

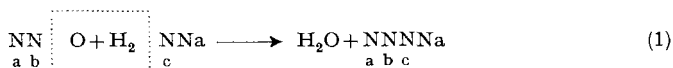
111. Reaktionen mit ^{15}N .XXVII¹⁾. Der Mechanismus der Azidbildung bei der Einwirkung von Distickstoffoxyd auf Metallamide²⁾

von Klaus Clusius und Hugo Schumacher.

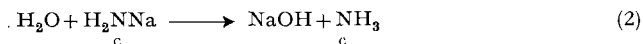
(25. IV. 58.)

Problemstellung.

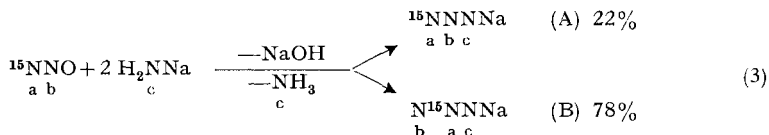
Die von *W. Wislicenus* entdeckte Synthese³⁾ der Azide wird selbst noch in modernen Lehrbüchern in dem Sinne beschrieben, dass der Wasserstoff des Amids vom Distickstoffoxyd das Sauerstoffatom wegnimmt, an dessen Stelle der =NNa-Rest des Amids rückt:



Das gebildete Wasser soll darauf eine weitere Molekel des Amids hydrolysieren, wobei Ammoniak entsteht:



Die Reaktion gehorcht nun keineswegs einem so einfachen Schema, denn man erhält mit markiertem Distickstoffoxyd in gegabelter Reaktion ein isotop-isomeres Gemisch zweier Natriumazide⁴⁾:



Die beiden N-Atome des Distickstoffoxyds werden also sowohl end- wie mittelständig im Azid-Ion eingebaut, was mit Gl. (1) unvereinbar ist. Endständig markiertes Azid A, das nach dem Schema (1) ausschliesslich entstehen sollte, wird nur zu 22%, mittelständig markiertes Azid B, dessen Auftreten unerwartet ist, dagegen zu 78% gebildet. Das aus dem Natriumamid stammende Stickstoffatom c findet sich stets endständig wieder, und das abgespaltene Ammoniak führt nur Stickstoff weg, der schon im Amid vorhanden war. Dieser Teil unserer Anschauungen stimmt zwar formal zu Gl. (2), ist je-

¹⁾ XXVI: *Helv.* **40**, 1137 (1957).

²⁾ Vorgetragen auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich am 15. Februar 1958.

³⁾ *W. Wislicenus*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2084 (1892).

⁴⁾ *K. Clusius & E. Effenberger*, *Helv.* **38**, 1834 (1955); *K. Clusius & H. Knopf*, *Chem. Ber.* **89**, 681 (1956).

doch ebenfalls verbesserungsbedürftig. Es ist nämlich unwahrscheinlich, dass freies Wasser als Zwischenprodukt nach Gl. (1) überhaupt auftritt, weil dann der Rest des Distickstoffoxyds eher molekularen Stickstoff als Azid geben würde.

Die Gründe für die unerwartete Gabelung in zwei Reaktionswege waren zunächst ein Rätsel. Am wenigsten war einzusehen, warum die beiden isotopen Molekelsorten gerade in dem beobachteten, gut reproduzierbaren Mengenverhältnis und keinem anderen entstehen. So hätte bei einer derartigen heterogenen Reaktion eine statistische Verteilung, bei der beide Isomere gleich häufig angefallen wären, viel weniger überraschend gewirkt.

Um einen etwaigen Einfluss des Kations festzustellen, haben wir die Versuche auf die Amide sämtlicher Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium, ferner auch auf Zinkamid und Dinatriumcyanamid ausgedehnt. Alle diese Amide liefern bei geduldigem, sorgfältigem Arbeiten Azide. Dies steht beim Barium im Widerspruch mit der Literatur, da Bariumamid mit Distickstoffoxyd kein Bariumazid geben soll⁵⁾. Die Bildungsgeschwindigkeit der Azide ist freilich sehr verschieden. Manche Amide reagieren erst bei Temperaturen, bei denen das entstehende Azid schon wieder langsam zerfällt. Man muss dann an der unteren Temperaturgrenze der Bildung arbeiten und sich mit schlechten Ausbeuten zufrieden geben. Doch gelang es bei den genannten Amidien immer, genügend Azid für Isotopen-Analysen zu bekommen, indem die Temperatur allmählich bis zum Eintritt der Reaktion gesteigert und dann festgehalten wurde. Mit Magnesiumamid konnten wir allerdings keine nachweisbaren Mengen von Azid erhalten, möchten deswegen aber nicht behaupten, dass seine Bildung auf diesem Wege ganz unmöglich ist.

Das Ergebnis dieser systematischen Durchmusterung ist recht aufschlussreich. Die beiden isotop-isomeren Azide entstehen nämlich in einem für jedes Amid charakteristischen Mengenverhältnis, das jedoch bei den verschiedenen Amidien sehr verschieden ist. Diese einfache Feststellung eröffnet den Zugang zu einem tieferen Verständnis für das Wesen der *Wislicenus*-Reaktion und führt direkt zu einer neuen Arbeitshypothese für die Azidbildung, wie wir weiter unten zeigen werden.

Auswertung der Versuche.

Für die Versuche kam endständig am N-Atom a mit 3,61% ¹⁵N markiertes Distickstoffoxyd zur Verwendung. Diese Markierung erlaubt noch, kleine Anteile des Reaktionsweges (A) scharf zu erkennen, was sich im Laufe der Untersuchung als vorteilhaft herausstellte. Falls Austausch- und Seitenreaktionen fehlen, muss das gebildete Azid-Ion, in das noch 2 N-Atome mit 0,37% ¹⁵N, dem Gehalt des gewöhnlichen Stickstoffs an schwerem Isotop, eintreten,

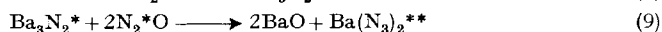
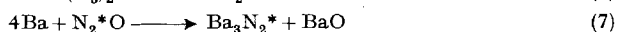
$$3,61 + 2 \times 0,37 = 4,35$$

Prozent ¹⁵N insgesamt enthalten. Diese werden wegen der Gabelung auf die drei N-Atome verteilt. Die Anteile für die Azide A und B lassen sich fest-

⁵⁾ W. Hoth & G. Pyl, Z. angew. Chem. **42**, 889 (1929).

Gesagten 4,35% ^{15}N betragen, wenn störende Nebenreaktionen fehlen. Bei den Alkaliäziden, beim Zinkäzid und Natriumcyanamid stimmt diese Erwartung sehr gut. Bei den Erdalkaliäziden wird aber der Wert von 4,35% ^{15}N vom Calcium nach dem Barium hin zunehmend überschritten. Während beim Calciumäzid die Abweichung innerhalb der Analysenfehler liegt, ist dies beim Strontium weniger wahrscheinlich, und beim Barium ist die Fehlergrenze sicher überschritten, wenn auch die Störung geringfügig bleibt. Die 5. Spalte gibt schliesslich die Gabelung nach Gl. (5) an und zeigt eindrucklich die Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses vom verwendeten Amid.

Die Beobachtung, dass im Bariumäzid etwas mehr ^{15}N eingebaut wird als man erwartet, ist experimentell leicht aufzuklären. Der ^{15}N -Überschuss kann allein aus dem ^{15}NNO stammen, so dass beim Barium eine Seitenreaktion ins Spiel kommen muss, die bei anderen Amididen fehlt oder doch im Hintergrund bleibt. Sie besteht darin, dass Bariumnitrid und auch Bariummetall mit Distickstoffoxyd Bariumäzid liefern. Metallisches Barium bildet z. B. in einer N_2O -Atmosphäre bei 140–150° neben Oxyd und Nitrid gut nachweisbare Mengen Äzid. Der erhöhte ^{15}N -Gehalt des Äzids kommt bei den Versuchen mit Bariumamid wohl so zustande, dass während der Reaktion ein Teil des entstandenen Äzids zerfällt⁷⁾. Das freigewordene Barium bildet mit markiertem Stickstoff oder Distickstoffoxyd Nitrid, das nun seinerseits wieder Äzid gibt. Bei der Amidbildung nicht umgesetzte Bariumreste wirken natürlich ebenso. Dank dieser Seitenreaktion erfährt also das sonst unmarkiert bleibende N-Atom c eine gewisse Erhöhung seines ^{15}N -Gehalts. Möglicherweise greift auch intermediär auftretendes Bariumimid BaNH in die Reaktionsfolge ein. Das Imid steht in enger genetischer Beziehung zum Amid und Nitrid und wird wohl ebenfalls zur Äzidbildung befähigt sein, was wir jedoch nicht untersucht haben. Man kommt somit zu folgendem Schema, in dem die Markierung durch ^{15}N allgemein durch einen Stern angedeutet ist:



Falls wirklich markiertes Bariumnitrid nach Gl. (6), (7), (8) auftritt, muss auch das bei der Äzidbildung abgespaltene Ammoniak überschüssigen schweren Stickstoff enthalten. Wir haben daher beim Versuch 8b dieses Ammoniak analysiert. Es wurde tatsächlich ein erhöhter Gehalt von 0,48% ^{15}N festgestellt, während gewöhnliches Ammoniak nur 0,37% ^{15}N aufweist. Aus den Zahlen der Tab. 1 geht hervor, dass die Nebenreaktion etwa 6% ausmacht.

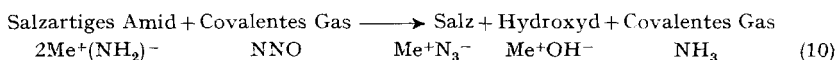
Beim Strontiumamid spielen sich vermutlich analoge Vorgänge in geringem Umfange ab. Beim Calciumamid liegen sie bei den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen bereits unter der Nachweisbarkeitsgrenze, sollten sich aber mit höheren ^{15}N -Konzentrationen im N_2O vielleicht fassen lassen.

⁷⁾ Über diesen Mechanismus s. *P. Günther, K. Andrew & A. Ringbom, Z. Elektrochem.* **36**, 211 (1930).

Die Gl. (5) liefern übrigens die richtige Verteilung auch für die Erdalkalien, ob die Seitenreaktion nun auftritt oder unterbleibt.

Diskussion.

1. Die ^{15}N -Versuche führen bei der *Wislicenus*-Reaktion unmittelbar auf ein zentrales Problem der Reaktionskinetik, nämlich auf die Frage nach dem topologischen Mechanismus einer heterogenen Reaktion. Man weiss, wie schwierig diese Vorgänge bereits in den einfachsten Fällen, etwa bei der Entstehung eines Kristalls aus der Schmelze oder der Lösung, zu erfassen sind. Dabei fehlen bei einer einfachen Phasenänderung noch die eigentlichen Kennzeichen einer chemischen Reaktion, die ja erst mit der Lösung und Herstellung von Bindungen eintritt. Formal gehört die *Wislicenus*-Reaktion zum Typ:



Um zu einem Verständnis dieses Vorgangs zu gelangen, richten wir die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass die Ablösung des Sauerstoffs aus dem Molekularverband des Distickstoffoxyds unter höchst bemerkenswerten Bedingungen erfolgt. Es unterbleibt nämlich die übliche Abspaltung von elementarem Stickstoff



die energetisch begünstigt ist, wenn sich das Sauerstoffatom anschliessend oxydativ betätigen kann. Die meisten Umsetzungen des Distickstoffoxyds laufen auf eine derartige Reaktionsfolge hinaus. Wahrscheinlich ist dieser Umstand unbewusst für die Annahme der intermediären Wasserbildung nach Gl. (1) massgebend gewesen. Demgegenüber wurde aber nicht genügend beachtet, dass sich dann der Rest des Distickstoffoxyds mit Leichtigkeit zu molekularem Stickstoff stabilisieren müsste. Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ist molekularer Stickstoff zur Azidbildung jedoch unfähig, so dass er entweichen müsste. Es ist zwar bekannt, dass Stickstoff mit Alkalimetallen in einer elektrischen Glimmentladung Azid bildet⁸⁾. Doch handelt es sich dabei sicher um die Wirkung von freien N-Atomen, die bei der Reaktion von *Wislicenus* ebensowenig wie elementares Alkalimetall auftreten.

2. Man kommt daher zum Schluss, dass sich das Distickstoffoxyd mit den Amidien in ganz anderer Weise umsetzt, als man herkömmlicherweise annimmt. Nicht die oxydative Wirkung des Sauerstoffs ist der primäre Schritt, sondern die Schaffung einer neuen Stickstoff-Stickstoffbindung. Erst wenn diese vorliegt, wird die im Distickstoffoxyd noch vorhandene Bindung des Sauerstoffs an den Stickstoff aufgehoben. Dieser Gedanke steht als leitende Arbeitshypothese im folgenden im Vordergrund.

Die Reaktion wird wohl so eingeleitet, dass das Distickstoffoxyd zunächst auf der Oberfläche des Amids adsorbiert, dann durch Diffusion längs der Korngrenzen ins Innere der Kristallite transportiert und schliesslich in ener-

⁸⁾ W. Moldenhauer & H. Möttig, Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 1954 (1929).

getisch günstigen Lagen fixiert wird. Von diesen aus finden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Elektronenverschiebungen und Abstandsänderungen statt, welche mit der eigentlichen Reaktion verbunden sind. Diese Vorstellung bleibt insofern im Rahmen der Erfahrung, als sie die Möglichkeit der Bildung zweier isotop-isomerer Azide von vornherein offen lässt und verständlich macht, dass sehr verschiedene Verteilungsverhältnisse für die beiden Azide auftreten können, ohne dass damit eine tiefere stöchiometrische Bedeutung verknüpft ist.

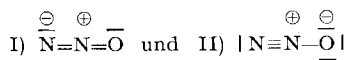
Die Verteilung wird von verschiedenen Parametern abhängen: a) von den elektrischen Momenten und den Polarisierbarkeiten der Reaktionsteilnehmer, b) vom Grössenverhältnis Kation und NH_2 -Gruppe relativ zur N_2O -Molekel und c) vom Gittertyp. Wegen der sich überlagernden Einflüsse sollte uns im ganzen ein wenig übersichtliches Bild entgegentreten, dessen quantitative Deutung auf Schwierigkeiten stossen muss. Diese werden noch durch folgende, pessimistisch gefärbte Überlegung vermehrt. Im Prinzip sollten nämlich recht verschiedene Reaktionswege möglich sein, die von ebenso vielen verschiedenen Orientierungen des adsorptiv festgehaltenen Distickstoffoxyds ausgehen. Darüber lässt sich jedoch experimentell nicht das mindeste in Erfahrung bringen. Denn alle Reaktionswege liefern der Natur der Sache nach als einzig stabile Endprodukte nur die beiden Azid-Ionen $[\text{N}^{15}\text{NN}]^-$ und $[\text{N}^{15}\text{NN}]^-$. Von der Mannigfaltigkeit der denkbaren Reaktionswege bleibt also schliesslich nur eine recht spärliche Information übrig.

Um so bemerkenswerter ist es, dass das Isomere $[\text{N}^{15}\text{NN}]^-$ mengenmässig stets überwiegt, ja, dass es aus manchen Amiden fast ausschliesslich entsteht. Diese Beobachtung lässt die optimistische Ansicht zu, dass bei allen Amiden eine bestimmte geometrische Lage des N_2O eben doch ausserordentlich bevorzugt ist, sei es, dass sie mit einer besonders grossen Abnahme der freien Energie eingenommen wird, sei es, dass von ihr aus die Reaktion mit besonders kleiner Aktivierungswärme abläuft. Für diese bevorzugte Lage erhält man einen Hinweis, wenn man die Grösse der untersuchten Kationen betrachtet. Es ist sehr auffällig, dass in jeder Vertikalreihe des Periodischen Systems gerade die Anfangsglieder eine hohe Ausbeute des Ions $[\text{N}^{15}\text{NN}]^-$ liefern. Es handelt sich in jeder Wertigkeitsreihe immer um die Elemente mit dem kleinsten Ionenradius, wie aus der letzten Spalte von Tab. 1 hervorgeht.

3. Diese enge Korrelation legt einen bestimmten Mechanismus für die Reaktion nahe, wenn man von einem etwaigen Einfluss des Gittertyps zunächst absieht. Fassen wir das Einzel-Ion mit der Wertigkeit z als eine homogen geladene Kugel auf, so ist die an der Oberfläche herrschende Feldstärke proportional z/r und bei den kleinsten Ionen *ceteris paribus* am grössten. Ein bekanntes Beispiel für eine Auswirkung dieser Tatsache ist der Durchmesser der induktiv ausgebildeten Hydrathülle der Alkalimetall-Ionen in wässriger Lösung. Die Wasserhülle ist beim Lithium am grössten und wird zum Cäsium hin immer kleiner. Entsprechend werden die Ionen Li^+ , Ca^{++} und Zn^{++} das Distickstoffoxyd besonders kräftig polarisieren.

Wie wirkt sich nun dieser Umstand aus? Die Konfiguration der linearen Distickstoffoxydmolekel ist aus den Infrarot- und Mikrowellen-Spektren genau

bekannt⁹⁾. Die Abstände betragen 1,13 Å zwischen den N-Atomen und 1,19 Å zwischen dem mittelständigen N-Atom und dem O-Atom. Die Molekel hat ein endliches Dipolmoment von 0,17 Debije und darf als ein Resonanzhybrid der Grenzstrukturen



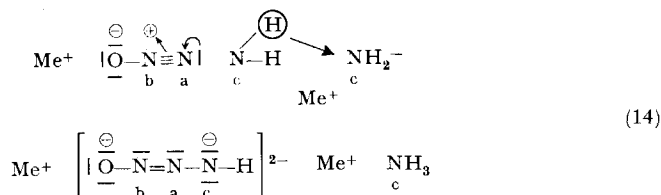
aufgefasst werden. Die Polarisierbarkeit in der Kernverbindungsline beträgt nach Messungen des Kerreffekts im Sichtbaren $53,2 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, senkrecht dazu nur $18,3 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ ¹⁰⁾.

Wenn wir nun berücksichtigen, dass in dem Feld eines positiven Ions die Grenzstruktur II wegen der grösseren Elektronenaffinität des Sauerstoffs bevorzugt sein muss, so kommen wir zu dem Ergebnis, dass die N₂O-Molekel infolge der starken Polarisierbarkeit in der Kernverbindungsline sich mit ihrem Sauerstoffatom dem Kation so weit wie möglich nähern wird. Dieser Effekt sollte nach dem Gesagten um so ausgeprägter sein, je kleiner das Kation und je höher seine Wertigkeit ist, weil dann die Feldstärke am grössten ist. Damit ist diejenige Ausgangslage für die Reaktion geschaffen, die sich bevorzugt einstellt.

Betrachten wir noch kurz die Verhältnisse beim Amid-Ion. Für den Stickstoff ist in Verbindung mit Wasserstoff stets eine grosse Protonenaffinität charakteristisch, die zu Übergängen führt wie



Damit sind die Voraussetzungen für folgende topologische¹¹⁾ Anordnung geschaffen:



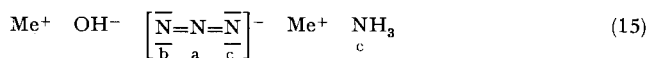
Der in der eckigen Klammer formulierte Zwischenkörper erfüllt die als wesentlich erkannte Bedingung, dass die neue Stickstoff-Stickstoffbindung hergestellt wird, bevor sich die Stickstoff-Sauerstoffbindung löst. Er besitzt hinsichtlich der Elektronenverteilung denselben hohen Grad von Symmetrie wie das

⁹⁾ D. K. Coles, E. S. Elyash & J. G. Gorman, Phys. Rev. **72**, 973 (1947); D. K. Coles & R. H. Hughes, *ibid.* **76**, 178 (1949).

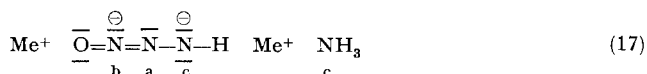
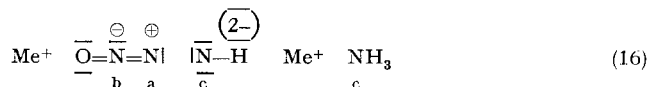
¹⁰⁾ H. A. Stuart & H. Volkmann, Z. physikal. Chem. B, **17**, 429 (1932); Ann. Physik **18**, 121 (1933).

¹¹⁾ Es ist vielleicht nicht überflüssig zu betonen, dass wir den Ausdruck «topologisch» mit Vorbedacht im mathematischen Sinne benutzen, wie es der hier notwendigen «Analysis situs» angemessen ist. Knickungen der Molekeln, Dehnungen und Verzerrungen der Abstände der Atome und der Richtungen der «Valenzstriche» sind also belanglos. Wesentlich sind dagegen die funktionellen Beziehungen eines jeden Atoms zu seinen Nachbarn. Siehe z. B. H. Tietze, Gelöste und ungelöste mathematische Probleme, München 1949, Bd. I, S. 82.

Hyponitrit-Ion $[\text{ONNO}]^{2-}$, weil die NH-Gruppe mit O nach dem Hydridverschiebungssatz elektromer ist. Er stabilisiert sich wegen der ausserordentlichen Verschieblichkeit der Protonen längs einer Stickstoffkette zu den Endprodukten, womit das Azid-Ion B auftritt:

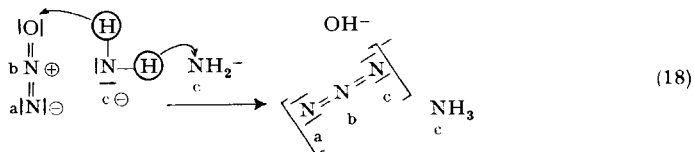


Dabei können verschiedene Grenzstrukturen, wie



als Zwischenzustände formuliert werden.

4. Ausser diesem Mechanismus gibt es nun offenbar noch einen anderen, der sich aber nur bei grossen Kationenradien einigermassen durchzusetzen vermag. Mit zunehmendem Kationenradius tritt die auf das Sauerstoffatom des Distickstoffoxyds ausgeübte Richtkraft mehr und mehr in den Hintergrund, und die polarisierende Wirkung des NH_2^- -Anions kann sich nun daneben bemerkbar machen. Dass das Kation *allein* nicht massgebend ist, geht aus den Ergebnissen am Natriumamid und Dinatriumcyanamid hervor, die recht verschiedene Verteilungen für die Isotop-isomere ergeben¹²⁾. Die bisher vorliegenden Gitterbestimmungen der Alkaliamide weisen dem NH_2^- -Anion einen univalenten Radius von 1,54 bis 1,73 Å zu, womit er also in die Grössenordnung des Radius des Cäsium-Ions fällt. Dementsprechend wird das Amid-Ion nur eine verhältnismässig schwache Richtkraft ausüben. Damit wird qualitativ verständlich, dass der zweite zugehörige Mechanismus viel schwächer in Erscheinung tritt. Bei ihm eröffnet der Umstand, dass das mittlere N-Atom in beiden Grenzformeln des Distickstoffoxyds ein Elektronendefizit aufweist, die Möglichkeit, dass es an das NH_2^- -Ion angelagert wird, worauf durch Protonenwanderung der zum vorigen Mechanismus isomere Endzustand A erreicht wird:



¹²⁾ Die Azidbildung aus Distickstoffoxyd und Dinatriumcyanamid (s. R. Stollé, D.R.P. 415 855 (1924)) ist von uns nur nebenbei untersucht worden. Die Reaktion



lässt sich bei diesem Amidderivat analog nach den Gl. (14) bis (18) formulieren. Die klassische Auffassung versagt jedoch offensichtlich ganz, weil überhaupt kein Wasser gebildet werden kann. Die Einzelheiten dieser Umsetzung, besonders die Rolle der Stickstoffatome des Cyanamids, können wegen der Schwierigkeiten einer einwandfreien ¹⁵N-Markierung gegenwärtig noch nicht erfasst werden.

5. Eine Abschätzung des Einflusses des Gittertyps ist noch nicht möglich. Es sind lediglich die Strukturen der Alkalamide bekannt, die teilweise recht kompliziert sind und verschiedene enantiotrope Umwandlungen zeigen. Bei den von uns eingehaltenen Reaktionstemperaturen kristallisiert LiNH_2 tetragonal¹³⁾, nicht sehr verschieden von der kubischen Struktur, NaNH_2 ist rhombisch¹⁴⁾ und KNH_2 sowie RbNH_2 sind kubisch flächenzentriert¹⁵⁾. Der Einfluss der verschiedenen Gittertypen ist beim Übergang von NaNH_2 auf KNH_2 und RbNH_2 offenbar nicht erheblich. Energetisch kann es übrigens nicht allein auf das Ausgangsgitter ankommen, auch der Metallhydroxyd und Metallazid umfassende Endzustand muss berücksichtigt werden. Eine einschneidende Änderung der Gitterenergie findet bei der Reaktion kaum statt, wie daraus hervorgeht, dass alle beteiligten Verbindungen – Amide, Hydroxyde und Azide – etwa dieselbe Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur haben.

6. Ob man der von uns entworfenen Arbeitshypothese in allen Einzelheiten zustimmt, halten wir nicht für wesentlich. Wichtig scheint uns dagegen die Feststellung, dass schon wegen der durch die ^{15}N -Versuche aufgezeigten Gabelung der Azidbildung die klassische Formulierung der *Wislicenus*-Reaktion unter allen Umständen aufgegeben werden muss. Auf der Suche nach einer anderen Erklärung haben wir dann eine neue Ansicht entwickelt, die den eingangs gemachten Einwänden nicht mehr unterliegt. Weder Wasser noch elementarer Stickstoff treten in den Schemata (14) bis (18) auf. Diese machen es zudem unter Heranziehung der Grössenverhältnisse und Polarisierbarkeiten der Reaktionsteilnehmer verständlich, warum das Azid-Ion in einer gegabelten Reaktion entsteht. Die klassische Beschreibung der Reaktion war freilich von bestechender Einfachheit, die nun verloren geht. Doch handelt es sich um einen notwendigen Verzicht, den man höchstens im unterrichtlichen Interesse bedauern mag. Er wird mehr als aufgewogen durch die vermehrte Erkenntnis des speziellen Mechanismus einer heterogenen Reaktion.

7. Die Synthese eines rein mittelständig markierten Azid-Ions war bisher nur auf dem verlustreichen und unbequemen Umweg über organische Verbindungen möglich, wie wir an anderer Stelle ausgeführt haben¹⁶⁾. In präparativer Hinsicht ist es daher erfreulich, dass aus Calciumamid und ^{15}NNO überwiegend die Verbindung $\text{Ca}(\text{N}^{15}\text{NN})_2$ in brauchbarer Ausbeute entsteht. Für analytische Zwecke ist diese Reaktion ebenfalls wertvoll, um die Zusammensetzung von ^{15}NNO – N^{15}NO -Gemischen festzustellen. Dafür haben wir bisher die Bildung von Natriumazid benutzt, die aber wegen des grösseren Gabelungsverhältnisses weniger genaue Resultate liefert.

¹³⁾ R. Juza & K. Opp, Z. anorg. Chem. **266**, 313 (1951).

¹⁴⁾ R. Juza, H. H. Weber & K. Opp, Z. anorg. Chem. **284**, 73 (1956).

¹⁵⁾ R. Juza & H. Liedtke, Z. anorg. Chem. **290**, 205 (1957). — R. Juza, Freundliche persönliche Mitteilung. Auch CsNH_2 hat oberhalb von 60° eine kubisch-flächenzentrierte Struktur, wie uns Herr Juza während der Drucklegung noch liebenswürdigerweise mitteilte.

¹⁶⁾ K. Clusius & M. Vecchi, Lieb. Ann. Chem. **607**, 16 (1957).

Experimentelle Bemerkungen. Die Reaktionen wurden in der mit *Effenberger* beschriebenen Apparatur ausgeführt⁴⁾. Zinkamid und Dinatriumcyanamid liessen sich unmittelbar in das eiserne Schiffchen einfüllen. Die anderen Amide wurden im Schiffchen aus dem jeweiligen Metall durch Behandeln mit Ammoniak frisch dargestellt. Anschliessend wurden sie, ohne mit der Atmosphäre in Berührung gekommen zu sein, mit dem Distickstoffoxyd bei möglichst niedriger Temperatur umgesetzt (s. Tab. 2). Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte manometrisch bequem verfolgt werden. Die Versuchsdauer erstreckte sich auf 1–5 Tage. Die Ofentemperatur blieb dabei auf wenige Grad konstant, weil der Strom einem röhrenstabilisierten Netz entnommen wurde. In der Tab. 2 sind auch die Zerfallstemperaturen der Azide nach den teilweise sich widersprechenden Literaturangaben verzeichnet. Es handelt sich dabei um Werte, die von den äusseren Versuchsbedingungen stark abhängen. Bei den 2-wertigen Kationen liegt die Zerfallstemperatur der Bildungstemperatur besonders nahe oder sogar tiefer. Wahrscheinlich entstehen hier basische Azide, die beständiger als die normalen Salze sind, worauf *F. Feitknecht* hingewiesen hat.

Tabelle 2.

Bildungsbedingungen der Amide und Azide.

Nr.	Metall	Amid- bildung bei °C	Azid- bildung bei °C	Reaktions- dauer in Std.	Zerfallstemperatur der reinen Azide bei °C	
					langsam	heftig
1	Li	225	130–175	50	115	beim Überhitzen
2	Na	250–300	170–190	40	275	
3	K	280–295	165	72	355	
4a	Rb	200–220	200–280	60	395	
4b	Rb	200	180–200	26		
5	Cs	160–200	95	20	390	
6	Ca	20–60	90–100	72	120–130	144–156
7	Sr	210–230	140–155	120	140–150	194–196
8a	Ba	275	140–165	96	115	217–221
8b	Ba	260–290	150–175	84		
9	Zn	–	180	96	?	289,5
10	Na ₂ NCN	–	330	20	275	

Bei Lithium, Natrium und Kalium wurde die Handelsware verwendet. Rubidium und Cäsium waren aus Stahlgefässen nach der Azidmethode gewonnen worden¹⁷⁾. Calcium (*Fluka*, St. Gallen) und Barium (*Péchiney*, Frankreich) waren in Stangen geliefert worden. Die Späne wurden unmittelbar vor der Beschickung des Schiffchens frisch abgedreht. Strontium erhielten wir von der *Degussa*, Frankfurt a.M., in Stücken; sie wurden oberflächlich gereinigt und mit einer groben Raspel zerspannt. Zinkamid wurde nach der Vorschrift von *Juza* aus Zinkdiäthyl und Ammoniak dargestellt¹⁸⁾. Dinatriumcyanamid war von handelsüblicher Beschaffenheit.

Die Reaktionsprodukte liessen wir einige Zeit an der Luft liegen und behandelten sie dann mit Wasser. Die Lösungen wurden im Platintiegel auf dem Wasserbad zur Vertreibung des Ammoniaks bis zur Trockene eingengt. Die grösstenteils unlöslichen Hydrolysate der 2-wertigen Metalle destillierte man mit verdünnter Schwefelsäure und fing die übergende Stickstoffwasserstoffsäure in vorgelegter Kalilauge auf. Das Kaliumazid wurde zur Trockene gebracht und schliesslich mit Jodwasserstoffsäure im Vakuum zu Stickstoff und Ammoniak reduziert, die der bandenspektroskopischen Mikroanalyse unterworfen wurden¹⁹⁾.

¹⁷⁾ *R. Suhrmann & K. Clusius*, Z. anorg. Chem. **152**, 52 (1926); *K. Clusius & H. Stern*, Z. angew. Phys. **6**, 194 (1954).

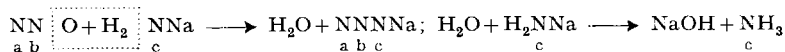
¹⁸⁾ *R. Juza, K. Fasold & W. Kuhn*, Z. anorg. Chem. **234**, 86 (1937).

¹⁹⁾ *H. Hürzeler & H. U. Hostettler*, Helv. **38**, 1825 (1955).

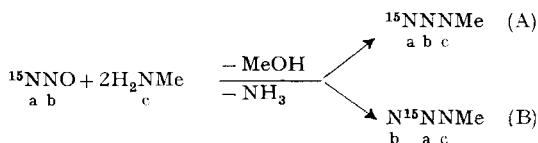
Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Gewährung von Mitteln wiederum zu vielem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir den Herren *Juza-Kiel*, *Laves-Zürich* und *Witte-Darmstadt* für bereitwillig erteilte Auskünfte über die Strukturen der Metallamide.

Zusammenfassung.

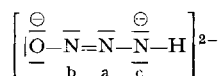
Die übliche Formulierung der Azidbildung aus Metallamid und Distickstoffoxyd hält einer näheren Untersuchung nicht stand:



Mit markiertem Distickstoffoxyd entsteht nämlich in gegabelter Reaktion ein isotop-isomeres Gemisch zweier Azide



so dass mindestens 2 Reaktionswege eingeschlagen werden. Das Verteilungsverhältnis auf die beiden Wege ist vom Kation abhängig. In dem angegebenen Beispiel entsteht um so mehr vom mittelständig markierten Ion $[\text{N}^{15}\text{NN}]^-$, je kleiner sein Radius ist. Dies gilt in jeder Reihe der Amide der 1-wertigen Kationen Li, Na, K, Rb, Cs und der 2-wertigen Kationen Ca, Sr, Ba, Zn für sich. Eine solche Korrelation weist darauf hin, dass die Polarisations- und Grössenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer für den Reaktionsmechanismus entscheidend sind. Je kleiner das positiv geladene Kation ist, eine um so grössere Richtkraft übt es auf das O-Atom des Distickstoffoxyds aus. Es wird dann überwiegend ein zweiwertiges Ion als Zwischenkörper



gebildet, das mit dem Hyponitrit-Ion $[\text{O}^- - \text{N} = \text{N} - \text{O}]^{2-}$ elektromer ist und sich durch Protonenwanderung in OH^- und N_3^- umlagert. Auf diesem Wege entsteht also das Ion (B).

Das mengenmässig seltenere isomere Ion (A) $[\text{N}^{15}\text{NNN}]^-$ verdankt einer Anlagerung des Amid-Ions NH_2^- an das mittelständige, durch ein Elektronen-defizit ausgezeichnete N-Atom des Distickstoffoxyds seine Entstehung. Dieser Mechanismus macht sich um so mehr bemerkbar, je grösser die Kationenradien sind.

Die klassische Formulierung der *Wislicenus*-Reaktion, bei der Wasser und Stickstoff als intermediäre Reaktionsprodukte auftreten sollen, muss unter allen Umständen fallen gelassen werden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.