteristischen Erscheinungen notwendige Voraussetzung sind, scheinen die letzten Arbeiten von B. Lewis⁷⁾ und G. Herzberg⁸⁾ dafür zu sprechen, daß in Analogie zu den Erfahrungen beim atomaren Wasserstoff⁹⁾ auch beim aktiven Stickstoff eine Wasserhaut auf den Gefäßwandungen den für die Ausbildung und die Lebensdauer der aktiven Modifikation schädlichen katalytischen Wandeffekt zurückdrängt.

Gestützt auf eine auf Anregung von E. Tiede durchgeführte Experimentalarbeit von H. Tanneberger¹⁰⁾ haben wir in vorliegender Untersuchung¹¹⁾ die chemische Reaktionsfähigkeit aktiven Stickstoffs quantitativ

¹⁾ Ztschr. Physik **54**, 53 [1929].

²⁾ Ztschr. Elektrochem. **35**, 733 [1929]; Ztschr. physikal. Chem. B **3**, 149 [1929].

³⁾ Proceed. Roy. Soc. London A **85**, 219 [1911].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 28 [1928]. ⁵⁾ Ztschr. Physik **49**, 512 [1928].

⁶⁾ B. **46**, 340, 4095 [1913], **47**, 420, 2283 [1914], **49**, 1741 [1916].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 654 [1929]. ⁸⁾ Ztschr. Physik **46**, 878 [1928].

⁹⁾ vergl. z. B. v. Wartenberg u. G. Schultze, Ztschr. physikal. Chem. B **6**, 261 [1930].

¹⁰⁾ Dissertat., Berlin 1923. „Zur Kenntnis des aktiven Stickstoffs und seiner luminescenz-erregenden Eigenschaften.“ (Diese nur in Maschinenschrift vorliegende Arbeit enthält bereits mancherlei später von anderer Seite gefundene Resultate.)

¹¹⁾ vergl. die am 15. Mai 1930 bei der Universität Berlin eingereichte Dissertat. von H. Chomse: „Zur Kenntnis der chemischen Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs.“

in ihrer Abhängigkeit von den Erzeugungs-Bedingungen zu erfassen gesucht und dabei zunächst die Reaktionen mit Quecksilber und mit atomarem Wasserstoff studiert. Unter Berücksichtigung der im Verlauf und sogar zum Teil erst nach Abschluß unserer Versuche veröffentlichten wichtigen physikalischen Ergebnisse, die wir oben kurz skizziert haben, zeigen unsere Experimente, daß jedenfalls in den von uns benutzten Reaktionen nur der atomare Anteil des aktiven Stickstoffs chemisch zu reagieren vermag. Auch finden wir, daß die früher von uns beschriebenen eigenartigen Lumineszenz-Erscheinungen¹²⁾ dem atomaren Stickstoff zugeschrieben werden müssen.

Schon vor den nach unserer Meinung entscheidenden Versuchen von Wrede neigte man auf Grund zahlreicher, besonders spektroskopischer Untersuchungen und Spekulationen allgemein der Ansicht zu, daß der aktive Stickstoff komplexer Natur sei und außer aus Atomen auch aus „angeregten“ Molekülen bestehen müsse. Wir gingen bei unseren Versuchen von einer Arbeit von E. I. B. Willey¹³⁾ aus, der aus der eingehend studierten Reaktion des aktiven Stickstoffs mit Stickoxyd folgerte, daß nur der nicht leuchtende aus angeregten metastabilen Molekülen bestehende Anteil des aktiven Gases die Bildung von Stickstoffdioxid veranlasse, während der atomare Anteil nur für das mit der Rekombination der Atome zusammenhängende gelbe Nachleuchten in Frage käme. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, daß Willey in einer nach Abschluß unserer Versuche erschienenen Arbeit¹⁴⁾ seine früheren Behauptungen fast gänzlich zurückgenommen hat, ohne aber nach unserer Meinung zu ganz klaren, widerspruchsfreien Resultaten gekommen zu sein.

Geeigneter als die Reaktion mit Stickoxyd erschien uns für quantitative Versuche das Verhalten des nachleuchtenden Stickstoffs gegen kaltes, lebhaft geschütteltes Quecksilber zu sein. Wie schon Lord Rayleigh beobachtet hatte, bilden sich beim Zusammentreffen von aktivem Stickstoff mit Quecksilber, dessen Oberfläche durch mechanische Bewegung dauernd erneuert wird, dunkel gefärbte, das blankgequecksilber verschlammende Reaktionsprodukte, wobei das charakteristische gelbe Leuchten des aktivierten Stickstoffs erlischt. Die Reaktionsprodukte ergaben bei Behandlung mit kochendem Wasser dem Geruch nach und mit Neßlers Reagenz deutliche Ammoniak-Reaktion. Wir haben zunächst festgestellt, daß nicht irgendwelche sekundäre Reaktionen etwa durch das notwendig zugemischte Fremdgas die Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen hervorrufen, sondern daß chemisch aktive Bestandteile des der erregenden Entladung ausgesetzten Stickstoffs außerhalb der Entladung und frei von ionisiertem Gas mit dem kalten Quecksilber in Reaktion treten, wobei es sich aber nicht etwa um Ionen-Wirkung handelt. Über die Natur der Reaktionsprodukte möchten wir noch nichts Endgültiges aussagen. Wahrscheinlich bilden sich Quecksilbernitride, doch müssen besonders auch mit Rücksicht auf die überraschenden Resultate von W. Moldenhauer¹⁵⁾, der entgegen der bisher vertretenen Auffassung nicht Nitride sondern Azide bei der Einwirkung der Glimmentladung auf Alkalimetalle

¹²⁾ Naturwiss. 11, 765 [1923] mit A. Schleede.

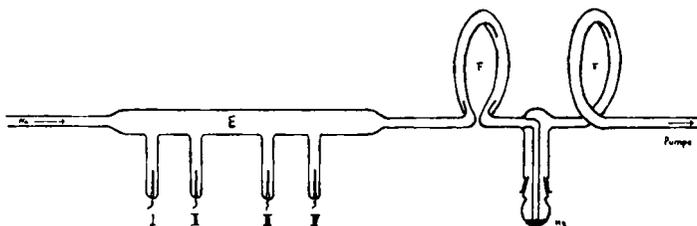
¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2831.

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 336.

¹⁵⁾ B. 62, 1954 [1929].

erhalten hat, hier noch weitere Versuche angestellt werden. Für den vorliegenden Zweck genügte die Feststellung, daß die Quecksilber-Stickstoff-Verbindung in reproduzierbarer Weise gebildet wurde und sich durch Behandlung mit 2.5% Natronlauge quantitativ auf titrimetrischem Wege als Ammoniak bestimmen ließ.

In einer vollständig verblasenen Apparatur aus gewöhnlichem Glas wurde Bomben-Stickstoff mit geringem Sauerstoff-Gehalt bei etwa 2 mm Druck einer zwischen Aluminium-Elektroden übergehenden kondensierten Entladung in bekannter Weise ausgesetzt und das gelb leuchtende Gas in der aus Figur 1. ersichtlichen Weise über Quecksilber geführt, das dank



Figur 1.

der federnden Glasrohr-Ringe mit Hilfe eines Elektromotors sehr lebhaft geschüttelt werden konnte. Durch eine zwischen den Elektroden III und IV spielende zweite schwache Entladung eines kleinen Induktoriums konnte das Nachleuchten geschwächt oder fast ganz vernichtet werden. Die primäre erregende Entladung zwischen den Elektroden I und II konnte ganz unkondensiert und mit steigenden Kapazitäten benutzt werden¹⁶⁾. In besonderen Versuchen konnte durch eine weitere, hinter das Quecksilbergefäß geschaltete Entladung das durch die Reaktion völlig entleuchtete Gas aufs neue bei Anwendung kondensierter Entladung aktiviert und wieder zum Nachleuchten angeregt werden. Durch ein gelegentlich hinter das erste Quecksilber-Gefäß eingefügtes zweites, auch geschütteltes Quecksilber enthaltendes Gefäß konnten wir feststellen, daß alles aktive Gas bereits im ersten Gefäß zur Reaktion verbraucht worden war, und daß dann der nicht mehr leuchtende Stickstoff keine Reaktion einging.

Natürlich kontrollierten wir durch blinde Versuche unsere Resultate bei der Reaktion selbst, wie auch bei den analytischen Bestimmungen. Die Wredesche Methode zur Gewinnung hoch konzentrierten aktiven Stickstoffs wurde erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt. Unsere Ausbeuten waren an sich nur gering, aber bei Anwendung von $n/100$ -Normallösungen bei der angewandten Versuchsdauer reproduzierbar und von befriedigender Genauigkeit.

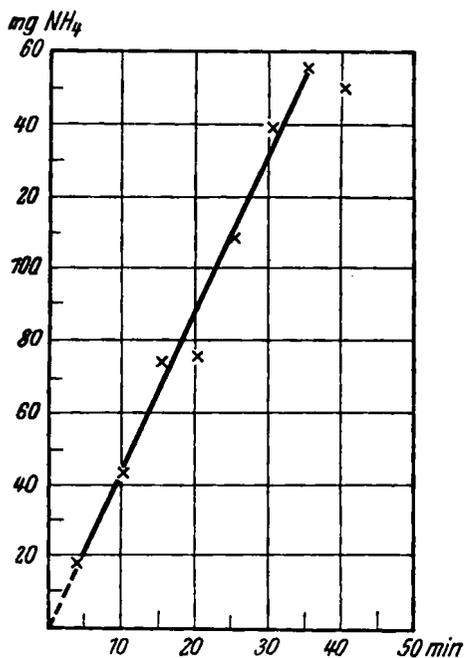
Wir untersuchten zunächst die Abhängigkeit der Ausbeute von der Versuchsdauer und bekamen das in Figur 2 graphisch dargestellte

¹⁶⁾ Für alle Einzelheiten sei auf die Dissertation von H. Chomse verwiesen, in der auch eine 154 Arbeiten umfassende Bibliographie der bis 1930 vorliegenden Arbeiten enthalten ist.

Resultat. Wir fanden also, daß die Ausbeute annähernd proportional der Versuchs-Dauer steigt. Die geringen Abweichungen dürften darauf zurück-

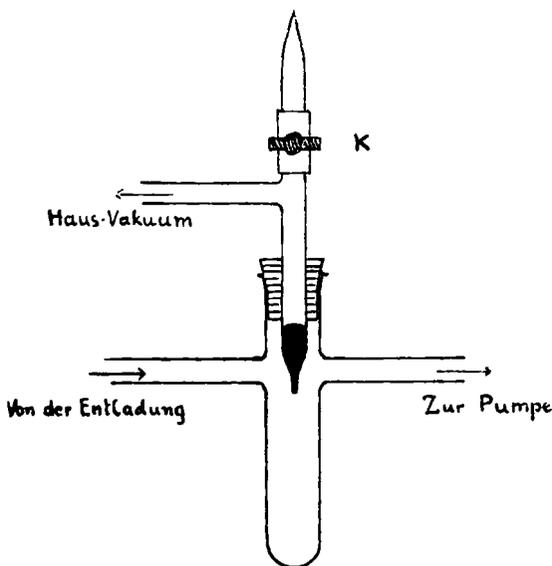
zuführen sein, daß durch die Erwärmung des Entladungsrohres namentlich bei längerem Betrieb Änderungen im Aktivierungsgrad auftreten.

In einem Nebenversuch ließen wir dann gewissermaßen ruhendes blankes Quecksilber mit dem leuchtenden Stickstoff in Reaktion treten, um etwas näheren Einblick in den Reaktionsmechanismus bei geschütteltem Quecksilber zu gewinnen. Zwischen Entladungsrohr und Pumpe wurde an Stelle des normalen, in Figur 1 gezeigten Reaktionsgefäßes ein reagensglas-ähnliches Rohr (Figur 3) eingesetzt. Durch Einregulieren des Quetschhahnes K gelang es, bei 2 mm Stickstoff-Druck langsam Quecksilber in das leuchtende aktivierte Gas eintropfen zu lassen. Bei aufmerksamer Beobachtung sah man, daß jeder in das Reaktionsgas eintretende Quecksilber-Tropfen von



Figur 2.

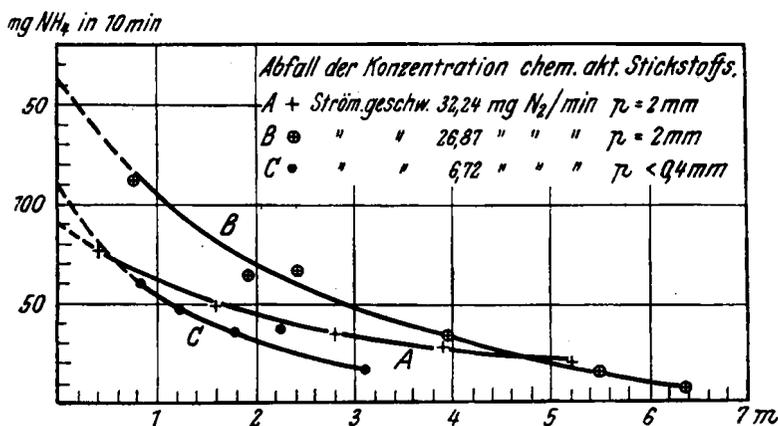
einer dunklen Zone umgeben war. Beim Aufschlagen des Tropfens auf das bereits am Boden befindliche Quecksilber trat ebenfalls eine spontane Ver-



Figur 3.

minderung des Leuchtens auf. Offenbar verhindert also eine sofort sich bildende Reaktionsschicht auf dem zunächst blanken Quecksilber den Fortgang der Reaktion, und das Schütteln hält durch dauernde Erneuerung der Oberfläche die Reaktion in Gang.

Wir benutzten dann unsere Anordnung zu Konzentrations-Bestimmungen des aktiven Stickstoffs auf dem Wege von der erzeugenden Entladung bis zur Pumpe, indem wir zunächst den nachleuchtenden Stickstoff durch ein bis auf 8 m verlängertes Rohrsystem in das Quecksilber-Gefäß führten und zur Reaktion brachten. Dann verringerten wir systematisch durch Fortnahme entsprechender Rohrlängen die Entfernungen. Diese Versuche führten wir auch bei verschiedenen Aktivierungs-Bedingungen, so auch unter Benutzung elektrodenloser Erregung (Figur 5, Gefäß A), durch. Die Resultate unserer Konzentrations-Messungen sind in Figur 4 graphisch wiedergegeben.



Figur 4.

Die Abklingungs-Kurven zeigen einen stetigen Verlauf. Die Aktivität sinkt mit zunehmender Entfernung von der Entladung; und zwar erfolgt der Abfall in der Weiteinheit um so schneller, je geringer die Entfernung von der Aktivierungszone ist. Ferner ist zu erkennen, daß die chemische Aktivität schneller abklingt, wenn die Strömungs-Geschwindigkeit geringer ist. Kurve B zeigt eine stärkere Neigung als Kurve A. Entsprechend der längeren Zeit, die das Gas bis zum Reaktionsort gebraucht hat, hat sich ein größerer Anteil des anfänglich vorhandenen aktiven Gases rekombiniert.

Unter „Strömungs-Geschwindigkeit“ ist hier die Geschwindigkeit des Gases im Vakuum auf dem Wege von der Entladung bis zur Pumpe durch das 1 cm weite Rohr zu verstehen; sie ist abhängig von der in der Zeiteinheit durch die Apparatur gehenden Gasmenge und dem in dem Rohr herrschenden Gasdruck. Bei C ist die Gasmenge pro Minute $\frac{1}{4}$ derjenigen bei B, aber hier ist der Druck mindestens 5-mal so groß wie bei C. Daher der ähnliche Verlauf von B und C. Bei A und B liegt der gleiche Druck von 2 mm vor, daher ist hier der Unterschied des Abklingens bei verschiedenen Strömungs-Geschwindigkeiten sofort ersichtlich.

Wir errechneten ferner die Anfangs-Konzentrationen des aktiven Gases aus verschiedenen übereinstimmenden Versuchen der Reihen A bis C.

Es ergab sich bei A der Aktivierungsgrad des die Entladungszone verlassenden Stickstoffs zu 0.22%, bei B zu 0.47% und bei C zu 1.27%. Die gefundenen Werte stimmen mit den von anderen Forschern¹⁷⁾ ermittelten annähernd überein. Den höchsten Prozentgehalt liefert die elektrodenlose Entladung. Die Benutzung der Wrede'schen Methode dürfte auch hier zu wesentlich höheren Konzentrationen führen. Bei den in vorliegender Arbeit beschriebenen quantitativen Reaktionen kamen wir auch ohne die neuen Aktivierungsmethoden zu befriedigenden reproduzierbaren Ergebnissen.

Eine einwandfreie Berechnung der Reaktionsordnung der Umwandlung des aktiven Stickstoffs ließ sich auf Grund der in den Versuchsreihen A bis C gewonnenen Werte leider nicht durchführen.

Endlich benutzten wir die quantitative Quecksilber-Reaktion zur Untersuchung der für den Chemiker besonders interessanten Frage, ob die Atome im aktiven Stickstoff oder die angeregten Moleküle Träger der chemischen Reaktionsfähigkeit sind. Wir studierten einmal die Ausbeute an NH_4 unter systematischer Änderung der Entladungs-Bedingungen von der nicht kondensierten Entladungsform an unter steigender Vergrößerung der Kapazität unter Berücksichtigung der besonders in letzter Zeit von anderer Seite gemachten Feststellungen. Dann schwächten wir in einer zweiten Versuchsreihe durch die schon erwähnte zweite schwache Entladung das Nachleuchten ab und bestimmten wieder die Ausbeuten in Abhängigkeit von dieser Maßnahme.

Tabelle I zeigt den Einfluß der Größe der Kapazität auf die chemische Aktivität.

Tabelle I.

Nr.	Versuchs-Dauer	Kapazität	Ausbeute in mg NH_4	Druck	
1	60 Min.	0	0.01	3 mm	
2	60 „	0	0.02	3 „	
5	60 „	0	0.02	3 „	
7	10 „	544 qcm	} belegte Fläche	2 „	
8	10 „	544 qcm		0.66	2 „
9	10 „	958 „		0.98	2 „
10	10 „	958 „		0.99	2 „
11	10 „	1916 „		1.06	2 „
12	10 „	1916 „		1.18	2 „

Es zeigt sich also, daß bei nicht kondensierter Entladung trotz einer Versuchsdauer von 60 Min. keine chemische Aktivität des Stickstoffs gegen Quecksilber nachgewiesen werden konnte. Nach den bereits erwähnten Arbeiten von Wrede und besonders von Bay und Steiner bilden sich bei unkondensierter Entladung so gut wie keine Atome. Die nach den genannten Forschern mit steigender Kapazität wachsende Bildung von Atomen im aktiven Stickstoff macht sich bei unseren Versuchen in steigender Reaktionsfähigkeit bemerkbar. Das der Atom-Konzentration in der Intensität parallel gehende Nachleuchten verliert an Intensität und erlischt schließlich bei der chemischen Reaktion mit Quecksilber. Der „dunkle“ aktive Stickstoff zeigt bei unseren Versuchen keine chemische Reaktionsfähigkeit.

¹⁷⁾ Strutt z. B. fand 0.5% bei der Reaktion mit Phosphor, 2.5% bei der Reaktion mit Stickoxyd.

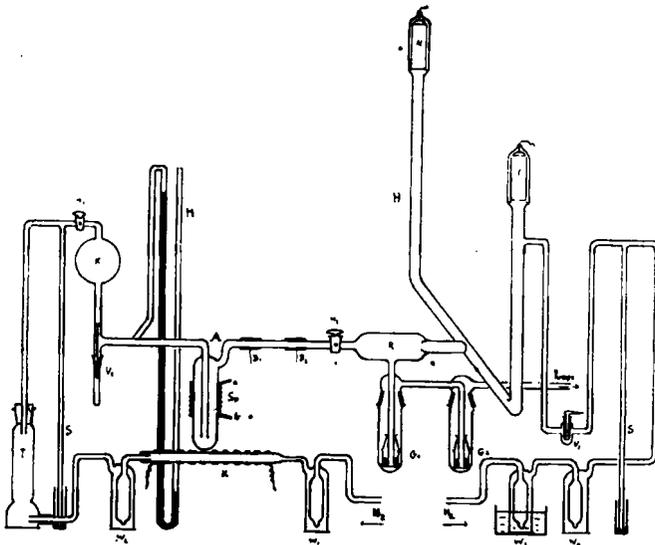
Da nach Untersuchungen von Bay und Steiner unter Berücksichtigung der Ergebnisse von J. Kaplan¹⁸⁾ festgestellt werden konnte, daß bei nicht kondensierter Entladung ein Maximum an sog. metastabilen Molekülen im aktiven Stickstoff sich bildet, zeigen unsere Versuche, daß hier diese metastabilen Moleküle keine chemische Reaktionsfähigkeit haben.

Auch bei Einschaltung der zweiten, das Nachleuchten sehr abschwächenden Entladung bekamen wir eine der Abschwächung des Nachleuchtens annähernd proportionale Verringerung der chemischen Reaktionsfähigkeit gegen Quecksilber. Nach Wrede, Bay und Steiner geht aber dem Abschwächen des Nachleuchtens durch eine zweite schwache Entladung eine Herabsetzung der Atom-Konzentration im aktiven Stickstoff parallel.

Die, wie schon hervorgehoben, unter sich widerspruchsvollen Ergebnisse von Willey bei der Stickoxyd-Reaktion sind mit unseren Feststellungen bei der Quecksilber-Reaktion nicht vereinbar.

Als zweite Reaktion benutzten wir die von B. Lewis¹⁹⁾ zuerst gefundene interessante Bildung von Ammoniak beim Zusammentreffen von aktivem Stickstoff mit atomarem Wasserstoff nach Stark²⁰⁾-Wood.

Während B. Lewis das gebildete Ammoniak ausfror und nur qualitativ mit Neßlers Reagens nachwies, gestalteten wir die Reaktion quantitativ, indem wir das gebildete Ammoniak durch konz. Schwefelsäure absorbierten und dann titrimetrisch bestimmten. Figur 5 veranschaulicht unsere sonst der Lewisschen Apparatur ähnliche Versuchs-Anordnung. Die Stickstoff-



Figur 5.

¹⁸⁾ Physical Rev. [2] **33**, 189 [1929].

¹⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 27 [1928].

²⁰⁾ Es sei hier auf den oft nicht berücksichtigten Anteil, den J. Stark an der Entdeckung des atomaren Wasserstoffs hat, hingewiesen; vergl. J. Stark, Physikal. Ztschr. **14**, 497 [1913].

Apparatur entsprach der früher benutzten, nur wandten wir hier stets die elektrodenlose Entladung an. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen. Das im Reaktionsgefäß R gebildete Ammoniak absorbierten wir in den Gefäßen G_1 und G_2 an mit konz. Schwefelsäure benetzten Glasperlen. Schon in G_1 war alles gebildete Ammoniak enthalten. Wir übergangen hier die in der Dissertation von H. Chomse in allen Einzelheiten geschilderten Versuchs-Bedingungen, deren genaue Innehaltung besonders wegen der bei solchen Gasreaktionen störenden Diffusions-Effekte unerlässlich ist. Nach vielen Bemühungen gelang es uns, auch hier zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen, doch erfordert die Durchführung dieser Versuche einige experimentelle Erfahrung.

Zur Abschwächung der Wandkatalyse beluden wir in der Waschflasche W_3 den Wasserstoff mit Wasserdampf, wobei wir gelegentlich noch die Flasche W_3 durch ein Wasserbad erwärmten. Die kürzlich von v. Wartenberg⁹⁾ angegebene vorzügliche Methode, durch Bestreichen der Innenwandungen mit sirupöser Phosphorsäure die Wirkung der Wasserhaut zu verstärken, benutzten wir bei diesen Versuchen noch nicht. Das lebhafte Erglühen eines in geeigneter Weise mit einem Magneten im Reaktionsraum R aufgerichteten dünnen Eisendrahtes zeigte uns jeweils die ausreichende Konzentration von Wasserstoffatomen im Reaktionsraum an.

In Übereinstimmung mit B. Lewis¹⁰⁾ stellten wir zunächst fest, daß nur dann merkliche Ammoniak-Bildung außerhalb der Entladungs-Bahnen eintritt, wenn beide Gase aktiviert werden. Schwächten wir im Sinne der physikalischen Feststellungen durch eine zweite Entladung das Nachleuchten des aktiven Stickstoffes und damit die Atom-Konzentration ab, so verringerte sich die Ausbeute, die bei Aktivierung beider Gase und einer Versuchsdauer von 30 Min. z. B. im Mittel aus 3 Versuchen 0.58 mg NH_4 betrug, in einer dem Quecksilber-Versuch ganz analogen Weise.

Endlich untersuchten wir auch noch die früher beschriebene lumineszenz-erregende Wirkung des aktiven Stickstoffs¹²⁾ darauf hin, ob der atomare Anteil auch hier allein wirksam ist. Wir ließen also den entsprechend verschieden aktivierten Stickstoff über geeignete „Phosphore“ streichen und beobachteten mit möglichst adaptiertem Auge die Leuchteffekte. Wir fanden als empfindlichstes Leuchtpräparat den von E. Tiede und H. Tomaschek²¹⁾ früher eingehend untersuchten, mit Kohlenstoffspuren aktivierten Borstickstoff zur Untersuchung sehr geeignet. Als Resultat ergab sich, daß auch hier nur der nachleuchtende Stickstoff den BN.C-Phosphor zu charakteristischer, intensiv blaugrüner Lumineszenz anregt. Mit sinkender Atom-Konzentration fiel das Leuchten schnell ab. Natürlich überzeugten wir uns, wie schon früher, daß nicht etwa das beim Nachleuchten des aktivierten Stickstoffs ausgestrahlte Licht die Lumineszenz der „Phosphore“ bewirkte. Erwähnt sei noch, daß der Borstickstoff auch durch aktiven atomaren Wasserstoff, aber in anderer, gelblicher Farbe stark angeregt wird. Für andere Präparate hat Bonhoeffer²²⁾ bereits die lumineszenz-erregende Wirkung atomaren Wasser-

²¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **147**, 111 [1925].

²²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **116**, 391 [1925].

stoffs beschrieben. Vielleicht kann das merkwürdig verschiedenfarbige Aufleuchten des BN.C-Phosphors unter dem Einfluß aktiven Stickstoffs und Wasserstoffs weiteren Versuchen nutzbar gemacht werden. Hervorgehoben sei noch, daß H. O. Kneser²³⁾ einen Versuch beschrieben hat, bei dem auf 200° erhitzter Phosphor-Dampf durch aktiven Stickstoff zu einer bläulichen Luminescenz erregt wird, die — in einem gewissen Gegensatz zu unseren Beobachtungen an festen Leuchtpräparaten — offenbar nicht auf Atome zurückgeführt werden kann.

277. K. Ziegler und H. Zeiser: Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen, VII. Mittel.: Alkalimetallalkyle und Pyridin (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Vor kurzem hat der eine von uns zusammen mit H. Wollschitt¹⁾ erwähnt, daß manche alkaliorganischen Verbindungen mit Pyridin eine zunächst nicht näher studierte Umsetzung eingehen können. Die Reaktion wurde bei dem Versuch beobachtet, α -Phenyl-isopropyl-kalium, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2C \cdot K$, zum Studium seines elektrolytischen Verhaltens in Pyridin zu lösen. Im Gegensatz zu den nahe verwandten Alkalimetallverbindungen des Triphenylmethyls wird diese tief rote Substanz von Pyridin sofort entfärbt. Die Reaktion tritt so prompt ein, daß man die zwei Substanzen gegeneinander titrieren kann. Es ist in dieser Weise leicht festzustellen, daß äquimolekulare Mengen von Pyridin und metallorganischer Verbindung miteinander reagieren.

Zu einer Aufklärung des sich hier abspielenden Vorgangs war dieses zufällig zuerst aufgefundene Beispiel nicht sehr geeignet. Alle versuchten Umwandlungen des primären Reaktionsproduktes führten lediglich zu öligen, harzigen Substanzen. Dies veranlaßte uns, das kompliziert gebaute Phenylisopropyl-kalium durch einfache aliphatische und aromatische Lithiumverbindungen zu ersetzen. Dies war für uns besonders naheliegend, sind doch die Lithiumalkyle und -aryle heute nach dem kürzlich von Ziegler und Colonus²⁾ aufgefundenen Verfahren ebenso bequem zugänglich wie Grignardsche Verbindungen.

Es erwies sich aber auch als sehr zweckmäßig, denn die Aufklärung der zwischen Pyridin und Lithiumverbindungen eintretenden Reaktionen bereitete jetzt keine Schwierigkeiten mehr. Bringt man konzentrierte, ca. 1–2-n. Lösungen von Lithiumalkylen oder -arylen mit Pyridin zusammen, so macht sich eine starke Erwärmung bemerkbar. Nach Zusatz von 1 Mol. der alkaliorganischen Komponente tritt mit einem Überschuß keine weitere Wärmetönung mehr auf. Auch hier reagieren also äquimolare Mengen miteinander.

²³⁾ Verh. Dtsch. Physikal. Ges. **1929**, Heft 3, S. 50; vergl. auch den zusammenfassenden Bericht über den aktiven Stickstoff. H. O. Kneser, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **8**, 230 [1929].

¹⁾ A. **479**, 125 [1930]. — In diesem Band der *Annalen* auch die vorangehenden Arbeiten IV, V und VI dieser Untersuchungs-Serie. ²⁾ A. **479**, 135 [1930].