

Über die Explosionsspekttra des Quecksilberfulminats und einiger Azide.

Von **A. Petrikaln** in Riga.

(Eingegangen am 26. April 1926.)

Es wurden die Explosionsspekttra des Quecksilberfulminats und diejenigen der Ca-, Sr-, Ba- und Zn-Azide untersucht. Beim Quecksilberfulminat konnten nur die Triplettsreihen (nämlich die I. und die II. Nebenserie) sowie die Resonanzlinie 2536 nachgewiesen werden. Auch bei den Ca-, Sr- und Ba-Aziden treten die Triplettsreihen hervor, aber hier waren auch einige Linien der Singulettgruppe vorhanden. Das basische Zinkazid zeigt nur die ersten Triplets der diffusen und scharfen Nebenserie. Das Quecksilberfulminat gibt noch das Cyanbandenspektrum, während die Azide der alkalischen Erden die Oxydbanden, die aus den Flammenspektren bekannt sind, geben. Die Oxydbanden treten nur im langwelligeren sichtbaren Gebiet auf.

Einleitung. Das Problem des inneren Mechanismus einer chemischen Reaktion gehört zu den größten und interessantesten der gesamten Atomphysik. Leider ist die theoretische Erforschung dieses Gebietes durch die Kompliziertheit der Vorgänge stark gehemmt worden, und auch die Experimentalforschung hat nicht in genügendem Maße sicheres Versuchsmaterial zur Lösung der obigen Spezialfrage beizubringen vermocht.

Die Forschungsrichtung für einige nahestehende Probleme ist bekanntlich von der Schule Francks und anderen gegeben worden. Hierzu gehören ja hauptsächlich die Energieübertragungsversuche durch einen Stoßakt, Aktivierungen durch die Übergabe von Strahlungsenergie u. a. Diese Versuche sind noch recht übersichtlich, wenn wir es mit Atomen zu tun haben, aber bei molekularen Gebilden, besonders solcher komplizierterer Zusammensetzung, konnten bisher noch keine eindeutigen Resultate erzielt werden.

In letzterer Zeit wird den Lumineszenzerscheinungen bei manchen chemischen Reaktionen große Aufmerksamkeit geschenkt¹⁾. Hauptsächlich sind es Energieübertragungen auf Atome oder Molekeln, bei der die übertragende Energiemenge für eine Quantenemission ausreicht.

¹⁾ Die Literaturangaben beziehen sich hier nur auf spektralanalytisch eingehend untersuchte Reaktionen: F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922. A. Petrikaln, ebenda **22**, 119, 1924; **25**, 292, 1924; **32**, 569, 1925. H. J. Emeléus and W. E. Downey, Journ. Chem. Soc. London **125**, 2491, 1924. H. J. Emeléus, ebenda **127**, 1362, 1925. H. Fränz und H. Kallmann, Naturwiss. **13**, 441, 1925; ZS. f. Phys. **34**, 924, 1925. H. Beutler und M. Polanyi, Naturwiss. **13**, 711, 1925. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **116**, 391, 1925. K. Lialikow und A. Terenin, Naturwiss. **14**, 83, 1926. H. Beutler, St. v. Bogdandy und M. Polanyi, Naturwiss. **14**, 164, 1926.

Die allgemeine Annahme war noch vor kurzem, daß die Energieübertragung bei einem Stoßprozeß in der Art erfolge, daß das emittierte Energiequant nicht größer sein könne als die mittlere Energie eines Elementarprozesses, die wir aus der Wärmetönung der Reaktion berechnen.

Nun haben einige Forscher gezeigt, daß man diese allgemein verbreitete Vorstellung über die Energieübertragung und -anregung ändern müsse, um nicht mit dem Energieprinzip in Kollision zu geraten. So hat Bonhoeffer¹⁾ beim aktiven Wasserstoff, Kallmann und Fränz²⁾ bei der Reaktion zwischen Natrium und Chlor, und Beutler, Bogdandy und Polanyi³⁾ bei der Reaktion zwischen Alkalidampf und Halogenen gezeigt, daß die Energieüberschreitungen eines Elementarprozesses recht erheblich sein können: für die Reaktion $\text{Na} + \text{HgCl}_2$ beträgt diese Überschreitung sogar bis zu 42 kcal pro Mol. Eine noch größere Differenz folgt aus der explosiven Zersetzung des Quecksilberfulminats, die bis zu 110 kcal pro Mol ausmacht.

Um diesen Unstimmigkeiten zu entgehen, könnte man vielleicht annehmen, daß die Anregung durch Stoßübertragung in diesem Falle nicht nur durch einen Elementarakt, sondern auch durch mehrere erfolgen könne. Wie die Akkumulationszeit mit unseren Vorstellungen über die bekannte Verweilzeit in Einklang zu bringen wäre, ist zurzeit noch unklar.

Ein anderer Gedankengang wurde von Petrikaln⁴⁾ an einem interessanten Beispiel, nämlich der Zersetzung des Jodids der Millonschen Base, entwickelt. Das aus vier Quecksilberlinien bestehende Spektrum⁵⁾ wurde so gedeutet, daß das Valenzelektron des Quecksilberatoms auf einer 2s-Bahn kreist und recht locker mit dem Stickstoffatom gebunden ist; sobald das Kraftfeld des Stickstoffatoms verschwunden ist, fällt das Valenzelektron auf seine Grundbahn zurück. Bei diesem Vorgang können nur die beobachteten vier Linien auftreten. Wenn man diese Hypothese nicht annimmt, so sind hier dieselben Schwierigkeiten zu überwinden, die sich bei der Deutung der oben angeführten Beispiele einstellen.

Hier kann sogar die Annahme einer mehrfachen Stoßübertragung nicht zum Ziel führen, wenn man die negative Wärmetönung der Reaktion in Betracht zieht. Aus dem oben Angeführten ist zu ersehen, daß die Sachlage auf diesem Gebiet der Atomphysik gegenwärtig eine solche ist,

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

⁴⁾ ZS. f. Phys. **32**, 569, 1925.

⁵⁾ Das gleichzeitig entstehende Bandenspektrum gehört dem Quecksilberjodür zu.

daß tiefere theoretische Betrachtungen wegen Mangels an sichergestellten Experimentalergebnissen keinen fruchtbaren Grund haben können. Daher ist jeder Versuch auf diesem Gebiete willkommen.

Das beste Forschungsmittel, das wir für diese Art von Untersuchungen besitzen, ist ja die Spektralanalyse der die Reaktionen begleitenden Strahlungserscheinungen, und die richtige Deutung der Spektre ließe hoffen, viele Fragen aufzuklären, wenn die nötigen experimentellen Unterlagen vorhanden wären.

Das gesamte Versuchsmaterial über Lumineszenzerscheinungen bei Reaktionen ist nicht groß, und ganz gering ist die Zahl der eingehender analysierten Fälle; dabei ist eine Klasse von Reaktionen, nämlich die der Explosionen, gänzlich unberücksichtigt geblieben¹⁾. Es wurden nun mit einigen Aziden sowie mit Quecksilberfulminat spektralanalytische Versuche angestellt. Die Azide zerfallen bei der Explosion in Metall und Stickstoff, es entstehen also freie Elemente, und es können daher keine komplizierten Strahlungserscheinungen erwartet werden. Gerade das Quecksilberazid zu untersuchen, wäre sehr interessant, aber leider ist es zu brisant, und das Arbeiten mit größeren Mengen auch gefährlich, daher wurde an Stelle des Quecksilberazids Quecksilberfulminat verwandt, das allerdings nicht so einfache Endprodukte liefert, aber doch das Quecksilber als Metall freigibt.

Methodik. Die Darstellung des Quecksilberfulminats geschah nach dem üblichen in der Literatur gut bekannten Verfahren aus Alkohol und Quecksilbernitrat. Die erhaltene Verbindung detoniert unter gewöhnlichen Bedingungen nicht, sondern verpufft beim Erwärmen bis zur kritischen Zersetzungstemperatur mit einem dumpfen Knall. In einer Entfernung von 7 bis 8 cm vom Spalt des Spektralapparates können mehrere Gramm gefahrlos zur Explosion gebracht werden, nur ist es ratsam, den Spalt mit einem Quarzfenster zu versehen, sonst wird der feine Quecksilberstaub durch den Spalt in das Kollimatorrohr hineingeschleudert. Um eine Aufnahme zu erhalten, müssen mehrere Explosionen benutzt werden. Die Spektralaufnahmen wurden mit drei Spektrographen ausgeführt. Der große Quarzspektrograph hat Linsen von 60 cm Fokuslänge für Natriumlicht, und der kleine sehr lichtstarke Spektrograph hat ein Steinsalzprisma von 60° und Quarzlinsen von 15 cm Fokuslänge für Natriumlicht, wodurch im kleinen Apparat eine große Lichtstärke mit einer relativ großen Dispersion verbunden ist. Für das sichtbare Gebiet wurde ein Mono-

¹⁾ W. T. David, *Philos. Mag.* (6) **39**, 66, 1919. In dieser Arbeit werden die ultraroten Strahlen bei Gasexplosionen analysiert.

chromator mit konstanter Ablenkung von 90° benutzt, an dem eine photographische Kamera angebracht war.

Um das gesamte sichtbare Gebiet umfassen zu können, wurden die Platten nach dem bekannten Badeverfahren der Höchster Farbwerke sensibilisiert, nämlich mit Pinacyanol + Pinaflavol oder Dicyanin. Besonders die mit Dicyanin sensibilisierten Platten reichen sehr weit in die langen Wellen hinein.

Die Herstellung der Azide geschah folgendermaßen: Ausgegangen wurde dabei immer von Natriumazid (stickstoffwasserstoffsäures Natrium). Eine Lösung von Natriumazid wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und die freigewordene Stickstoffwassersäure auf einem Bunsenbrenner in eine entsprechende Hydroxydlösung überdestilliert. So wurden die Azide des Calciums, Strontiums, Bariums und Zinks erhalten. Man nimmt gewöhnlich die Hydroxyde im kleinen Überschuß, fällt diese nacher mit Kohlensäure als unlösliche Carbonate aus, filtriert und verdampft auf dem Wasserbade.

Die letzten Spuren wurden im Trockenschrank bei 120°C entfernt, was besonders bei Calciumazid in Anwendung kam, bei dem die letzten Feuchtigkeitsspuren schwer zu entfernen waren. Nun hat Calciumazid eine relativ große Zersetzungsgeschwindigkeit, weshalb einige Vorsicht am Platze ist, denn es entstand einmal beim Trocknen von etwa 40 g Calciumazid durch Unvorsichtigkeit eine größere Explosion.

Sonst waren die trockenen Azide des Ca, Sr und Ba, wie das auch in der Literatur angegeben ist, gegen Reiben und Pulvern wenig empfindlich. Die Verpuffungsgrenztemperaturen sind von Wöhler und Martin¹⁾ bestimmt worden: Quecksilberfulminat 215° ; Calciumazid 158° ; Strontiumazid 169° ; Bariumazid 152° ; Zinkazid 289° .

Das Zinkazid ist in der Lösung als normales Azid vorhanden, aber beim Eindampfen bildet sich ein basisches Azid, das schon nach dem Auscheiden aus einer wässrigen Lösung unlöslich ist. In der Literatur ist angegeben, daß dieses basische Azid, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})\text{N}_3$, auch gegen Stoß und Reibung unempfindlich wäre, doch ist dies wahrscheinlich nicht der Fall, denn bei einer der vielfachen Darstellungen entstand aus ganz unerklärlichen Gründen bei leichtem Reiben einer größeren Menge des Azids eine Explosion, die dank einem glücklichen Zufall keinen größeren Schaden anrichtete. Aus demselben

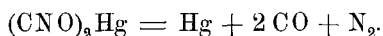
¹⁾ L. Wöhler und F. Martin, ZS. f. angew. Chem. **30**, 33, 1917.

Grunde wurde auch nach einigen unangenehmen Detonationen das Experimentieren mit Quecksilber- und Silberazid eingestellt.

Cadmiumazid konnte auch nach der oben angegebenen Methode dargestellt werden, doch fand es keine Verwendung, weil es beim allmählichen Erwärmen zu scharf und mit einem zu kleinen Lichteffekt explodierte; beim Aufstreuen auf ein heißes Blech versprühte es funkenartig, so daß spektrographisch keine Resultate erzielt werden konnten. Andererseits gab basisches Zinkazid durch Aufstreuen auf ein heißes Blech gute Spektrogramme; das allmähliche Erwärmen konnte auch hier wegen zu heftigen Explodierens angewandt werden.

Die Calciumgruppe gab die besten Resultate, und zwar durch eine allmähliche Temperatursteigerung bis zum kritischen Zersetzungspunkt. Die Helligkeit der Lichterscheinungen nimmt vom Calciumazid zum Bariumazid stark ab.

Quecksilberfulminat. Untersuchungen über die Fulminate sind in der Literatur reichlich vertreten: Hauptsächlich stand der Aufbau der Knallsäuremolekel im Vordergrund des Interesses. Im Jahre 1905 zeigte Wöhler¹⁾ durch seine sorgfältig ausgeführten Versuche, daß die Knallsäure eine einbasische Säure von der Zusammensetzung CNOH ist, so daß dem Quecksilberfulminat die Formel $(\text{CNO})_2\text{Hg}$ zukommt. Wöhler²⁾ fand, daß die Zersetzung des Quecksilberfulminats sich nach folgender Gleichung vollziehe:



Nun zeigten die Spektralaufnahmen in sehr intensiver Form die bekannten Cyanbanden, so daß bei der Zersetzung wenigstens noch mit der Cyangruppe zu rechnen ist. Andererseits konnten keine Bandenspektren des CO und N₂ gefunden werden.

Mit weit kleinerer Intensität als die Cyanbanden treten eine Reihe von Quecksilberlinien auf, die in der Tab. 1³⁾ zusammengestellt sind. Die Quecksilberlinien sind scharf, außer der Resonanzlinie 2537 Å, die stark verbreitert und umgekehrt ist.

Nun ist es aber recht merkwürdig, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, daß nur die Triplettserien vorhanden sind, während die Singulettserien, sowie auch die Kombinationen zwischen ihnen (ausgenommen die

¹⁾ L. Wöhler, Ber. **38**, 1351, 1905.

²⁾ L. Wöhler, ZS. f. angew. Chem. **24**, 2089, 1911.

³⁾ Die Bezeichnungen der inneren Quantenzahlen bei den Termgrößen richten sich nach Sommerfeld, sonst sind die Wellenlängen den Tabellen von Paschen-Götze entnommen.

Tabelle 1.

Triplettserien			Singulett- und Kombinationsserien		
λ in Å	Serien- symbole	Bemerkungen	λ in Å	Serien- symbole	Bemerkungen
5460,74	$2s-2p_2$	Alle drei Linien sind mit guter Intensität vor- handen	4077,83	$2S-2p_1$	Fehlt entschieden
4358,34	$2s-2p_1$				
4046,56	$2s-2p_0$				
3341,48	$3s-2p_2$	Sehr schwache Linie			
2893,60	$3s-2p_1$	Schwache Linie			
2752,78	$3s-2p_0$	Außerordentlich schwache Linie			
3662,88	$3d_1-2p_2$	Bei größerer Dis- persion sind alle Linien dieser Gruppe getrennt sichtbar	3663,28	$3D-2p_2$	Diese Linien konnten direkt nicht beobachtet werden, denn sie liegen zu nahe an $3d_i-2p_j$; sie müssen fehlen, weil auch $3D-2P, \lambda=5791$ entschieden fehlt
3654,83	$3d_2-2p_2$				
3650,15	$3d_3-2p_2$				
3131,55	$3d_1-2p_1$		3131,84	$3D-2p_1$	
3125,66	$3d_2-2p_1$				
2967,28	$3d_1-2p_0$				
3025,62	$4d_1-2p_2$	Sichtbar als eine zusammengeflos- sene Linie	3027,48	$4D-2p_2$	Über diese Linien muß dasselbe, was schon oben bei $3D-2p_j$ der Fall war, gesagt werden
3023,47	$4d_2-2p_2$				
3021,50	$4d_3-2p_2$				
2653,68	$4d_1-2p_1$	Eine sehr schwache Linie	2655,13	$4D-2p_2$	
2652,04	$4d_2-2p_1$				
2534,77	$4d_1-2p_0$	Konnte nicht kon- statiert werden; die Resonanzlinie liegt zu nahe			
2805,42	$5d_1-2p_2$	Außerordentlich geringe Spur			
2804,46	$5d_2-2p_2$				
2803,48	$5d_3-2p_2$				

Resonanzlinie 2537) fehlen; das hängt wohl wahrscheinlich von den Anregungsbedingungen ab.

Die Wärmetönung der Zersetzungsreaktion ist 116 kcal pro Mol, und bei der Umrechnung auf die mittlere kinetische Energie der Reaktionsprodukte entspricht sie einer momentanen Temperatur von etwa 3500°.

Das beobachtete Quecksilberspektrum könnte nun durch die intensiven Stöße entstanden sein; allerdings reicht die Reaktionsenergie nur für die

Tabelle 2.

Verbindung	Serien- symbole	λ in Å	Bemerkungen	Bandenspekttra	
Ca(N ₃) ₂	$2p_1 - 1S$	6572,78	Das Vorhandensein dieser Linie ist fraglich, denn hier liegt eine starke Oxydbande	Im ultravioletten Teil des Spektrums konnten keine Banden entdeckt werden. Zwischen den Banden, die sich im langwelligeren Teile des sichtbaren Spektrums befinden, sind die intensiven Oxydbanden 5543 und 5517 die kurzwelligsten. Das gesamte Bandenspektrum ist vom Typus des Flammenspektrums	
	$2P - 1S$	4226,73	Resonanzlinie		
	$3D - 2S$	6717,69			
	$4d_i - 2p_j$	4455,80	Beide Linien wurden als eine Linie beobachtet		$3d_i - 2p_j$ liegen im Ultrarot
		4454,77			
		4435,67	Eine Strontiumlinie $2P - 1S$		
		4434,95			
		4425,43			
		4607,52			
	$\left[\begin{smallmatrix} 3/2 \text{ a-Triplett-} \\ \text{gruppen} \\ 2p_i - mp_j \end{smallmatrix} \right]$	um etwa 4300	Von den sechs Linien dieser Gruppe sind vier sichtbar (äußerst schwach)		

Tabelle 3.

Verbindung	Serien- symbole	λ in Å	Bemerkungen	Bandenspekttra
Sr(N ₃) ₂	2P — 1S	4607,52	Resonanzlinie	Das Bandenspektrum ist ähnlich dem Flammenspektrum eines Bunsenbrenners; auch hier treten die kurzwelligeren Banden 6059 und 6031 (analog den Ca-Banden) intensiv hervor, sonst sind im ultravioletten Teile keine Banden zu beobachten
	4d ₃ — 2p ₂	4962,45	Die analogen Übergänge 3d _i — 2p _j liegen im ultraroten Teil des Spektrums	
	4d ₁ — 2p ₁	4876,35		
	4d ₂ — 2p ₁	4872,66		
	4d ₁ — 2p ₀	4832,23		
	[³ / ₂ a-Triplett- gruppen 2p _i — m p _j ']	4813,34	Von den sechs Linien dieser Gruppe konnten nur die vier hier angeführten beobachtet werden	
		4877,82		
		4743,37		
		4723,73		
		5535,53	Eine Bariumlinie 2P — 1S	

Anregung (112 kcal) des Quecksilberatoms aus, die weitere Hebung des Elektrons könnte dann nur durch mehrfache Stöße erklärt werden.

Eine zweite schon früher¹⁾ diskutierte Erklärungsmöglichkeit wäre die, daß das Valenzelektron des Quecksilberatoms im Fulminat ziemlich

¹⁾ l. c.

Tabelle 4.

Verbindung	Serien- symbole	λ in Å.	Bemerkungen	Bandenspektren
Ba(N ₃) ₂	2P — 1S	5535,53	Resonanzlinie	Im langwelligeren Teil des sichtbaren Spektrums ist eine Reihe von Oxydbanden zu sehen
	$\left[\begin{array}{c} \text{Schief-} \\ \text{symmetrische} \\ \text{Triplettr.} \end{array} \right]$ $3d_i - m d'_j$	etwa um 6500 4607,52	Scheint vorhanden zu sein, aber die Identifizierung ist sehr erschwert, da hier eine starke Oxydbande diese Gruppe verdeckt Eine Strontiumlinie 2P — 1S	
Basisches Zinkazid	2s — 2p ₂	4810,71		Über das erste Triplet der scharfen Nebenserie lagert sich eine intensive und breite Bande
	2s — 2p ₁	4722,34		
	2s — 2p ₀	4680,38		
	$3d_1 - 2p_2$ $3d_2 - 2p_2$ $3d_3 - 2p_2$	3346—45	als eine Linie sichtbar	
	$3d_1 - 2p_1$ $3d_2 - 2p_1$	3303	als eine Linie sichtbar	
	3d ₁ — 2p ₀	3282,42		

locker gebunden sei und auf einer bestimmten Quantenbahn verharre; sobald die Kraft, die das Elektron bindet, durch irgend eine Ursache verschwindet, fällt es auf die Normalbahn zurück und emittiert dabei Strahlungsenergie in Gattungen, die den erlaubten und möglichen Quantensprüngen entsprechen.

Die Untersuchungen bringen aber augenblicklich noch keine definitive Entscheidung darüber, wie wir das Zustandekommen des Spektrums zu deuten haben.

Außer den Linien, die in Tab. 1 zusammengestellt sind, findet man noch etwa sieben Linien, von denen zwei gemessen werden konnten und die folgende Wellenlängen aufweisen: 3355 und 2852 Å; die anderen waren zu schwach, um Messungen anstellen zu können. Diese zwei gemessenen Linien konnten nicht sicher identifiziert werden; vielleicht sind es Funkenlinien des Quecksilbers, vielleicht stammen sie auch von Verunreinigungen her.

Ca-, Sr-, Ba- und Zn-Azide. Die Versuchsergebnisse sind in den Tab. 2, 3, 4 zusammengestellt. Wie man sieht, sind bei Ca-, Sr-, und Ba-Aziden außer Triplettsreihen auch die Singulettreihen vertreten; bemerkenswert ist auch das Vorkommen von pp' - und dd' -Übergängen. Beim

Zinkazid konnten nur die ersten Glieder der beiden Nebenserien des Triplettsystems festgestellt werden.

Alle Spektralaufnahmen zeigen in großer Intensität das erste Dublett der Hauptserie des Natriums; in den Tabellen sind diese Natriumlinien fortgelassen worden.

Über das Zustandekommen der Linienemission kann auch hier ebenso wie beim Quecksilberfulminat vorläufig nichts Endgültiges ausgesagt werden, aber eine Erscheinung muß doch betont werden, nämlich, daß die Triplettserien viel leichter hervortreten als die Singulett- und Kombinationsserien.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.
