

erhitzt und von diesem Zeitpunkt an 8 Std. lang bei Siedetemperatur gefärbt. Nach Beendigung bestimmten wir den restlichen Farbstoffgehalt  $F_L$  der einzelnen Bäder auf kolorimetrischem Wege. Die Konzentration  $F_F$  ergibt sich aus der Differenz zur Farbstoffeinwaage.

Dass diese indirekte Bestimmung von  $F_F$  zu richtigen Resultaten führt, wurde in einigen Fällen durch Extraktion der gefärbten Fasern mit Hilfe einer wässrigen Pyridinlösung wie folgt nachgewiesen: Die gefärbten Fasern wurden abgenutscht, viermal mit je 50 ml eiskaltem dest. Wasser durchgearbeitet, gut abgepresst und zwischen Filterpapier 12 Std. bei 60–70° getrocknet. Je 50–100 mg Fasern wurden darauf in einem speziell entwickelten Extraktionsapparat mit je 25 ml eines azeotropen Pyridin-Wassergemisches (Sdp. 93°/760 Torr) extrahiert; nach 30 Min. (5–6 Extraktionen) war der Farbstoff praktisch quantitativ von der Faser entfernt. Der Extrakt wurde mit Pufferlösung A verdünnt, und der Farbstoffgehalt wiederum kolorimetrisch bestimmt. Die Messwerte  $F_L$  und  $F_F$  wurden – unter Berücksichtigung des korrigierten Molgewichtes des Farbstoffs I – in die oben angegebenen Dimensionen umgerechnet.

**7. Resultate** s. Tab. 2 auf S. 2251.

### *Zusammenfassung*

1. Die Färbgleichgewichte des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffs 2-Aminophenol-4-methylsulfonamid  $\rightarrow$  1-Acetylamino-7-naphtol zwischen einem wässrigen Phosphatpuffer einerseits, Fasern aus Nylon 66 und acetyliertem Nylon 66 andererseits, wurden bei 100° bestimmt.

2. Die Fixierung des Farbstoffs durch die Faser erfolgt nach *zwei* voneinander unabhängigen und gleichzeitig wirksamen Mechanismen. Einerseits tritt eine salzartige Bindung des Farbstoffs an die basischen Gruppen der Faser ein; dieser Vorgang liefert eine LANGMUIR'sche Adsorptionsisotherme. Ihm überlagert ist andererseits ein Lösungsmechanismus.

3. Der durch Extrapolation aus den Gleichgewichtsdaten berechenbare Sättigungswert der Adsorption über den Salzbindungsmechanismus stimmt mit dem acidimetrisch ermittelten Aminoendgruppengehalt der Polyamidfasern überein.

Institut für Farbenchemie, Universität Basel

## 240. Reaktionen mit $^{15}\text{N}$

### XXX. Verbrennungsversuche mit Distickstoffoxyd $^{15}\text{NNO}$ von 96% $^{15}\text{N}$ -Gehalt<sup>1)</sup>

von **Klaus Clusius** und **Hugo Schumacher**

(4. X. 58)

#### Problemstellung

1. Bei unseren bisherigen Untersuchungen mit  $^{15}\text{N}$  wurden fast durchweg Verbindungen verwendet, in denen der schwere Stickstoff höchstens auf das zehnfache der natürlichen Konzentration angereichert war. Die Beschränkung auf den Bereich von 0,37 bis etwa 3,7%  $^{15}\text{N}$  bietet den Vorteil, dass ohne zu grosse Kosten beim Einzelversuch mit Quantitäten von Grammen gearbeitet

<sup>1)</sup> XXIX. Helv. **41**, 1823 (1958).

werden kann. Dieser Umstand erleichtert die Aufarbeitung und Reinigung der Reaktionsprodukte ganz wesentlich. Mit der bandenspektroskopischen Mikromethode haben wir zugleich ein Verfahren an der Hand, das gerade in diesem Konzentrationsgebiet auf  $\pm 0,01\%$  bis  $\pm 0,03\%$   $^{15}\text{N}$  genaue Bestimmungen liefert, so dass verschiedene Reaktionsmechanismen gut untersucht werden konnten.

Aber nicht alle Aufgaben der  $^{15}\text{N}$ -Chemie lassen sich mit derart niedrigen Konzentrationen bearbeiten. Sie versagen z. B., wenn man etwas über die Einstellung des Gleichgewichts (1) während einer Reaktion erfahren will. Bei



kleinen Konzentrationen von  $^{15}\text{N}$  tritt nämlich dieses Isotop fast ausschliesslich als Mischmolekel  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  auf, wodurch eine Aussage, ob das Gleichgewicht (1) eingestellt ist oder nicht, unmöglich wird. Eine Entscheidung lässt sich jedoch sofort treffen, wenn die Konzentration des  $^{15}\text{N}$  in derselben Grössenordnung wie die des  $^{14}\text{N}$  liegt. Man bestimmt dazu massenspektroskopisch die relative Häufigkeit von  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}_2$  durch Vergleich der Intensitäten der Massenzahlen 28, 29 und 30. Die bandenspektroskopische Analyse ist natürlich nicht anwendbar, weil bei ihr eine nachträgliche Einstellung des Gleichgewichts im Glimmlicht des Entladerohrs erfolgt.

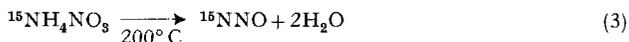
Eine hochprozentige Markierung des Stickstoffs ist auch nötig, um geringfügige Seitenreaktionen oder Austauscheffekte zu erfassen, die bei 1–3%  $^{15}\text{N}$  in die analytische Fehlergrenze fallen und deshalb unbemerkt bleiben. Für diesen Zweck hat sich eine Kombination von massen- und bandenspektroskopischer Analyse bewährt.

2. Die Frage nach der Einstellbarkeit des isotonen Gleichgewichts (1) ist von viel allgemeinerem Interesse, als man der Untersuchung einer einzelnen Reaktion entgegenbringen müsste. Denn sie berührt das Problem der Aktivierung des elementaren Stickstoffs überhaupt. Gasförmiger Stickstoff ist ja nur deshalb ein chemisch so träges Element, weil seine Atome eine der festesten Bindungen eingegangen sind, die es für Stickstoff gibt, nämlich die Bindung zur Stickstoffmolekel:

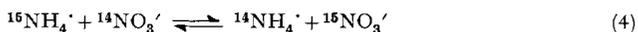


Mit dieser hohen Bildungswärme hängt es zusammen, dass die Einstellung des Gleichgewichts (1) nur schwierig katalysiert werden kann. Glühendes Platin ist bei  $1000^\circ \text{C}$  während Monaten fast ohne Einfluss, sonst könnte man die Mischmolekel  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  im Trennrohr gar nicht darstellen. Immerhin findet man unter den Elementen der 8. Gruppe heterogene Katalysatoren, wie die Ammoniaksynthese zeigt, welche die Trägheit des Stickstoffs überwinden helfen. Und die Knöllchenbakterien vollbringen die Assimilation des Stickstoffs sogar bei gewöhnlicher Temperatur ohne Druck, eine Leistung, deren Mechanismus noch nicht verstanden wird. Rein homogene Gaskatalysen sind jedoch beim Stickstoff so gut wie unbekannt, wenn man von dem Gewaltmittel elektrischer Entladungen absieht, das primär Atome liefert, über die sich das Gleichgewicht einstellt.

Unser Arbeitsziel war es, zunächst das Verhalten einer Verbindung kennen zu lernen, in der molekularer Stickstoff sozusagen schon vorgebildet ist. Distickstoffoxyd NNO erfüllt bei grosser Einfachheit diese Voraussetzung und bietet den Vorteil, dass die beiden N-Atome sich unabhängig voneinander definiert markieren lassen. Es standen 700 ml Stickstoff mit 95,7%  $^{15}\text{N}$  zur Verfügung, die bei Trennrohrarbeiten zur Gewinnung von  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}_2$  für Dampfdruckmessungen als Nebenprodukt angefallen waren<sup>2)</sup>. Dieses Gas wurde auf das Ammoniumnitrat  $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$  verarbeitet, das beim Erhitzen



nach (3) zerfällt. Der rückständige Salzrest wurde untersucht, um einen etwaigen Austausch nach (4) in der Nitratschmelze festzustellen. Mit einem



Teil des gewonnenen  $^{15}\text{NNO}$  wurden Reduktionsversuche und Verpuffungen mit brennbaren Gasen durchgeführt. Der abgespaltene Stickstoff wurde dann auf die Einstellung des Gleichgewichts (1) hin analysiert. Das restliche  $^{15}\text{NNO}$  diente zur Darstellung mittelständig markierter Azide  $\text{Me}_n[\text{N}^{15}\text{NN}]_m$ , deren Zersetzung in der folgenden Arbeit untersucht wird<sup>3)</sup>.

### Auswertung

Ein isotopes Gleichgewicht vom Typ (1) besitzt bei hohen Temperaturen sehr nahe die Massenwirkungskonstante 4. Für Stickstoff gilt dieser Wert wegen der kleinen Differenz der Nullpunktsenergien der 3 Molekelsorten, die hauptsächlich die Lage des Gleichgewichtes bestimmt, bereits bei Zimmer-temperatur:

$$[\text{}^{14}\text{N}^{15}\text{N}]^2/[\text{}^{14}\text{N}_2][\text{}^{15}\text{N}_2] = 4. \quad (5)$$

Besteht das Distickstoffoxyd anfänglich nur aus  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$  (oder auch  $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ ) und wird bei einer Reaktion das Sauerstoffatom lediglich abgestreift, so bleibt die reine Mischmolekel  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  zurück, d. h. die Gleichgewichtseinstellung beträgt 0%. Wird dagegen das Gleichgewicht vollständig eingestellt, so entstehen 25%  $^{14}\text{N}_2$  und  $^{15}\text{N}_2$  neben 50%  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ , d. h. die Einstellung beträgt 100%. Stellt sich das Gleichgewicht nur teilweise ein, so erhält man eine vernünftige Masszahl für die Grösse der Einstellung durch den Ausdruck:

$$\eta_g \% \text{ Einstellung} = 200 \sqrt{[\text{}^{14}\text{N}_2][\text{}^{15}\text{N}_2]}/[\text{}^{14}\text{N}^{15}\text{N}]. \quad (6)$$

Für die Konzentrationen der isotopen Molekeln sind die massenspektroskopisch gefundenen Werte einzusetzen. Die Beziehung (6) bleibt auch gültig, wenn neben  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$  noch  $^{14}\text{N}_2\text{O}$  oder  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  im Ausgangsgas vorhanden ist.

Beim gegenwärtigen Stand der Isotopentechnik ist dieser Idealfall allerdings kaum je verwirklicht. Es werden nämlich stets geringe Mengen  $^{14}\text{N}_2\text{O}$  und  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  zugleich im Ausgangsgas vorhanden sein. Dann ist von vornherein mit dem Auftreten aller 3 Molekelsorten  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}_2$  zu rechnen, selbst wenn während der Reaktion überhaupt keine Verschiebung des Gleichgewichts

<sup>2)</sup> K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 41, 1342 (1958); s. a. K. CLUSIUS, Helv. 33, 2134 (1950).

<sup>3)</sup> K. CLUSIUS & H. SCHUMACHER, Helv. 41, 2264 (1958).

stattfindet. Man sieht, dass in diesem allgemeinen Fall der gemessene Wert  $\eta_g$  einer Korrektur bedarf, um den wahren Wert  $\eta$  zu erhalten. Und zwar ist

$$\eta = 100 (\eta_g - \eta_0) / (100 - \eta_0), \quad (7)$$

wobei  $\eta_0$  die prozentuale Einstellung nach Gl. (6) bedeutet, welche entweder experimentell oder rechnerisch aus der Zusammensetzung des Ausgangsgases folgt.

### Experimentelles

1. *Darstellung von  $^{15}\text{NNO}$ .* Schwerer Stickstoff (31 mMol) mit 95,7%  $^{15}\text{N}$  befand sich im Kolben A mit Zerschlagventil (Fig. 1). In das Stahlrohr R mit Kühlhaube wurden 6 g frisch abgedrehte Calciumspäne (150 mMol) ätherfeucht eingefüllt. Der Äther wurde durch Evakuieren mit einer Ölpumpe in der Falle  $F_5$  mit flüssiger Luft ausgefroren. Nach dem Abschmelzen bei S wurde das ganze System hoch evakuiert und R erwärmt. Liess man jetzt nach Öffnen des Zerschlagventils durch die in flüssiger Luft steckende Falle  $F_1$  den schweren Stickstoff auf das 200° heisse Calcium wirken, so wurde es in wenigen Min. nitriert. Der Druck sank dabei unter 1 mm Hg. Nach dem Erkalten wurde das Nitrid durch tropfenweise Zugabe von Wasser zersetzt und das feuchte Ammoniak in  $F_2$  auskondensiert, während der mit überschüssigem Calcium entstandene Wasserstoff entwich.

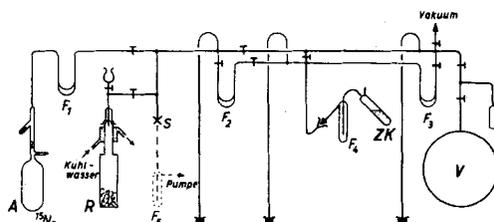


Fig. 1

Apparatur zur Darstellung von  $^{15}\text{NNO}$  aus  $^{15}\text{N}_2$

Im Kölbchen ZK waren 4,8 ml 12,5-n. reine Salpetersäure (60 mMol) vorgelegt, auf die das  $^{15}\text{NH}_3$  langsam aufdestilliert wurde. Das Kölbchen war samt der angeschmolzenen Falle  $F_4$  drehbar in einem Schliff gelagert, um die Säure immer wieder umzuschwenken, was die Absorption sehr beschleunigte. Schliesslich wurde von der Apparatur her ein Luftstrom durch ZK geblasen, der am vorübergehend aufgeschnittenen Zapfen austrat und überschüssige Säure samt Wasserdampf mit fortnahm. Das trockene  $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$  wurde darauf mit einer kleinen Flamme vom unteren Ende des Kölbchens her vorsichtig geschmolzen und bis zur langsamen Zersetzung weiter erwärmt. Entstehendes Wasser blieb in der auf  $-20^\circ$  gekühlten Falle  $F_4$  weitgehend zurück, während das  $^{15}\text{NNO}$  in  $F_3$  mit flüssiger Luft ausgefroren wurde. Nachdem fast alles Salz zersetzt war, wurde ZK samt  $F_4$  abgeschmolzen und zur Isotopenanalyse aufgehoben. Das erhaltene  $^{15}\text{NNO}$  sublimierte man zur Befreiung von Stickstoff und Stickoxydspuren mehrmals zwischen den Fallen  $F_2$  und  $F_3$  bei  $-80^\circ$  hin und her. Dadurch wurde es gleichzeitig getrocknet und schliesslich in dem Kolben V aufbewahrt. Das Reinprodukt betrug etwa 45 mMol, d. h. 72,5% d. Th.

2. *Die Explosionsversuche mit  $^{15}\text{NNO}$*  wurden in der auf Fig. 2 skizzierten Apparatur durchgeführt. Das Explosionsgefäss E war innen 12 mm weit und 180 mm lang. Es fasste etwa 20 ml und besass am oberen Ende zwei eingeschmolzene Elektroden. Die Zündung erfolgte durch kurze Berührung der einen Elektrode mit einem TESLA-Induktor, während die andere geerdet war. Nach erfolgter Explosion wurde das Gasgemisch langsam durch die mit flüssiger Luft gekühlte Falle  $F_3$  und die von flüssigem Wasserstoff umgebene Falle  $F_4$  gezogen. Wasserdampf, unzersetztes  $^{15}\text{NNO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  blieben in  $F_3$  zurück, Stickstoff und Kohlenoxyd kondensierten sich in  $F_4$ . Wasserstoff wurde fortgepumpt. Der Gasrest aus  $F_4$  wurde in die Pipette P umkondensiert, um ihn der massenspektroskopischen Analyse zuzuführen.

3. *Gase.* – *Wasserstoff* wurde im linken Teil der Anlage durch ein Bullerventil eingeleitet, in  $F_1$  mit flüssiger Luft, in  $F_2$  mit flüssigem Wasserstoff gekühlt und so völlig sauber erhalten. An der gleichen Stelle wurde *Acetylen* aus einer Bombe («Dissousgas») eingeführt, nachdem es durch eine hohe Wasserschicht gewaschen war. Es wurde in  $F_1$  in kleinen Mengen ausgefroren, die nicht kondensierbaren Gase wurden weggepumpt. In ähnlicher Weise wurde *Ammoniak* aus der Bombe mit Ätzkali getrocknet und durch Sublimation rein gewonnen. Im Rohr *Z* wurden reiner *Sauerstoff* aus Kaliumpermanganat, bzw. *Dicyan* aus Quecksilbercyanid durch Erhitzen entwickelt und in der gekühlten Glaswollefalle  $F_5$  vor der Verwendung kondensiert. Das  $^{15}\text{NNO}$  schliesslich befand sich in dem Kolben, der von der Anordnung Fig. 1 abgeschnitten und an der bezeichneten Stelle von Fig. 2 angeblasen wurde.

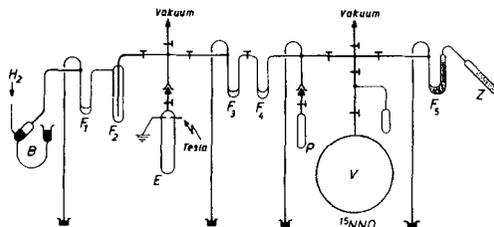


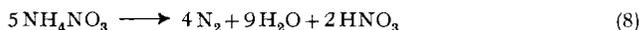
Fig. 2

Anordnung zur Verpuffung brennbarer Gase mit  $^{15}\text{NNO}$  mit nachfolgender Abtrennung des entstandenen Stickstoffs

4. Die *Massenanalysen* wurden mit einem Spektrometer mit  $60^\circ$  Ablenkung vorgenommen. Das Instrument wurde meist einige Tage vor Gebrauch ununterbrochen ausgepumpt, wobei tags und nachts die flüssige Luft der Ausfrierfalle automatisch zugeführt wurde. Die noch vorhandene Restintensität der vom Luftstickstoff herrührenden Spitze 28 wurde berücksichtigt, machte aber nicht mehr als 2–3% der Gesamtintensität für die Massen 28, 29, 30 der Proben aus. Eine Korrektur für Vorzerlegung im Feld des Pendelmagneten der Ionenquelle wurde nicht vorgenommen, nachdem geprüft war, dass die richtigen Intensitätsverteilungen in Proben von Stickstoff- und Sauerstoffisotopen beobachtet wurden, bei denen man der Gleichgewichtseinstellung sicher war.

### Zur Entwicklung von $^{15}\text{NNO}$ aus $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$

1. Die thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat ist schon vielfach untersucht worden, ohne dass alle Fragen erledigt zu sein scheinen<sup>4</sup>). Die Schmelze ist bei der Entwicklung des Distickstoffoxyds mit Wasser und Salpetersäure, die gelöst bleiben, im Gleichgewicht<sup>5</sup>). Anfänglich muss etwas Wasser zur Einleitung der Reaktion zugegen sein<sup>6</sup>). Wahrscheinlich bewirkt es durch Hydrolyse die Bildung von Salpetersäure, deren Ionen die Zersetzung katalysieren. Oberhalb von  $250^\circ$  treten auch Stickstoff und höhere Stickoxyde auf und über  $300^\circ$  erfolgt durch autokatalytische Anhäufung von Salpetersäure schliesslich explosionsartige Umsetzung nach der Bruttogleichung<sup>7</sup>):



<sup>4</sup>) Ältere Literatur: GMELIN'S Handbuch, System Nr. 4 Stickstoff, 1936. Neuere Literatur siehe Zitat 5).

<sup>5</sup>) R. D. SMITH, Trans. Faraday Soc. **53**, 1341 (1957).

<sup>6</sup>) L. FRIEDMAN & J. BIGEISEN, J. chem. Physics **18**, 1325 (1950).

<sup>7</sup>) H. REMY, Lehrbuch d. anorg. Chemie, Leipzig 1943, Bd. 1, S. 538; A. C. KEENAN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1379 (1955).

Die Salzschnmelze wurde möglichst vorsichtig erhitzt, doch war Salpetersäure in dem übergegangenen Wasser leicht nachzuweisen. Es wurde zweimal zur Abscheidung von versprühtem Ammoniumnitrat destilliert und dann der Isotopengehalt der Salpetersäure bestimmt. Ebenso wurden das Ammonium- und Nitrat-Ion des etwa 5% betragenden Salzurückstandes getrennt und analysiert.

2. Am wichtigsten war natürlich die Analyse des Distickstoffoxyds; sie lieferte einen schlüssigen Beweis, dass die Reaktion wirklich nach (3) verlief. Dies war allerdings nach den Ergebnissen amerikanischer Autoren<sup>8)</sup> und eigenen Versuchen<sup>9)</sup> zu erwarten. Der verwendete und in Ammoniak verwandelte schwere Stickstoff enthielt 95,7% <sup>15</sup>N, die Salpetersäure den Normalgehalt von 0,37% <sup>15</sup>N. Daraus berechnen sich bei Gültigkeit der Bildung des Distickstoffoxyds nach (3) folgende Anteile für die verschiedenen isotypen Distickstoffoxyde, wenn man die Isotopie des Sauerstoffs vernachlässigt:

Sorte . . . . .	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> O	<sup>15</sup> N <sup>14</sup> NO	<sup>14</sup> N <sup>15</sup> NO	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> O
Massenzahl . . . . .	44	45	45	46
Anteil . . . . .	4,3%	95,3%	0,02%	0,4%

Die Sorte <sup>14</sup>N<sup>15</sup>NO kann wegen ihrer Seltenheit weiterhin ausser Betracht bleiben. Wird durch eine Reaktion das Sauerstoffatom des Distickstoffoxyds lediglich abgelöst, ohne dass sich isotope Gleichgewichte einstellen, so muss im entstandenen Stickstoff für <sup>14</sup>N<sub>2</sub>, <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N und <sup>15</sup>N<sub>2</sub> die gleiche Verteilung wie im Distickstoffoxyd herauskommen. Dies ist die Voraussetzung, welche in Tab. 1 zur Berechnung der Isotopenverteilung in der 1. Zeile gemacht wurde. Die nächsten beiden Zeilen geben Analysen von Stickstoff wieder, der aus dem markierten Distickstoffoxyd einmal durch Reduktion mit Ferrum reductum<sup>10)</sup> bei 100°, das andere Mal durch halbstündiges Glühen mit reinem Wasserstoff am Platindraht<sup>11)</sup> erhalten wurde. Beide Analysenmethoden geben einen durchschnittlichen <sup>15</sup>N-Gehalt von 48,15 und 48,2% <sup>15</sup>N, der mit der Erwartung 48,05% <sup>15</sup>N [= (95,7 + 0,37)/2] gut stimmt. Dies ist ein Beweis, dass auf dem ganzen Herstellungswege kein leichter Stickstoff eingeschleppt wurde.

Tabelle 1. *Isotope Konstitution des Stickstoffs aus <sup>15</sup>NNO*

Herkunft des Stickstoffs	% <sup>15</sup> N	Massenanteil in %			Gleichgewicht % η <sub>g</sub>
		28	29	30	
Berechnet für <sup>15</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → <sup>15</sup> NNO → <sup>15</sup> NN .	48,03	4,3	95,3	0,4	2,7 <sub>5</sub>
Gefunden für <sup>15</sup> NNO + Fe (100° C) . . . . .	48,15	4,3	95,1	0,6	3,4
Gefunden für <sup>15</sup> NNO + H <sub>2</sub> (1200° C) am Pt-Draht	48,2	7,9	87,8	4,3	13,3

Ausserdem liefert die unter gelinden Bedingungen verlaufende Reduktion mit Eisen eine Isotopenverteilung, welche recht genau der erwarteten Zusammen-

<sup>8)</sup> W. S. RICHARDSON & E. B. WILSON JR., J. chem. Physics **18**, 694 (1950).

<sup>9)</sup> K. CLUSIUS & E. EFFENBERGER, Helv. **38**, 1834 (1955).

<sup>10)</sup> J. T. KUMMER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2559 (1947).

<sup>11)</sup> K. CLUSIUS & H. HÜRZELER, Helv. **36**, 1326 (1953).

setzung des  $^{15}\text{NNO}$  entspricht. Hier findet sicher keine oder höchstens nur eine sehr geringfügige Verschiebung des Gleichgewichtes statt, im Gegensatz zur Verbrennung am Platindraht. Dieses Ergebnis zeigt, dass auch in der Schmelze während der Zersetzung keine wesentlichen Austauscheffekte auftreten. Wir setzen daher die isotope Konstitution des Distickoxyds folgendermassen an:

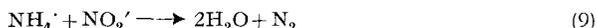
$$4,3\% \text{ } ^{14}\text{N}_2\text{O}; 95,1\% \text{ } ^{15}\text{N}^{14}\text{NO}; 0,6\% \text{ } ^{15}\text{N}_2\text{O}; \text{ d. h. } \eta_0 = 3,4\%$$

3. Dass indessen geringfügige Austauscheffekte doch ablaufen, zeigt die Analyse der mit dem Wasser abdestillierten Salpetersäure und des Rückstandes von Ammoniumnitrat. Letzteres enthält im Durchschnitt nur noch 47,5% anstatt 48,0%  $^{15}\text{N}$ . Die abdestillierte Salpetersäure weist denselben

Salpetersäure im Destillat	Ammonium-Ion im Rückstand	Nitrat-Ion
1,49%	93,5%	1,48% $^{15}\text{N}$

$^{15}\text{N}$ -Gehalt wie das Nitrat-Ion des Rückstands auf. Danach ist zu vermuten, dass die Säure, vielleicht infolge einer geringen Überhitzung, hauptsächlich erst gegen Ende des Prozesses entbunden wurde. Wäre sie kontinuierlich entwichen, so hätte ihr  $^{15}\text{N}$ -Gehalt zwischen 0,37 und 1,48% liegen müssen.

Bemerkenswert neben der Erhöhung des  $^{15}\text{N}$ -Gehalts im Nitrat-Ion ist seine Verminderung im Ammonium-Ion. Ein einfacher Austausch der beiden Stickstoffatome in diesen Verbindungen nach (4) findet erfahrungsgemäss in Lösungen bis zu deren Siedetemperatur nicht statt. Auch bei höherer Temperatur oder für die Schmelze kann ein einleuchtender Mechanismus für einen derartigen Prozess nicht aufgestellt werden. Wohl ist aber bekannt, dass das Ammonium-Ion bei der Oxydation mit Hypobromit partiell bis zum Nitrat aufoxydiert wird<sup>12)</sup>. Wenn nun bei der Zersetzung von Ammoniumnitrat freie Salpetersäure und höhere Stickoxyde entstehen, ist auch mit dem Auftreten von Nitrit-Ionen zu rechnen, die ein hohes Oxydationspotential haben. Freilich reagieren sie grösstenteils sofort weiter nach



Es muss aber durchaus ins Auge gefasst werden, dass ein Teil des Ammoniumstickstoffs vom Nitrit bis zur Nitratstufe aufoxydiert wird.

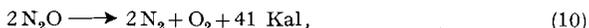
Zur Probe wurden 100 mg  $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$  (1,25 mMol mit 31%  $^{15}\text{N}$ ) und 70 mg  $\text{NaNO}_2$  (1 mMol), deren Nitrat- bzw. Nitrit-Stickstoff den normalen Gehalt von 0,37%  $^{15}\text{N}$  aufwiesen, miteinander fein verrieben und im Vakuum erhitzt, wobei unter Aufschäumen Stickstoff entwich. Der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt der restlichen Anionen betrug 0,44%. Danach sind tatsächlich 0,02% des Ammoniakstickstoffes zu Nitrat oxydiert worden.

Kann auf diese Weise die Entstehung von markiertem Nitrat-Ion verständlich gemacht werden, so fehlt doch noch eine Erklärung für den allerdings recht geringfügigen Verlust an schwerem Stickstoff im Ammonium-Ion, der im Rückstand festgestellt wurde. Vermutlich handelt es sich um einen der RAYLEIGH-Destillation analogen Abreicherungs-effekt von  $^{15}\text{N}$  bei der Zersetzung. Dies ist um so wahrscheinlicher, als nach Tab. 1 das entwickelte Distickstoffoxyd einen etwas höheren  $^{15}\text{N}$ -Gehalt als das Ausgangsmaterial aufzuweisen scheint.

<sup>12)</sup> K. CLUSIUS & H. H. BÜHLER, *Helv.* **37**, 2361 (1954).

### Explosionen von <sup>15</sup>NNO-haltigen Gasgemischen

1. Viele Reaktionen von Sauerstoff mit anderen Gasen lassen sich auch mit Distickstoffoxyd durchführen. Einige davon, die in vorgemischten Gasen explosiv oder wenigstens unter kräftiger Verpuffung verlaufen, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Distickstoffoxyd zerfällt exotherm in die Elemente

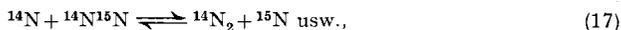


so dass sich um den entsprechenden Energieunterschied die Verbrennungswärme im Vergleich zu Sauerstoff erhöht. Man muss jedoch beachten, dass die pro Mol Endprodukt entwickelte Wärmemenge beim Distickstoffoxyd stets kleiner ist als beim Sauerstoff, wie die beiden letzten Spalten der Tab. 2 zeigen. Beim Distickstoffoxyd wird eben für jedes verfügbare O-Atom noch eine Molekel N<sub>2</sub> gebildet, die mit aufgeheizt werden muss. Daher liegt für stöchiometrisch sich entsprechende Gemische die Endtemperatur beim Distickstoffoxyd stets erheblich tiefer als beim Sauerstoff. Je nach der Wärmetönung der Reaktion und der Art der Verbrennungsprodukte werden schätzungsweise bei den angegebenen Reaktionen Temperaturen zwischen 1500° und 3500° K erreicht.

Tabelle 2. Reaktionen von N<sub>2</sub>O und brennbaren Gasen

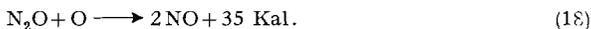
Reaktion	Kal	Kal/Mol Produkt	
		für N <sub>2</sub> O	für O <sub>2</sub>
(11) N <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O . . . . .	77,6	38,8	57,1
(12) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 3 N <sub>2</sub> O → 3 N <sub>2</sub> + 2 CO + H <sub>2</sub> O .	242,0	40,3	60,2
(13) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 5 N <sub>2</sub> O → 5 N <sub>2</sub> + 2 CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O .	416,5	52,0	104,7
(14) 2 NH <sub>3</sub> + 3 N <sub>2</sub> O → 4 N <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O . . . . .	210,0	30,0	37,2
(15) C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + 4 N <sub>2</sub> O → 2 CO <sub>2</sub> + 5 N <sub>2</sub> . . . . .	343,2	49,0	87,1
(16) C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + 2 N <sub>2</sub> O → 2 CO + 3 N <sub>2</sub> . . . . .	168,7	33,8	42,8

Die Reaktionen zerfallen in zwei Gruppen. In der einen ist das Distickstoffoxyd die alleinige Quelle für den gebildeten Stickstoff, z. B. wenn Wasserstoff oder Acetylen verbrennen. In der anderen enthält das verbrennliche Gas selbst noch Stickstoff, so beim Ammoniak und Dicyan. Im Gegensatz zum <sup>15</sup>NNO ist im Ammoniak NH<sub>3</sub> und Dicyan N≡C–C≡N molekularer Stickstoff nicht vorgebildet. Es besteht daher an sich die Möglichkeit, dass bei ihrer Verbrennung zunächst atomarer Stickstoff abgespalten wird. Entstehen aber N-Atome, so wird man erwarten, dass sie mit Stickstoffmolekeln isotope Austauschreaktionen eingehen, z. B.

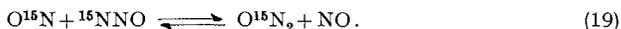


über die sich dann das Gleichgewicht (1) zwischen <sup>14</sup>N<sub>2</sub>, <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N und <sup>15</sup>N<sub>2</sub> einstellt.

Es sind noch andere Mechanismen bei hohen Temperaturen denkbar, die dank der abnorm grossen Konzentration von Atomen und Radikalen in Flammen ablaufen und eine Einstellung des Gleichgewichts zwischen den drei isotopen Molekelsorten des Stickstoffs bewirken können. Sauerstoffatome reagieren mit N<sub>2</sub>O exotherm zu Stickoxyd ab:



Derartiges Stickoxyd kann prinzipiell eine thermoneutrale Austauschreaktion eingehen, die eine indirekte Einstellung des Gleichgewichts zwischen den 3 Stickstoffsorten bewirkt:



Die Reaktion (18) steht allerdings in Konkurrenz mit der energetisch begünstigteren Umsetzung



Doch haben wir bei anderer Gelegenheit nachgewiesen, dass bei der Verpuffung der markierten Distickstoffoxyde  ${}^{15}\text{NNO}$  und  $\text{N}^{15}\text{NO}$  mit unzureichenden Wasserstoffmengen in den Verbrennungsprodukten beide Stickoxyde  ${}^{15}\text{NO}$  und  $\text{NO}$  etwa gleich häufig auftreten<sup>13)</sup>. Diese Feststellung ist eine starke Stütze für den Vorgang (18).

2. Die Versuche unterliegen gewissen systematischen Fehlern, deren Einfluss sich qualitativ leicht angeben, aber quantitativ kaum berücksichtigen lässt. Einmal wird in unmittelbarer Umgebung des Zündfunken das Gleichgewicht in einem kleinen Volumen sicher eingestellt. Umgekehrt bleibt das Gasgemisch in der Nähe der Wand kälter als im Rohrrinnern, so dass dort die Einstellung des Gleichgewichtes behindert ist. Aber selbst im Inneren der Explosionspipette herrschen keine einheitlichen Verhältnisse. Die Verbrennung breitet sich zwar mit sehr grosser, aber doch endlicher Geschwindigkeit aus. Sobald das Gas am Funken verbrennt, dehnt es sich aus, wodurch das noch nicht von der Flamme erfasste Frischgas adiabatisch komprimiert und erwärmt wird. In dem von der Flamme später erfassten Rohrabchnitt liegt daher die Endtemperatur höher. Da das benutzte Distickstoffoxyd  ${}^{15}\text{NNO}$  bereits einem Anfangsgleichgewicht von  $\eta_0 = 3,4\%$  entspricht, wird man experimentelle Werte  $\eta_g$  von 3,4% an aufwärts erwarten, die aber wegen der genannten Einflüsse nie ganz 100% erreichen.

3. Dieses Verhalten wird in der Tat beobachtet, wie die in Tab. 3 zusammengefassten Ergebnisse zeigen. Innerhalb der Fehlergrenzen findet man den durchschnittlichen  ${}^{15}\text{N}$ -Gehalt des Distickstoffoxyds nach der Verbrennung von Wasserstoff und Acetylen wieder. Bei Ammoniak und Dicyan ist er wegen der Verdünnung mit gewöhnlichem Stickstoff natürlich kleiner.

Wasserstoff wurde im Überschuss angewendet, um die Bildung höherer Stickoxyde hintenzuhalten. Mit 50%  $\text{H}_2$ -Überschuss beträgt die Einstellung des Gleichgewichts 9,1%. Sie steigt aber auf 22,0%, wenn auf 2 Teile der stöchiometrischen Mischung noch 1 Teil Wasserstoff und 4 Teile Knallgas zugegeben werden. Die Verpuffung wird dann viel kräftiger. Der Unterschied ist auf die höhere Endtemperatur und die damit verbundene höhere Atom- und Radikalkonzentration zurückzuführen.

Auch die Explosion mit Acetylen verlief recht energisch. Die Gasmischung enthielt zur Unterdrückung höherer Stickoxyde nur 2 Teile  ${}^{15}\text{NNO}$  auf 1 Teil  $\text{C}_2\text{H}_2$ , blieb also noch hinter dem in Gl. (12), Tab. 2, angegebenen Verhältnis zurück. Infolgedessen wurde nicht nur viel Kohlenoxyd gebildet, sondern sogar

<sup>13)</sup> S. a. K. CLUSIUS & L. SCHACHINGER, *Chimia* **10**, 93 (1956).

Kohlenstoff abgeschieden. Das Kohlenoxyd wird bei der beschriebenen Aufarbeitung des Gasrestes nicht vom Stickstoff getrennt. Es besteht überwiegend aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und stört die Massenanalyse, weil es mit der Masse von  $^{14}\text{N}_2$  zusammenfällt. Deshalb fand man unmittelbar im Gasrest einen anscheinend viel zu niedrigen  $^{15}\text{N}$ -Gehalt von nur 24,5% anstatt der erwarteten 48,0%. Entfernte man das Kohlenoxyd durch Verbrennen an glühendem Kupferoxyd, so ergab sich der nahezu richtige Wert von 47,8%  $^{15}\text{N}$ . Mit dem gefundenen Massenverhältnis 29:30 und der bekannten Konzentration des eingeführten  $^{15}\text{N}$  von 48,05%, liess sich auch aus der ersten Messung die Masse 28 berechnen und  $\eta$  bestimmen. Man erhält so eine Gleichgewichtseinstellung von 21,0%, während nach der Beseitigung des Kohlenoxyds 19,8% gefunden wurde. Dies ist dasselbe Ergebnis innerhalb der Fehlergrenzen, die hier beim Massenspektrometer wegen der verschiedenen Ionisierungsspannungen von Kohlenoxyd und Stickstoff ohnehin grösser sind als gewöhnlich. Beide Zahlen sind noch aus einem anderen Grund aufschlussreich, denn sie beweisen, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}_2$  durch rotglühendes Kupfer und Kupferoxyd bei kurzen Versuchszeiten nicht merklich beeinflusst wird.

Tabelle 3. Prozentuale Einstellung  $\eta$  des Gleichgewichtes zwischen  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}_2$  bei Explosionen von Gemischen brennbarer Gase mit  $^{15}\text{NNO}$

Gasgemisch	Totaldruck mm Hg	$^{15}\text{N}$ - Gehalt %	Massenanteil in %			$\eta$ %	
			28	29	30		
1. $2\ ^{15}\text{NNO} + 3\ \text{H}_2$ . . . . .	375	47,9	7,8	88,5	3,7 <sub>5</sub>	9,1	
2. $1\ ^{15}\text{NNO} + 2\ \text{O}_2 + 6\ \text{H}_2$ . . . . .	360	48,0	12,1 <sub>5</sub>	79,8	8,0	22,0	
3. $2\ ^{15}\text{NNO} + 1\ \text{C}_2\text{H}_2$ {	300	gef. (mit CO)	(24,5)	(54,8)	(41,4)	(3,8 <sub>5</sub> )	–
		CO entfernt ber. (ohne CO)	47,8 48,0 <sub>5</sub> *	11,4 12,1*	81,3 80,5	7,3 <sub>5</sub> 7,5	19,8 21,0
4. $1\ ^{15}\text{NNO} + 1\ \text{NH}_3$ {	300	gefunden ohne $\text{NH}_3$ - Stickstoff	33,6	33,5 <sub>1</sub>	65,8 <sub>3</sub>	0,6 <sub>8</sub>	–
			48,0 <sub>5</sub> *	4,9*	94,1*	0,9*	1,1 <sub>5</sub>
5a. $2\ ^{15}\text{NNO} + 1\ \text{C}_2\text{N}_2$ {	300	gef. (mit CO)	(24,3)	(58,9)	(33,5 <sub>5</sub> )	(7,5)	–
		ber. (ohne CO)	32,1 <sub>5</sub> *	45,7*	44,3	9,9	96,6
5b. $2\ ^{15}\text{NNO} + 1\ \text{C}_2\text{N}_2$ ; CO entfernt	300	34,0	43,1	45,9	11,0	94,7	

\* berechnete Werte

Die Verpuffung gleicher Teile  $\text{NH}_3$  und  $^{15}\text{NNO}$  liefert ein besonders interessantes Ergebnis. Auch hier ist das verbrennliche Gas wieder im Überschuss vorhanden. Er zerfällt grösstenteils in Stickstoff und Wasserstoff. Bei völliger Spaltung des Ammoniaks sollte der gebildete Stickstoff enthalten:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{vom } ^{15}\text{NNO} & & \text{vom } \text{NH}_3 & & \text{im Restgas zu erwarten} \\
 66,7\% \cdot 48,05 & + & 33,3\% \cdot 0,37 & = & 32,1_5\% \ ^{15}\text{N} \quad (21)
 \end{array}$$

Gefunden wurden jedoch nach Tab. 3 33,6%  $^{15}\text{N}$ , was ausserhalb der Fehlergrenzen höher ist. Dies zeigt, dass nicht alles Ammoniak gespalten wurde,

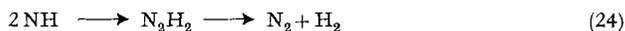
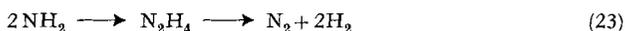
sondern dass die umgesetzten Mengen folgenden prozentualen Anteilen entsprechen:

$$\begin{array}{rcl} \text{vom } ^{15}\text{NNO} & & \text{vom } \text{NH}_3 & & \text{im Restgas gefunden} \\ 69,7\% \cdot 48,05 & + & 30,3\% \cdot 0,37 & = & 33,6\% \text{ } ^{15}\text{N} \end{array} \quad (22)$$

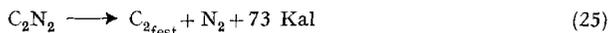
An der Zusammensetzung des Restgases ist nun auffällig, dass eine Erhöhung des  $^{15}\text{N}_2$ -Gehaltes (0,6%) gegenüber dem im  $^{15}\text{NNO}$  bereits vorhandenen Anteil (0,6%) nicht feststellbar ist. Eine nennenswerte Einstellung des Gleichgewichtes zwischen  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}_2$  hat also nicht stattgefunden. Man kann diese Tatsache noch rechnerisch erhärten, indem man die mit dem Ammoniakstickstoff eingeführten Anteile, nämlich 30,1%  $^{14}\text{N}_2$  und 0,2%  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ , von den analytisch gefundenen Beträgen abzieht:

Massenzahl	28	29	30
Gefunden im Restgas . . . . .	33,5 <sub>1</sub>	65,8 <sub>3</sub>	0,6 <sub>6</sub>
Davon $\text{NH}_3$ -Stickstoff . . . . .	30,1	0,2	—
Verbleiben . . . . .	3,4	65,6 <sub>3</sub>	0,6 <sub>6</sub>
bzw. umgerechnet auf 100% . . . . .	4,9	94,1 <sub>5</sub>	0,9 <sub>5</sub>

Aus dieser Bilanz ergibt sich ein  $\eta_g$ -Wert von 4,6% und, bei Berücksichtigung von  $\eta_o = 3,4\%$ , eine Gleichgewichtseinstellung des Stickstoffs bei der Ammoniakverbrennung von nur 1,15%. Damit ist es höchst wahrscheinlich gemacht, dass freie N-Atome bei der Verpuffung eines derartigen  $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ -Gemisches nicht auftreten. Die intermediär sicher entstehenden  $\text{NH}_2$ - und  $\text{NH}$ -Radikale müssen daher auf einem anderen Wege verschwinden, etwa nach



Die Explosionen mit Dicyan verliefen sehr energisch und hatten ein ganz anderes Ergebnis. Man darf annehmen, dass beide Reaktionsteilnehmer bei der hohen Explosionstemperatur zerstört werden. Dicyan hat eine so grosse negative Bildungswärme, dass der durch die Gl. (15) und (16) nicht erfasste Anteil auch noch weitgehend zerfällt, wie an einer deutlichen Russabscheidung



kenntlich ist. Der durchschnittliche  $^{15}\text{N}$ -Gehalt des elementaren Stickstoffs in den Verbrennungsprodukten sollte daher für die benutzten Mischungen  $^{15}\text{NNO} : \text{C}_2\text{N}_2 = 2:1$  gerade wieder 32,15%  $^{15}\text{N}$  betragen. Beim ersten Versuch wurde das Kohlenoxyd nicht entfernt und daher ein zu niedriger scheinbarer  $^{15}\text{N}$ -Gehalt von 24,3% gefunden. Auch hier lässt sich aus dem 29:30-Massenverhältnis unter der Annahme, dass beide Reaktionspartner bei der Explosion gänzlich zerstört werden, die in der Tab. 3 angegebene Verteilung der 3 isotopen Stickstoffmolekeln berechnen. Aus ihr folgt eine Gleichgewichtseinstellung von 96,6%. Zur Kontrolle wurde bei einem weiteren Versuch das Kohlenoxyd mit gepufferter Palladiumchlorürlösung entfernt. Der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt des Restgases ist dann mit 34,0% etwas höher als erwartet, was darauf hindeutet,

dass nur 84% des vorgegebenen Dicyans verbraucht werden. Auch beim zweiten Versuch wird das Gleichgewicht weitgehend, nämlich zu 94,7% erreicht. Dies darf sicherlich der katalytischen Wirkung freier Stickstoffatome nach Gl. (17) zugeschrieben werden.

Die aus den Versuchen gewonnenen Erfahrungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen. Je höher die Temperatur bei der Explosion steigt und je grösser damit die Konzentration an Atomen und Radikalen wird, um so weiter stellt sich das Gleichgewicht der 3 isotopen Molekelsorten des Stickstoffs ein. Intermediär auftretende freie N-Atome, wie sie bei der Verbrennung des Dicyans anzunehmen sind, zeigen die grösste Wirksamkeit. Stickstoff ist für derartige Untersuchungen hervorragend geeignet, weil sich wegen seiner hohen Dissoziationswärme ein grosser Temperaturbereich untersuchen lässt. Ausserdem ist bei ihm die homogene und heterogene Einstellung des Gleichgewichtes viel weniger störenden katalytischen Einflüssen unterworfen als beim Wasserstoff. Daher fallen beim Stickstoff die Einwände<sup>14)</sup> fort, welche gegen Verbrennungsversuche mit Ortho- und Parawasserstoff gemacht wurden.

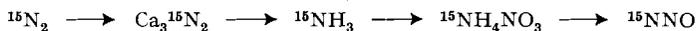
Es liegt in der Natur der Sache, dass bei dem heute noch recht hohen Preis des schweren Stickstoffs derartige Versuche nicht in einem Umfang durchführbar sind, wie es sonst bei Gasreaktionen der Fall ist und eigentlich wünschenswert wäre. Um so mehr danken wir der *Stiftung für Wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich*, dass sie die Mittel bereitstellte, welche die hier mitgeteilten Ergebnisse ermöglichten.

### Zusammenfassung

Viele Fragen der Stickstoffchemie lassen sich mit <sup>15</sup>N-markierten Verbindungen bearbeiten, die nur zehnfach angereicherten schweren Stickstoff enthalten. Handelt es sich aber um den Nachweis der Einstellung des isotopen



Gleichgewichtes oder um die Auffindung geringfügiger Seitenreaktionen, so muss hochprozentiges Material verwendet werden. Es wurde ein mit 96% <sup>15</sup>N endständig markiertes Distickstoffoxyd nach der Reaktionsfolge



dargestellt und untersucht, bei welchen Reaktionen der Sauerstoff einfach abgestreift wird, so dass die reine Mischmolekel <sup>15</sup>NN zurückbleibt, und bei welchen Reaktionen eine teilweise oder vollständige Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den 3 isotopen Molekelsorten erfolgt. Um dies festzustellen, wurde die Häufigkeit von <sup>14</sup>N<sub>2</sub>, <sup>15</sup>N<sub>2</sub> und <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N im Reaktionsprodukt massenspektroskopisch gemessen.

Die Reduktion mit Eisenpulver liefert praktisch nur <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N, Glühen mit Wasserstoff am Platindraht jedoch eine Einstellung  $\eta$  zu 13,3%. Verpufft man das markierte Distickstoffoxyd mit verschiedenen brennbaren Gasen, so findet man folgende prozentuale Gleichgewichtseinstellungen:

mit H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + Knallgas	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
$\eta$ % 9,1	22,0	19,8	1,1 <sub>5</sub>	94,7

<sup>14)</sup> A. FARKAS, Orthohydrogen, Parahydrogen and heavy Hydrogen, Cambridge University Press 1935, S. 48.

Daraus ergibt sich, dass die Einstellung um so weitgehender ist, je höher die Endtemperatur bei der Explosion liegt. Offenbar wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen den drei isotopen Stickstoffen durch Atome und Radikale bewirkt, wobei N-Atome besonders wirksam sind:



Sie spielen sicher beim Zerfall des Dicyans eine Rolle, aber wohl nicht bei der Verbrennung des Ammoniaks.

Verschiedene andere Beobachtungen werden noch mitgeteilt. So verschiebt sich das Gleichgewicht eines isotopen Stickstoffgemisches beim Leiten über glühendes Kupfer und Kupferoxyd nicht merklich. Weiter werden geringfügige Isotopen- und Austauscheffekte festgestellt, die mit der thermischen Zersetzung des geschmolzenen Ammoniumnitrats verknüpft sind. Im Zersetzungsrückstand findet man eine Zunahme des  $^{15}\text{N}$ -Gehalts der Nitrat-Ionen um rund 1%. Sie ist auf eine geringe Überhitzung der Schmelze gegen Ende des Prozesses zurückzuführen. Vermutlich wird dann intermediär auftretendes Nitrit wirksam, das die Ammonium-Ionen bis zum Nitrat aufoxydiert, wie an einem Modellversuch gezeigt wurde.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

## 241. Reaktionen mit $^{15}\text{N}$

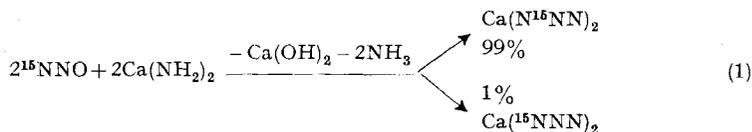
### XXXI. Langsame und explosive Zersetzung von Metallaziden

#### $\text{Me}_n [^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}]_m$ mit $\sim 96\%$ $^{15}\text{N}$ -Gehalt<sup>1)</sup>

von Klaus Clusius und Hugo Schumacher

(4. X. 58)

**Problemstellung.** In der folgenden Arbeit wird zunächst die Einwirkung des Distickstoffoxyds  $^{15}\text{NNO}$  mit  $\sim 96\%$   $^{15}\text{N}$ -Gehalt auf Calciumamid untersucht. Es entsteht dabei fast ausschliesslich mittelständig markiertes Azid-Ion<sup>2)</sup>:



Wir haben jetzt diese Gabelung eingehender studiert und nach Austausch-effekten gesucht, die bei der Markierung mit geringen  $^{15}\text{N}$ -Gehalten unbemerkt bleiben.

<sup>1)</sup> XXX. Helv. 41, 2252 (1958).

<sup>2)</sup> K. CLUSIUS & H. SCHUMACHER, Helv. 41, 972 (1958).