

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 HN_3 und deren Abkömmlingen wurden unseres Wissens im *Raman*-Effekt bisher nur untersucht: Die Säure selbst (*Engler-Kohlrausch*¹), Methylazid $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{N}_3$ (*Kahovec-Kohlrausch-Reitz-Wagner*²) und Natriumazid NaN_3 kristallisiert und in Lösung (*Langseth-Nielsen-Sörensen*³, *Kahovec* usw.², *Venkateswaran*⁴).

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.

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

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

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

⁴ 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 BaSO_4 (bzw. BaCrO_4) wurde die Lösung des Azids auf dem Wasserbad eingengt, 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. *Petrikaln*⁵) durch Überdestillieren von N_3H — aus NaN_3 und verdünnter H_2SO_4 gewonnen — in eine wäßrige Lösung des Erdalkalihydroxyds $\text{Me}(\text{OH})_2$ dargestellt. Das überschüssige Metall wurde durch Einleiten von CO_2 gefällt, 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 ZnSO_4 und BaN_6 in wäßriger Lösung, analog wie 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 H_2O 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 (Hgk-Erregung, Durchstrahlung, gekreuzte Filter), bei den Lösungen in der Normalapparatur N. Die Expositionszeiten betrugen 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 ω_1 an. Hierauf wurde auch bei den Kristallpulveraufnahmen große Sorgfalt angewendet; der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden nur die Hge-

⁵ A. Petrikaln, Z. Physik. 37, 610 (1926).

Tabelle I. Frequenzen der kristallinen Azide $X \cdot N_3$ und $X(N_3)_2$.

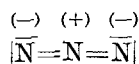
X	Platte	?	ω_2	$2\omega_3$	ω_1	ω_3
$\begin{Bmatrix} \text{Li} \\ \text{Na} \\ \text{K} \\ \text{Rb} \\ \text{Cs} \\ \text{Zn} \cdot \text{OH} \end{Bmatrix}$ $\begin{matrix} \text{X} \\ \text{X} \\ \text{X} \\ \text{X} \\ \text{X} \\ \text{X} \end{matrix}$	F_1 695, F_2 431	—	—	1277 (0) (e)	1368,7 (7) (k, f, e)	—
	F_1 685, F_2 429	—	—	1267 (00) (k, e)	1358,4 (6) (k, i, f, e)	—
	F_1 698	—	—	1273 (3) (e)	1343,6 (9) (f, e)	—
	F_1 712	—	—	1271 (1) (e)	1338,8 (4) (e)	—
	F_1 699a	—	—	1267 (0) (e)	1328,6 (3) (e)	—
	F_1 716	603 (1) (e)	—	1269 (0) (e)	1334,0 (2) (e)	—
$\begin{Bmatrix} \text{Ca} \\ \text{Sr} \\ \text{Ba} \\ \text{Pb} \end{Bmatrix}$ $\begin{matrix} \text{X} \\ \text{X} \\ \text{X} \\ \text{X} \end{matrix}$	F_1 699	592 ($1/2$) (e)	—	1267 (0) (e)	1380,5 (3) (f, e)	—
	F_1 711	507 (1) (e)	—	1273 (1) (e?)	1372,7 (10) (f, e)	—
	F_1 687, F_2 430	795 (0) (e)	—	1278 (00) (e?)	1354,4 (3) (k, e)	—
	F_1 686	—	628 ($1/2$) (e)	1254 (0) (e?)	1350,6 (12) (f, e)	2006 ($1/2$) (e)

Ergänzung zu $\text{Zn} \cdot \text{OH}$: 678 ($1/2$) (e?) und 3558 (00?) = ν (OH).

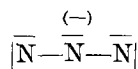
erregten Linien zur eigentlichen Frequenzbestimmung verwendet und durch Beobachtungshäufung und sonstige Vorsichtsmaßnahmen die Genauigkeit der Angabe auf etwa $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ gesteigert.

Diskussion der Ergebnisse.

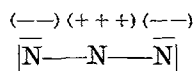
Im linearen, zentrisch-symmetrischen Azid-Ion



das im Hinblick auf die Ergebnisse der röntgenographischen Analyse der Kristallstruktur von NaN_3 und KN_3 von *Hendricks* und *Pauling*⁶ unter Durchbrechung des Oktettprinzips auch als

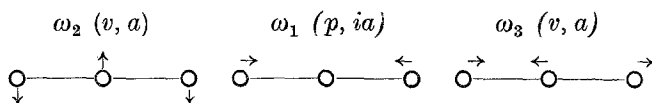


bzw.



formuliert wurde, ist bekanntlich sowohl die zweifach entartete Deformationsschwingung ω_2 als die unsymmetrische Valenzschwingung ω_3 Raman-inaktiv; nur die totalsymmetrische Valenzschwingung ω_1 ist im Raman-Spektrum zu erwarten:

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



In den *Lösungen* der Alkaliazide XN_3 wurden für ω_1 die folgenden Werte gemessen:

X:	Na	K	Rb	Cs
Platte:	N 3600	N 3601	N 3605	N 3604
ω_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 ω_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 ω_1 ein Trabant beobachtet, der allerdings bei Sr und Pb auch als Hgg- ω_1 gedeutet werden könnte; in Übereinstimmung mit *Langseth*³ 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*⁷ ist im kristallinen NaN_3 die Frequenz ω_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*⁸ ist mindestens in der β -Form auch ω_1 ultrarot-aktiv, da als Absorptionsspektrum angegeben wird:

	ω_1	ω_3	$\omega_2 + \omega_3$	$\omega_1 + \omega_3$
Pb- α -Azid	—	2080	2702	3420
Pb- β -Azid	1352	2040	2702	3400

wobei nach *Sutherland* und *Penney*⁷ 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 ω_3 ist allerdings bedenklich. Wir sind vorläufig der Meinung, daß man es bei $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ weniger mit einem echten Salz als eher mit einer kovalenten Verbindung zu tun habe, so daß in



die Symmetrie von N_3 gestört ist.

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

⁸ *Garner-Gomm*, J. chem. Soc. London **1931**, 2133.

Von Interesse ist ferner die in Tabelle I bemerkbare starke Abhängigkeit des ω_1 vom Kation; wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, wächst ω_1 mit abnehmendem Kationenradius (*Goldschmidt*) und zunehmender Ladung.

I	ω_1	r	II	ω_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 ω_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*⁶ kristallisiert NaN_3 rhomboedrisch mit einem, KN_3 tetragonal mit vier Molekülen im Elementarparallelepiped.⁹

Ein Zusammenhang zwischen den durch die Frequenzen bestimmten Schwingungseigenschaften des Anions 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. Ebenso wenig 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 freierwerdende 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 dirigierten 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.

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