

## Studien zum Raman-Effekt.\*

Mitteilung 164: Stickstoffkörper XXXII (Azide).

Von

L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

271. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Von der Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$  und deren Abkömmlingen wurden unseres Wissens im Raman-Effekt bisher nur untersucht: Die Säure selbst (Engler-Kohlrausch<sup>1</sup>), Methylazid  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{N}_3$  (Kahovec-Kohlrausch-Reitz-Wagner<sup>2</sup>) und Natriumazid  $\text{NaN}_3$  kristallisiert und in Lösung (Langseth-Nielsen-Sörensen<sup>3</sup>, Kahovec usw.<sup>2</sup>, Venkateswaran<sup>4</sup>).

Wir berichten im folgenden über die Raman-Spektren von Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Ca-, Sr-, Ba-, Pb- und von basischem Zn-Azid, und zwar aufgenommen am Kristallpulver. Na-, K-, Rb-, Cs-Azid wurden auch als wäßrige Lösung spektroskopiert.

### Experimenteller Teil.

#### Die Herkunft und Reinigung der Stoffe.

Na-Azid wurde von Kahlbaum bezogen; die wäßrige Lösung wurde mit Aktivkohle behandelt, filtriert und durch Zusatz von abs. Alkohol das Salz zum Kristallisieren gebracht.

\* Dieser Mitteilung wurde die Veröffentlichung während des Krieges untersagt. Sie wurde am 29. August 1944 von der Schriftleitung der nicht-öffentlichen „Reichsberichte für Physik“ übernommen, kam dort aber nicht mehr zum Abdruck.

<sup>1</sup> W. Engler und K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem., Abt. B **34**, 214 (1936).

<sup>2</sup> L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz und J. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **39**, 431 (1938).

<sup>3</sup> A. Langseth, J. R. Nielsen und J. U. Sörensen, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 100 (1934).

<sup>4</sup> C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **7**, 144 (1938).

Li-, K-, Rb-, Cs-Azid wurden aus den entsprechenden Alkalisulfaten (bzw. Cs-Chromat) und Ba-Azid (vgl. weiter unten) in äquivalenten Mengen dargestellt. Nach dem Abfiltrieren des  $\text{BaSO}_4$  (bzw.  $\text{BaCrO}_4$ ) wurde die Lösung des Azids auf dem Wasserbad eingeeengt, mit Aktivkohle behandelt, neuerlich filtriert und zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren war wegen der großen Löslichkeit bzw. wegen der vorsichtshalber nur geringen Mengen an verarbeiteter Substanz nicht möglich.

Ca-, Sr-, Ba-Azid wurden (vgl. *Petrikalm*<sup>5</sup>) durch Überdestillieren von  $\text{N}_3\text{H}$  — aus  $\text{NaN}_3$  und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen — in eine wäßrige Lösung des Erdalkalihydroxyds  $\text{Me}(\text{OH})_2$  dargestellt. Das überschüssige Metall wurde durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  gefällt,  $\text{MeCO}_3$  abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Umkristallisation aus Wasser.

Pb-Azid wurde aus Na-Azid und Pb-Nitrat unter Ausschluß vom Tageslicht dargestellt und nicht weiter gereinigt. Basisches Zinkazid  $\text{Zn}(\text{OH})\text{N}_3$  wurde aus  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{BaN}_6$  in wäßriger Lösung, analog wie  $\text{LiN}_3$ , gewonnen. Die mit Aktivkohle behandelte Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich die basische Verbindung aus dem anfänglich vorhandenen Azid bildet. Umkristallisieren war wegen Schwerlöslichkeit nicht möglich.

Beim Arbeiten mit diesen Stoffen gab es zwei Explosionen. Das eine Mal bei der Darstellung von Zn-Azid, vermutlich infolge Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure, das andere Mal bei Cd-Azid, das aus nicht angebbaren Ursachen nach längerem Stehen spontan explodierte, glücklicherweise vor Einschieben des Präparates in die Festkörperapparatur. Im übrigen hatten wir trotz längerer Belichtung keinerlei Anstände.

Die mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellten *wäßrigen Lösungen* der Alkalisalze wurden mit gereinigter Aktivkohle in der Wärme behandelt und nach dem Erkalten durch Blaubandfilter filtriert. Die Konzentrationen der Lösungen waren: Na 3,0 g in 8 ccm; K 2,5 g in 7 ccm; Rb 0,65 g in 6 ccm; Cs 2,4 g in 12 ccm.

Die Spektroskopierung erfolgte bei den Kristallpulvern in der Festkörperapparatur  $F_1$  (Hge-Erregung, Aufstrahlungsmethode) und, wenn möglich, auch in  $F_2$  (Hgg-Erregung, Durchstrahlung, gekreuzte Filter), bei den Lösungen in der Normalapparatur N. Die Expositionszeiten betragen in  $F_1$  48 bis 56 Stunden, nur bei  $\text{Zn}(\text{OH})\text{N}_3$  96 Stunden; in N 9 bis 22 Stunden; in den letzteren Fällen kam es uns weniger auf die Vollständigkeit der Spektren, die im Hinblick auf den meist starken Untergrund der Lösungsaufnahmen ohnedies kaum zu erreichen ist, als vielmehr auf die genaue Bestimmung des Frequenzwertes für  $\omega_1$  an. Hierauf wurde auch bei den Kristallpulveraufnahmen große Sorgfalt angewendet; der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden nur die Hge-

<sup>5</sup> A. Petrikalm, Z. Physik. 37, 610 (1926).

Tabelle I. Frequenzen der kristallinen Azide X·N<sub>3</sub> und X(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

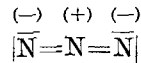
X	Plattc	?	ω <sub>2</sub>	2 ω <sub>2</sub>	ω <sub>1</sub>	ω <sub>3</sub>
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Li} \\ \text{Na} \\ \text{K} \\ \text{Rb} \\ \text{Cs} \\ \text{Zn} \cdot \text{OH} \end{array} \right\}$	F <sub>1</sub> 695, F <sub>2</sub> 431	—	—	1277 (0) (e)	1368,7 (7) (k, f, e)	—
	F <sub>1</sub> 685, F <sub>2</sub> 429	—	—	1267 (00) (k, e)	1358,4 (6) (k, i, f, e)	—
	F <sub>1</sub> 698	—	—	1273 (3) (e)	1343,6 (9) (f, e)	—
	F <sub>1</sub> 712	—	—	1271 (1) (e)	1338,8 (4) (e)	—
	F <sub>1</sub> 699a	—	—	1267 (0) (e)	1328,6 (3) (e)	—
	F <sub>1</sub> 716	603 (1) (e)	—	1269 (0) (e)	1334,0 (2) (e)	—
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca} \\ \text{Sr} \\ \text{Ba} \\ \text{Pb} \end{array} \right\}$	F <sub>1</sub> 699	592 (1/3) (e)	—	1267 (0) (e)	1380,5 (3) (f, e)	—
	F <sub>1</sub> 711	507 (1) (e)	—	1273 (1) (e?)	1372,7 (10) (f, e)	—
	F <sub>1</sub> 687, F <sub>2</sub> 430	795 (0) (e)	—	1278 (00) (e)	1354,4 (3) (k, e)	—
	F <sub>1</sub> 686	—	628 (1/2) (e)	1254 (0) (e?)	1350,6 (12) (f, e)	2006 (1/2) (e)

Ergänzung zu Zn·OH: 678 (1/2) (e?) und 3558 (00?) = ν (OH).

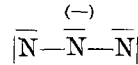
erregten Linien zur eigentlichen Frequenzbestimmung verwendet und durch Beobachtungshäufung und sonstige Vorsichtsmaßnahmen die Genauigkeit der Angabe auf etwa ± 0,5 cm<sup>-1</sup> gesteigert.

**Diskussion der Ergebnisse.**

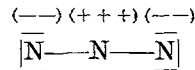
Im linearen, zentrisch-symmetrischen Azid-Ion



das im Hinblick auf die Ergebnisse der röntgenographischen Analyse der Kristallstruktur von NaN<sub>3</sub> und KN<sub>3</sub> von *Hendricks* und *Pauling*<sup>6</sup> unter Durchbrechung des Oktettprinzips auch als

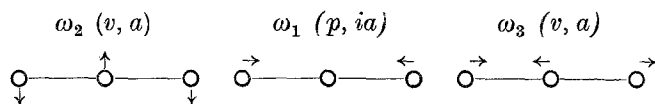


bzw.



formuliert wurde, ist bekanntlich sowohl die zweifach entartete Deformationsschwingung ω<sub>2</sub> als die unsymmetrische Valenzschwingung ω<sub>3</sub> Raman-inaktiv; nur die totalsymmetrische Valenzschwingung ω<sub>1</sub> ist im Raman-Spektrum zu erwarten:

<sup>6</sup> *St. B. Hendricks* und *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. 47, 2904 (1925).



In den *Lösungen* der Alkaliazide  $XN_3$  wurden für  $\omega_1$  die folgenden Werte gemessen:

X:	Na	K	Rb	Cs
Platte:	N 3600	N 3601	N 3605	N 3604
$\omega_1$ in $cm^{-1}$ :	1340,1 (12)	1338,8 (10)	1337,4 (5)	1337,8 (5)

Es hat den Anschein, als ob dabei vielleicht ein eben noch außerhalb der Versuchsfelder liegender Gang der  $\omega_1$ -Werte als Funktion des Kations zu bemerken sei.

Die an den *Kristallpulvern* gemessenen Linien sind in Tabelle 1 eingetragen. In allen Fällen wurde neben  $\omega_1$  ein Trabant beobachtet, der allerdings bei Sr und Pb auch als Hgg- $\omega_1$  gedeutet werden könnte; in Übereinstimmung mit *Langseth*<sup>3</sup> dürfte er als Oberton  $2\omega_2$  aufzufassen sein. Die Bedeutung der bei ZnOH, Ca, Sr, Ba auftretenden tiefen Frequenzen ist unklar. Nach *C. R. Bailey*<sup>7</sup> ist im kristallinen  $NaN_3$  die Frequenz  $\omega_1$  ultrarot-inaktiv, wie es für ein lineares, symmetrisches Dreimassenmodell zu erwarten ist.

Dagegen dürften die Verhältnisse im Bleiazid anders liegen. Es scheinen sowohl  $\omega_2 = 628$  ( $1/2$ ) als  $\omega_3 = 2006$  ( $1/2$ ) im *Raman*-Effekt aktiv zu sein. Und nach *Garner-Gomm*<sup>8</sup> ist mindestens in der  $\beta$ -Form auch  $\omega_1$  ultrarot-aktiv, da als Absorptionsspektrum angegeben wird:

	$\omega_1$	$\omega_3$	$\omega_2 + \omega_3$	$\omega_1 + \omega_3$
Pb- $\alpha$ -Azid . . . . .	—	2080	2702	3420
Pb- $\beta$ -Azid . . . . .	1352	2040	2702	3400

wobei nach *Sutherland* und *Penney*<sup>7</sup> 2702 als  $\omega_2 + \omega_3 = 628 + 2080$  und 3420 als  $\omega_1 + \omega_3 = 1350 + 2080$  aufgefaßt werden kann, vorausgesetzt, daß das Ion *kein* Symmetriezentrum besitzt. Der große Frequenzunterschied zwischen den in Absorption (2080 bzw. 2040) und im *Raman*-Spektrum (2006) gemessenen Werten für  $\omega_3$  ist allerdings bedenklich. Wir sind vorläufig der Meinung, daß man es bei  $Pb(N_3)_2$  weniger mit einem echten Salz als eher mit einer kovalenten Verbindung zu tun habe, so daß in



die Symmetrie von  $N_3$  gestört ist.

<sup>7</sup> Mitgeteilt von *G. B. M. Sutherland* und *W. G. Penney*, Proc. Roy. Soc. (London) **156**, 678 (1936).

<sup>8</sup> *Garner-Gomm*, J. chem. Soc. London **1931**, 2133.

Von Interesse ist ferner die in Tabelle 1 bemerkbare starke Abhängigkeit des  $\omega_1$  vom Kation; wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, wächst  $\omega_1$  mit abnehmendem Kationenradius (*Goldschmidt*) und zunehmender Ladung.

I	$\omega_1$	$r$	II	$\omega_1$	$r$
Li	1369	0,78	Be	Nicht bearbeitet	
Na	1358	0,98	Mg	Nicht bearbeitet	
K	1344	1,33	Ca	1381	1,06
Rb	1339	1,49	Sr	1373	1,27
Cs	1329	1,65	Ba	1354	1,43

Trägt man  $\omega_1$  als Funktion von  $1/r$  auf, dann erhält man parabelartige Kurven, die aber nicht, wie man wegen des verschwindenden Einflusses eines unendlich entfernten Kations erwarten sollte, gegen die  $1/r$ -Achse konvex, sondern konkav sind. Es ist zudem überhaupt verwunderlich, daß sich glatte Kurven ergeben, da doch mindestens beim Übergang vom Na- zum K-Salz die Kristallform wechselt: Nach *Hendricks* und *Pauling*<sup>6</sup> kristallisiert  $\text{NaN}_3$  rhomboedrisch mit einem,  $\text{KN}_3$  tetragonal mit vier Molekülen im Elementarparallelepiped.<sup>9</sup>

Ein Zusammenhang zwischen den durch die Frequenzen bestimmten Schwingungseigenschaften des Anions  $\text{N}_3$  und der Explosivität des Salzes bzw. seiner Eignung zum Initialzündler ist nicht ersichtlich. Der sprunghaften und starken Änderung der Explosivität beim Übergang von einem Kristallsalz zum andern steht die stetige und schwache Änderung der Frequenzen, d. i. also der mechanischen Bindungsfestigkeit gegenüber. Ebensovienig spiegelt sich der beim Lösen des Salzes eintretende fast völlige Verlust der Explosivität in den Frequenzeigenschaften wider.

Wenn also auch der so stark exotherme Zerfall des Anions für die freiwerdende Energie verantwortlich ist, so ist doch die Fähigkeit zum plötzlichen Zerfall eines ganzen Molekülhaufens nicht in der Struktur des Anions, sondern offenbar in der durch das Kation dirigierte Struktur des Kristalls zu suchen. Vermutlich müssen mehrere Eigenschaften, etwa die Zerfallsgeschwindigkeit des Anions, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Explosionswelle und die Abstände im Gitter aufeinander abgestimmt sein. Man sollte versuchen, ob nicht eine durch Einbau einer Fremdschubstanz bewirkte Veränderung des Gitterabstandes die Explosivität beeinflusst.

<sup>9</sup> Vgl. auch Handbuch der Physik, Bd. XXIV, S. 346/47.