

H. v. Wartenberg in der Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 21, 464 [1915] noch nicht berücksichtigt ist, so möchte ich für die deutschen Fachgenossen hier auf die Strutt'sche Arbeit hinweisen und nur bemerken, daß Strutt in loyaler Weise nunmehr meine, das Nachleuchten betreffenden, Behauptungen bestätigt und durch neue Experimente nach teilweise von mir gegebenen Anregungen stützt. Er macht u. a. quantitative Angaben über die Menge von Sauerstoff, die notwendig ist, um eine Maximalintensität des Nachleuchtens zu erzielen. Ferner glaubt er das Mißlingen eines gemeinsam in London ausgeführten Versuches — durch heißes Kupfer den Stickstoff zu entleuchten, wie es mir früher gelungen war —, darauf zurückführen zu können, daß das von ihm benutzte Kupfer noch durch das zum Ziehen des Kupferdrahtes gebrauchte Paraffinöl verunreinigt war. Schließlich führt er den Nachweis, daß außer Sauerstoff noch eine ganze Anzahl anderer Stoffe befähigt sind, das Nachleuchten und nach seiner Ansicht damit auch die Bildung der chemisch aktiven Modifikation im Stickstoff hervorzurufen. Hierbei weist er auch in direktem Gegensatz zu den Beobachtungen von Koenig<sup>1)</sup> darauf hin, daß auch Quecksilber zu den das Nachleuchten stark anregenden Körpern gehört. Hoffentlich werden auch diese Fragen nach Änderung der den Arbeiten so ungünstigen gegenwärtigen Zeitlage, die auch der Grund dafür ist, daß ich erst heute diesen Nachtrag bringe, noch geklärt.

#### 190. Erich Tiede:

##### **Die Zersetzung der Alkali- und Erdalkali-azide im Hochvakuum zur Reindarstellung von Stickstoff.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Bei meinen, gemeinsam mit Emil Domcke in diesen Berichten veröffentlichten Untersuchungen<sup>2)</sup> »Zur Frage des aktiven Stickstoffes« habe ich gefunden, daß man durch vorsichtige Zersetzung von stickstoffwasserstoffsäurem Barium zu ganz außerordentlich reinem Stickstoff gelangen kann. Da die Darstellung dieses Gases in reinsten Form, besonders für physikalische Forschungen auf dem Gebiete der Elektronen, sowie der lichtelektrischen Erscheinungen, in neuerer Zeit große Bedeutung gewonnen hat, so habe ich die Zersetzungsverhält-

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 21, 275 ff.

<sup>2)</sup> S. vorhergehende Arbeit.

nisse bei den ihrer relativen Ungefährlichkeit halber allein in Frage kommenden Aziden der Alkali- und Erdalkalimetalle näher untersucht und gebe in Folgendem kurz, hauptsächlich in tabellarischer Form, eine Übersicht meiner Resultate.

Curtius<sup>1)</sup>, der Entdecker der Azide, hat in seinen grundlegenden Arbeiten die Zersetzung der entsprechenden Salze in Metall und Stickstoff unter Atmosphärendruck in einer engen Schmelzpunktskapillare vorgenommen, Zersetzungstemperatur und, soweit vorhanden, Schmelzpunkt bestimmt, und das sonstige Verhalten der Körper bei der Zersetzung beschrieben.

Von Ebler<sup>2)</sup> wurde die Zersetzung von Radiumazid im Hochvakuum zur Darstellung metallischen Radiums benutzt.

Ich habe die Zersetzung der Azide in einem ungefähr 10 mm weiten Röhrchen aus Jenaer Glas, welches mit der Quecksilber-Gaede-Pumpe durch einen Schliff verbunden war, vorgenommen. Als Heizvorrichtung diente ein Paraffin-, in einigen Fällen ein Sandbad. Das Vakuum wurde in üblicher Weise mit Hilfe eines seitlich an das Zersetzungsgefäß angeschmolzenen Entladungsrohres kontrolliert, und es wurden die Versuche nach vollständiger Trocknung der Präparate im Hochvakuum bei langsamer Steigerung der Temperatur unter spektroskopischer Beobachtung der auftretenden Entladungserscheinungen ausgeführt.

Von den Alkalien kamen die Azide von Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium zur Untersuchung. Im Gegensatz zu diesen Körpern ist Lithiumazid ziemlich explosiv und wurde darum nicht bearbeitet. Ferner wurden die Azide von Calcium, Strontium und Barium behandelt. Die Salze wurden durch Neutralisation der im Handel befindlichen 5-prozentigen Stickstoffwasserstoffsäure mit den entsprechenden Metallhydraten hergestellt, durch sorgfältige, mehrfache Umkrystallisation in Platingefäßen gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Kalium- und Natriumazid wurden auch aus der Handelsware durch Umkrystallisieren gewonnen. Je 0.5 g kamen bei jedem Versuch zur Anwendung.

Meine bereits früher gemachte Beobachtung, daß, nachdem der Zerfall des Azides bei einer bestimmten, reproduzierbaren Temperatur begonnen hat, dann die weitere Zersetzung bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur erfolgt, wurde bei den Erdalkaliaziden in jedem Fall bestätigt. Offenbar wirkt das, nach Beginn der Zersetzung vorhandene, feinverteilte Metall in diesem Sinne katalytisch. Da die Zersetzung innerhalb eines großen Temperaturintervalles vor sich geht,

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 58, 261 ff. [1898].    <sup>2)</sup> B. 43, 2613 [1910].

habe ich in der Tabelle als eigentliche Zerfallstemperatur diejenige aufgeführt, bei der nach meinen Beobachtungen eine ruhige, gleichmäßige Stickstoffentwicklung stattfindet. Den oben erwähnten, wesentlich höher liegenden Punkt der beginnenden Zersetzung habe ich ebenfalls aufgenommen. Diese Temperaturen liegen etwas niedriger als die von Curtius bei Atmosphärendruck ermittelten. Die Alkalimetalle scheiden sich in glänzenden, silberweißen, beim Natrium etwas gelblichen Spiegeln an den Wandungen des Zersetzungsgefäßes ab. Die Erdalkalimetalle bleiben zunächst als schwärzliche Pulver am Boden des Rohres zurück, bei andauernder Erhitzung destillieren sie allmählich als Spiegel an die Wandungen. Die Bildung der so außerordentlich absorptionsfähigen Metalle bietet eine weitere Gewähr für die unerreichte Reinheit des entwickelten Stickstoffes. Die Zersetzung wurde stets vollständig zu Ende geführt, bis auch bei dauernd steigender Temperatur kein Gas mehr abgegeben wurde, und das Vakuum undurchschlagbar geworden war.

Bemerkenswert war das Verhalten der bei langsamer Zersetzung in außerordentlich feiner Verteilung als schwarzes Pulver zurückbleibenden Erdalkalimetalle an der Luft. Beim langsamen Einströmen von Luft flammten die Pulver auf, ohne aber die schwarze Färbung zu verlieren, und unmittelbar darauf machte sich an der Einströmungsöffnung ein starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Wurden die Substanzen dann direkt an der Luft auf dem Platinspatel im Bunsenbrenner erhitzt, so gingen sie unter erneuter Feuererscheinung in rein weißes Oxyd über. Offenbar tritt also zunächst Nitridbildung ein, wobei ich es dahingestellt sein lassen will, ob nicht bei der ersten Feuererscheinung bereits auch eine teilweise Oxydation besonders fein verteilter Partikelchen stattfindet. Vielleicht wird auch schon während der eigentlichen Zersetzung etwas Stickstoff am Metall als Nitrid gebunden.

Der Zerfall verlief im übrigen bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur bei allen Präparaten in meinen Versuchen ruhig und völlig gefahrlos, nur einmal bei einem Calciumazidpräparat erfolgte eine kleine Explosion, bei der das Zersetzungsgefäß zertrümmert wurde. Vielleicht war das Salz unrein gewesen oder die Temperatur sehr plötzlich angestiegen. Wie schon von Curtius festgestellt, schmelzen von den in dieser Arbeit behandelten Aziden nur die von Kalium, Rubidium und Caesium. Diese entwickeln aber bereits vor dem Schmelzen im Vakuum etwas Stickstoff.

Bei keinem der untersuchten Azide konnte in einem beobachteten Intervall von 3 Stunden eine Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, etwa durch das Licht, festgestellt werden.

Die Tabelle enthält die wesentlichsten Beobachtungen zur Übersicht.

Präparate	Temperaturen der	
	beginnenden Zersetzung	gleichmäßigen N-Entwicklung
Azide von	etwa bei	etwa bei
Na	330°	280°
K	320° (schmilzt 350°)	360°
Rb	260° ( " 300°)	310°
Cs	290° ( " 320°)	350°
Ca	110°	100°
Sr	140°	110°
Ba	160°	120°

Wie bereits erwähnt, findet nach einmal eingeleiteter Zersetzung der weitere Zerfall bei viel geringerer Temperatur statt, doch habe ich die Minimumwerte dafür nicht angegeben, da sie nicht immer reproduzierbar waren, und ich habe in der Tabelle nur die Temperaturen der gleichmäßigen Stickstoffentwicklung neben den Anfangstemperaturen vermerkt. Einzelne Präparate entwickelten, nachdem sie erst einmal bis zur Anfangstemperatur, die in allen Fällen oberhalb 100° lag, erhitzt worden waren, bereits von 50° an Stickstoff.

Der entwickelte Stickstoff ist in allen Fällen außerordentlich rein, und es muß dem Einzelfall überlassen bleiben, welches Azid man benutzen will. Die Natrium- und Kaliumsalze haben den Vorzug, im Handel erhältlich zu sein, den Nachteil, daß sie erst bei vergleichsweise hoher Temperatur zerfallen. In anderen Fällen wird wieder die verschiedene Flüchtigkeit der zurückbleibenden Metalle entscheidend sein.

### 191. Erich Tiede: Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphoreszenz. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Gelegentlich der Wiederaufnahme einer durch den Krieg unterbrochenen Arbeit über den Zusammenhang zwischen phosphoreszierendem Zinksulfid und durch Belichtung sich schwärzender Lithopone habe ich mich auch mit Magnesiumsulfid beschäftigt und seine Phosphoreszenzfähigkeit feststellen können.

Von den Sulfiden der zweiten Gruppe des periodischen Systems sind außer Zinksulfid die Sulfide der Erdalkalien unter bestimmten