

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}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}N

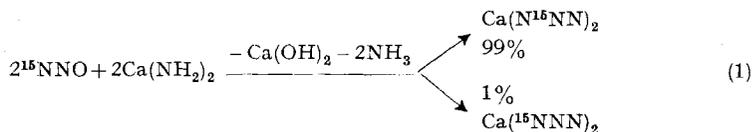
XXXI. Langsame und explosive Zersetzung von Metallaziden

$\text{Me}_n [^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}]_m$ mit $\sim 96\%$ ^{15}N -Gehalt¹⁾

von Klaus Clusius und Hugo Schumacher

(4. X. 58)

Problemstellung. In der folgenden Arbeit wird zunächst die Einwirkung des Distickstoffoxyds ^{15}NNO mit $\sim 96\%$ ^{15}N -Gehalt auf Calciumamid untersucht. Es entsteht dabei fast ausschliesslich mittelständig markiertes Azid-Ion²⁾:

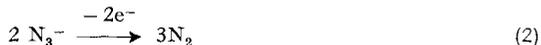


Wir haben jetzt diese Gabelung eingehender studiert und nach Austausch-effekten gesucht, die bei der Markierung mit geringen ^{15}N -Gehalten unbemerkt bleiben.

¹⁾ XXX. Helv. 41, 2252 (1958).

²⁾ K. CLUSIUS & H. SCHUMACHER, Helv. 41, 972 (1958).

Die auf diesem Wege zugänglichen, mit hohem ^{15}N -Gehalt markierten Azide des Kaliums, Bleis und Silbers wurden der langsamen und der explosiven Zersetzung unterworfen, um die Isotopenverteilung im gebildeten Stickstoffgas zu untersuchen. Dadurch wurde es möglich, einen Einblick in den Mechanismus der eigenartigen Reaktion (2) zu erhalten.



Experimentelles

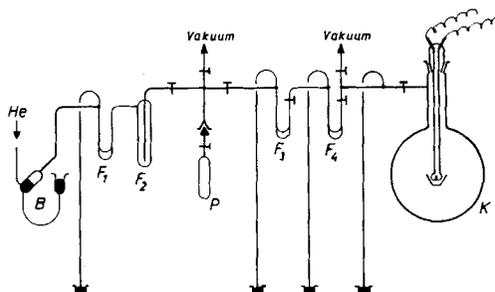
1. Zur Synthese des Calciumazids $\text{Ca}(\text{N}^{15}\text{NN})_2$ diente eine ganz ähnliche Anordnung wie wir früher schon beschrieben haben³⁾. Für jeden Ansatz wurden 2 g frische Calciumspäne in ein Eisenschiffchen von 55 ml Inhalt gegeben, die bei der Behandlung mit reinem, sorgfältig getrocknetem Ammoniak auf das dreifache Volumen aufquollen. Bei langsamer Steigerung der Ofentemperatur auf 60° entwich das Ammoniak grösstenteils zusammen mit Wasserstoff, und sehr lockeres, äusserst reaktionsfähiges Calciumamid blieb zurück. Um alles Ammoniak zu vertreiben, wurde die Temperatur bis 100° gesteigert und einige Std. evakuiert. Darauf liess man bei $95\text{--}100^\circ$ das markierte Distickstoffoxyd nahezu bei Atmosphärendruck tagelang einwirken. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde an der Druckabnahme kontrolliert und betrug schon nach wenigen Tagen nur noch einige mm Hg/Tag. Von Zeit zu Zeit wurde der Stickstoff, der sich neben etwas Wasserstoff stets bildete, vom Distickstoffoxyd nach dem Ausschalten des Ofens mit flüssiger Luft bzw. flüssigem Wasserstoff abgetrennt und weiteres Distickstoffoxyd zugesetzt. Der nebenbei auftretende Stickstoff wurde ebenso wie das in konz. Schwefelsäure aufgefangene Ammoniak der Isotopenanalyse unterzogen. Das Reaktionsprodukt reagierte wegen seines grossen Amidüberschusses äusserst heftig mit Wasser. Man liess es daher einige Tage an der Luft liegen und zersetzte erst nachher mit Wasser. Aus dem Hydrolysat wurde nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Stickstoffwasserstoffsäure abdestilliert. Das zur Mengenbestimmung mit Kalilauge titrierte Destillat wurde nochmals mit Schwefelsäure angesäuert und in eine Vorlage mit einem kleinen Unterschuss von Kalilauge erneut abdestilliert. Die Lösung von Kaliumazid brachte man auf dem Wasserbad zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus Wasser und Alkohol um. Aus zwei Ansätzen erhielten wir 1,57 g reines KN^{15}NN . In bezug auf ^{15}NNO betrug die Ausbeute 85% an reinem, einmal umkristallisiertem Salz. Der Verlust an schwerem Stickstoff ist bei dieser Darstellungsart erträglich, weil der grösste Teil des Fehlbetrages bei der Azidbildung frei wird und dabei zurückgewonnen werden kann.

Leider verloren wir einen Ansatz am zweiten Versuchstag durch eine Explosion, welche das Reaktionsrohr und die anschliessenden Teile der Apparatur zu grobem Staub zerschmetterte. Doch gelang es, den aufglimmenden Inhalt des herausgeschleuderten Eisenschiffchens grösstenteils aufzuarbeiten. Er enthielt noch erhebliche Mengen Azid, die analysiert wurden. Die Explosion war durch eine kleine Stahlflasche ausgelöst worden, die in etwa 2 m Entfernung umfiel. Es handelt sich vermutlich nicht um eine Detonation des Azids selbst, das ja im Reaktionsprodukt nur verdünnt vorlag und dort noch gut nachzuweisen war, sondern um eine Verpuffung des Distickstoffoxyd-Ammoniak-Gemisches, das durch aufglimmende Calciumamidteilchen gezündet wurde. Später wurde daher die Apparatur in einem wenig betretenen Raum aufgestellt und mit dicken Holzplatten umgeben.

Bei einer anderen Gelegenheit untersuchten wir die Einwirkung von Distickstoffoxyd auf Calciumamid bei 100° unter 20 Atmosphären Druck in einem kleinen Stahllautoklaven. Nach einigen Stunden ereignete sich ohne erkennbaren äusseren Anlass eine überaus heftige Explosion, bei der das Reaktionsgut durch das zerstörte Manometer herausgeblasen wurde.

³⁾ K. CLUSIUS & E. EFFENBERGER, *Helv.* **38**, 1836 (1955), Fig. 2.

2. Die Detonation von $AgN^{15}NN$ und $Pb(N^{15}NN)_2$ wurde in der auf der Figur gezeigten Anordnung untersucht. Zunächst wurden 0,3 bis 0,5 mMol $KN^{15}NN$ in Wasser gelöst und mit einer äquivalenten Menge Silbernitratlösung oder gesättigter, schwach essigsaurer Silber- bzw. Blei-acetat-Lösung gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Azid wurde vorsichtig in ein Filterpapierütchen gebracht, das direkt am Nichrom-Heizdraht befestigt in den Explosionskolben K von 4 l Inhalt gehängt wurde. Die Grösse des Kolbens verhinderte die Ausbildung von zerstörenden Flächendrücken der Stosswelle an der Glaswand. Der Heizdraht war an zwei mit den Wolframeinschmelzungen verbundenen Kupferdrähten angeklemt und konnte durch einen Stromstoss mittels eines Variac-Trafos plötzlich zum Glühen gebracht werden. Der beschickte Kolben wurde gut evakuiert und anschliessend mit Helium gespült, das in F_1 mit flüssiger Luft, in F_2 mit flüssigem Wasserstoff gereinigt worden war. Erst danach wurde K mit Helium auf einen Druck von 150–300 mm Hg aufgefüllt. Durch diese Behandlung schloss man gewöhnlichen Stickstoff aus. Das Helium verhinderte nachträgliche Reaktionen des bei der Explosion gebildeten Stickstoffs und liess sich von ihm mit flüssigem Wasserstoff leicht abtrennen, was mit Argon nicht möglich gewesen wäre. Die Explosion war von einem hellen Blitz begleitet, worauf das in Freiheit gesetzte Metall sich als feiner Spiegel an der Kolbenwand niederschlug. Darauf wurde das Helium langsam durch F_4 und F_3 , die sich in flüssiger Luft bzw. flüssigem Wasserstoff befanden, weggepumpt und der Stickstoff aus F_3 in die Pipette P zur Isotopenanalyse am Massenspektrometer umkondensiert. — Kaliumazid wurde im Vakuum in einem Röhrchen entweder durch gelindes Erwärmen langsam zersetzt oder durch rasches Erhitzen verpufft.

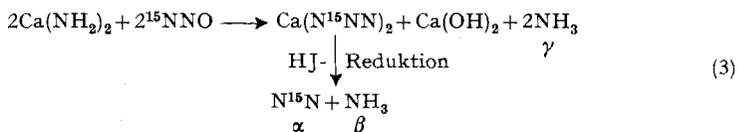


Apparatur zur Ausführung von Azidexplosionen in einer Helium-Atmosphäre

3. Für die Elektrolyseversuche mit $KN^{15}NN$ wurde an der Apparatur an Stelle des Explosionskolbens K über ein U-Rohr eine kleine, 10 ml fassende Zersetzungszelle angeschmolzen. Die beiden Platinelektroden hatten eine Oberfläche von je 0,5 cm². Die Kaliumazidlösung befreite man durch mehrmaliges Ausfrieren, Abpumpen und Auftauen gründlich von Luft. Nachdem darauf 500 mm Hg reiner Wasserstoff eingefüllt waren, wurden U-Rohr und Zelle in ein Eisbad getaucht und der Strom eingeschaltet. Aus dem entwickelten Gasgemisch trennte man wie zuvor den Stickstoff mit flüssigem Wasserstoff ab. Eine Titration der in der Zelle gebildeten Kalilauge zeigte, dass im ersten Versuch etwa 80% des Azids und im zweiten gegen 90% zersetzt wurden.

Vorgänge bei der Bildung des Azid-Ions $[^{14}N^{15}N^{14}N]^-$. Die Synthese des mittelständig markierten Azids wurde durch Isotopenanalysen kontrolliert, die sich auf das Azid selbst, das dabei entstandene Ammoniak und geringe Mengen Stickstoff erstreckten, die als Nebenprodukt auftraten. Würde ausschliesslich mittelständig markiertes Azid entstehen, so müsste beim reduktiven Abbau mit Jodwasserstoff die gesamte Markierung im Stickstoff α verbleiben, während das gleichzeitig gebildete Ammoniak β ebenso wie das bei

der Synthese entstehende Ammoniak γ nur die natürliche ^{15}N -Konzentration von 0,37% haben dürften. Der als Nebenprodukt während der Synthese abgespaltene Stickstoff sei mit δ bezeichnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt; sie gestatten eine recht genaue Berechnung der Gabelung²⁾.



Bei den Versuchen 1 und 2 wird sehr nahe das gleiche Verhältnis der Isotop-isomeren $[\text{N}^{15}\text{NN}]^-$ und $[\text{N}^{15}\text{NN}]^-$ wie früher (1:99) beobachtet, wenn man der damals viel geringeren Empfindlichkeit der Untersuchungsmethode wegen der niedrigen ^{15}N -Konzentration Rechnung trägt. Auffällig ist jedoch die relativ bedeutende Abweichung von diesem Verhältnis beim 3. Versuch, die nicht als normal anzusehen ist, denn wir haben inzwischen für analytische Zwecke die Calciumazidbildung schon öfter benutzt und nie eine derartig grosse Gabelung festgestellt. Sie mag mit der langen Versuchsdauer, vielleicht auch mit der etwas höheren Durchschnittstemperatur zusammenhängen, die Austauschreaktionen Vorschub leisten müssen. Es ist beachtenswert, dass die Summe des ^{15}N -Gehalts des Azids zwischen 93,3₄ und 96,3₂% liegt, also durchweg merklich tiefer als sich aus der Analyse des ^{15}NNO ergibt, nach der für das Azid $(96,2_5 + 0,3_7) = 96,6_2\%$ ^{15}N gefunden werden sollte. Das Defizit ist um so grösser, je mehr sich die Gabelung in den Vordergrund schiebt, was ohnehin schon auf Austauscheffekte hinweist.

Tabelle 1. *Versuchsbedingungen und Isotopenanalysen bei der Synthese von $\text{Ca}[\text{N}^{15}\text{NN}]_2$ bzw. KN^{15}NN*

Versuch	Versuchsdauer in Tagen	Reaktions- temperatur	Gabelung der Reaktion berechnet nach Gl. (5) Zitat ²⁾ $^{15}\text{NNN}^- : \text{N}^{15}\text{NN}^-$				
			α	β	$\Sigma = 2\alpha + \beta$	γ	δ
1.	20	95°	1,6:98,4				
2. (explodiert)	2	98°	1,8:98,2				
3.	42	95–100°	5,3:94,7				
			5,5:94,5				
			^{15}N -Gehalt in % für Stickstoff				
			α	β	$\Sigma = 2\alpha + \beta$	γ	δ
1.	47,6	1,12	96,3 ₂	0,43	44,4		
2.	47,4	1,22	96,0 ₂	verloren	verloren		
3. { Azid aus Mutterlauge umkristallisiert . . .	46,1	2,86	95,0 ₈	0,45	44,6		
	45,2 ₆	2,84	93,3 ₄				

Der Verlust an schwerem Stickstoff im Azid mag mit der geringfügigen Markierung im Ammoniak γ zusammenhängen, die in gleichem Ausmass auch das im zehnfachen Überschuss vorhandene Calciumamid ergriffen haben muss.

Die Abweichung erscheint mit 0,43 bzw. 0,45% ^{15}N vom Normalgehalt 0,37% ^{15}N nicht sehr bedeutend, erklärt aber doch mindestens die Hälfte des Defizits. Beim Bariumamid sind derartige Seitenreaktionen, die zu einer Markierung des Ammoniaks führen, viel ausgeprägter²⁾. Sie lassen sich dort schon bei mit 3% ^{15}N markiertem Distickstoffoxyd nachweisen. Beim Calciumamid treten sie glücklicherweise nur 30- bis 35mal schwächer auf, sonst wäre eine sichere Markierung des Azids auf diesem Wege gar nicht durchführbar.

Markiert ist auch der bei der Reaktion in kleiner Menge gebildete Stickstoff δ , über dessen Zusammensetzung die Tab. 2 unterrichtet. Er ist kein Gleichgewichtstickstoff und seine Herkunft ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Wahrscheinlich verdankt er mindestens zwei Seitenreaktionen seine Entstehung, obwohl seine Zusammensetzung bei Versuch 1 und 3 praktisch dieselbe ist. Er enthält mehr ^{15}N als der Azidstickstoff, aber weniger als das Distickstoffoxyd, liegt diesem jedoch im Isotopengehalt am nächsten. Distickstoffoxyd kann ausser durch Calciumspuren noch durch das Eisenschiffchen langsam zu Stickstoff reduziert werden. Es genügen schon sehr geringe Mengen von gewöhnlichem Stickstoff, 8–9%, um die Abweichung von der Zusammen-

Tabelle 2. Isotopenanalysen des als Nebenprodukt auftretenden Stickstoffs δ

Herkunft des Stickstoffs	Massenverteilung in %			% ^{15}N
	28	29	30	
von 1. Azidbildung	12,0	87,4	0,6	44,4
von 3. Azidbildung	11,5	87,7	0,7	44,6
aus ^{15}NNO (siehe Zitat 1))	4,3	95,1	0,6	48,15
berechnet für Azidspaltung nach Gl. (6)	35,9	64,1	< 0,05	32,1

setzung des ^{15}NNO zu erklären. Eine Quelle für gewöhnlichen Stickstoff ist gegeben, wenn kleine Anteile Ammoniak, das praktisch unmarkiert ist, durch Distickstoffoxyd am Eisenschiffchen katalytisch verbrannt werden. Nach diesen Versuchen steht jedenfalls fest, dass sich das Distickstoffoxyd unter den eingehaltenen Bedingungen bereits langsam zersetzt. Denn es ist keine andere Verbindung zugegen, die elementaren Stickstoff mit einem ähnlichen hohen ^{15}N -Gehalt zu liefern vermag. Bei einer Wiederholung der Versuche wäre die Verwendung eines anderen Schiffchenmaterials angebracht. Metalle oder Legierungen, die zur Ammoniaksynthese ungeeignet sind und nicht leicht der Oxydation anheimfallen, sollten bevorzugt werden.

Elektrolyse von KN^{15}NN . Bei der Elektrolyse einer wässrigen Kaliumazidlösung entstehen Stickstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode im Verhältnis 3:1. Daneben bilden sich Spuren von Salpetersäure und Ammoniak⁴⁾, die aber bei unseren Versuchen nur so geringfügig auftraten, dass sie nicht analysiert werden konnten. Die beiden mit verschiedener Stromdichte ausgeführten Versuche lieferten fast dieselben Ergebnisse, wie aus Tab. 3 hervorgeht. Beim ersten Versuch entstanden noch 10–14% Sauerstoff.

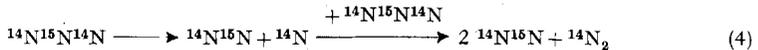
⁴⁾ E. BRINER & P. WINKLER, J. Chim. physique **20**, 212 (1923); daselbst ältere Literatur

Dieser fehlte praktisch beim 2. Versuch, als eine zweimal konzentriertere Lösung mit der halben Stromdichte elektrolysiert wurde. Beim ersten Versuch wurde der Stickstoff gesamthaft, beim zweiten Versuch in 3 Fraktionen aufgefangen. Diese unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander, doch ist ein leichter Gang unverkennbar, der eine kleine Bevorzugung der Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ gegen Ende der Elektrolyse verrät.

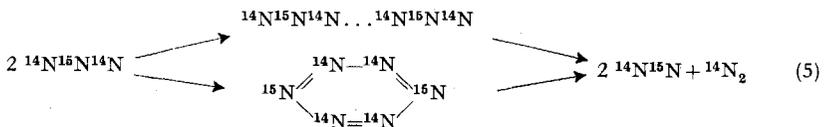
Tabelle 3. *Isotope Zusammensetzung des Stickstoffs aus der Elektrolyse von markiertem Kaliumazid*

Versuch und Zusammensetzung	Fraktion	Isotopenverteilung				
		$^{14}\text{N}_2$	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}_2$	% ^{15}N	η_g %
1) 0,16-n.; 0,4 Amp/cm ² 91,1% $\text{K}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ 5,2% $\text{K}^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 3,7% $\text{K}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$		34,2	65,3	0,4	33,0 gefunden	11,35
		35,9	64,1	<0,05	32,1 berechnet nach Gl. (6)	-
2) 0,33-n.; 0,2 Amp/cm ² 94,8% $\text{K}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ 1,5% $\text{K}^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 3,7% $\text{K}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	1	36,3	63,4	0,3	32,0 gefunden	10,4 ₂
	2	36,2	63,5	0,3	32,1 gefunden	10,3 ₇
	3	35,6	64,1	0,3	32,4 gefunden	10,1 ₉
		35,9	64,1	0,0	32,1 berechnet nach Gl. (6)	
Zusammensetzung bei Gleichgewicht		46,1	43,6	10,3	32,1	100

Am auffälligsten ist es, dass die Molekelsorte $^{15}\text{N}_2$ fast ganz fehlt. Ihre Konzentration ist rund 35mal kleiner als dem statistischen Gleichgewicht entspricht, das in der letzten Zeile von Tab. 3 angegeben ist. Dadurch wird ein bestimmter Reaktionsmechanismus nahegelegt, der sich an Hand der Analyseergebnisse beweisen lässt. Man muss sich vorstellen, dass bei der Entladung Azidradikale entstehen, die sofort weiterreagieren. Für die Folgereaktionen bestehen an sich zwei formal verschiedene Möglichkeiten, die aber zum gleichen Ergebnis führen. Entweder nimmt man an, dass das Radikal in eine Molekel Stickstoff und ein Atom Stickstoff zerfällt, worauf letzteres ein weiteres Azidradikal von dem einen Ende her unter Bildung zweier Molekeln Stickstoff zerlegt:



Oder man nimmt an, dass Azidradikale «Pseudohalogenatome» sind, die sich zu einer Molekel N_6 dimerisieren. Diese müsste lineare oder ringförmige Struktur haben, um zu erlauben, das experimentelle Ergebnis in einfacher Weise dadurch zu deuten, dass sie sofort weiter zerfällt. Lineare und ringförmige Struktur führen zu denselben Produkten, wie man auch die Markierung wählen mag:



Das Ergebnis ist das gleiche wie bei der Annahme freier N-Atome als Zwischenkörper. Zwischen beiden Mechanismen kann man gegenwärtig nicht entscheiden, auch ist der Unterschied nicht so einschneidend, wie es auf den ersten Blick scheint. Das Fehlen aller Austauscheffekte, die beim Auftreten freier N-Atome immer zu erwarten sind, würde zugunsten der zweiten Formulierung sprechen. Es erscheint auch gut möglich, dass ein stetiger Übergang vom Prozess (5) nach (4) mit steigender Temperatur stattfindet, wobei in dem Masse, wie N-Atome auftreten, mehr und mehr Austauscheffekte sich bemerkbar machen.

Die Gl. (4) und (5) gelten für rein mittelständig markiertes Azid und liefern eine ganz andere Verteilung auf $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$, als dem statistischen Gleichgewicht entspricht; insbesondere fehlt, wie beobachtet, die Molekelsorte $^{15}\text{N}_2$:

Massenzahl	28	29	30
Mechanismus (4) bzw. (5) . . .	3/9	6/9	—
Statistisches Gleichgewicht . . .	4/9	4/9	1/9

Die Betrachtung ist insofern grob, als sie alle Isotopeneffekte vernachlässigt. Sie genügt aber, um die in Tab. 3 enthaltenen Resultate quantitativ zu beschreiben. Für die Auswertung ist zu beachten, dass kein reines Azid $\text{K}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ vorliegt, einmal weil keine 100-proz. Markierung durchgeführt wurde, und dann, weil das Azid in gegabelter Reaktion entstanden war. Es sind also auch noch $\text{K}^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ und K^{14}N_3 vorhanden. Wir treffen weiter die Vereinfachung, dass wir nur diese 3 Molekelsorten im Azid berücksichtigen, also alle Doppelmarkierungen vom Typ $\text{K}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ usw. vernachlässigen. Diese Vereinfachung ist schon deshalb geboten, weil sich die Konzentration dieser Molekelsorten wegen schleichenden Austausches nicht mit Sicherheit erfassen lässt. Es liegen dann vor die Molenbrüche $r[^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}]^-$ neben $s[^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}]^-$ und $p[^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}]^-$. Dabei stehen $r:s$ im Verhältnis der analytisch bestimmten Gabelung bei der Bildung der Azide und $(r+s)/3$ gibt den im Azid vorhandenen Atombruchteil ^{15}N an. Wendet man auf ein derartiges Azidgemisch das Schema (4) bzw. (5) an, so berechnen sich folgende Häufigkeiten für den Elektrolysenstickstoff:

Masse	Molekelsorte	
28:	$[^{14}\text{N}_2]$	$= \frac{1}{3}(r^2 + 2rs + 4rp + \frac{5}{4}s^2 + 4sp + 3p^2)$
29:	$[^{14}\text{N}^{15}\text{N}]$	$= \frac{1}{3}(2r^2 + 4rs + 2rp + \frac{3}{2}s^2 + 2sp)$ (6)
30:	$[^{15}\text{N}_2]$	$= \frac{s^2}{12}$

Die Anteile r , s und p sind in Tab. 3 verzeichnet. Mit ihnen sind die Konzentrationen für die 3 Molekelsorten nach dem vorliegenden Schema (6) berechnet und ebenfalls in die Tab. aufgenommen. Die Übereinstimmung mit

den Beobachtungen ist in Anbetracht der notwendigen Vereinfachungen durchaus befriedigend. Versuch 2 stimmt besser als Versuch 1, bei dem die Vernachlässigung der doppelmarkierten Molekeln wegen des grösseren Gabelungsverhältnisses im verwendeten Azid mehr ins Gewicht fällt.

Langsame Zersetzungen und Explosionen von Aziden Me_n [$^{14}N^{15}N^{14}N$] $_m$. Zwischen der Elektrolyse und der thermischen Zersetzung eines Metallazids besteht eine enge Verwandtschaft. In beiden Fällen werden primär N_3 -Radikale gebildet. Beim thermischen Zerfall übernimmt das Kation das Elektron des Azid-Ions unter Metallbildung. Bei der Elektrolyse spielt die Anode die Rolle dieses Elektronenakzeptors.

Tabelle 4. *Einstellung des Gleichgewichts zwischen $^{14}N_2$, $^{14}N^{15}N$ und $^{15}N_2$ bei langsamer und explosiver Zersetzung von Aziden Me_n [$^{14}N^{15}N^{14}N$] $_m$*

Azid	Art der Reaktion	Heliumdruck mm Hg	Isotopenverteilung				η %
			$^{14}N_2$	$^{14}N^{15}N$	$^{15}N_2$	% ^{15}N	
K^*N_3	langsam zersetzt	0	36,4	63,4	0,2 ₅	31,9	($\eta_g = 9,5$)
K^*N_3	verpufft	0	39,0	57,8	3,2	32,1	31,6
$Pb(^*N_3)_2$	explodiert	300	43,3	52,8	3,9	30,4	43,4
Ag^*N_3 (aus Ag-Acetat)	explodiert	150	41,9	53,2	4,9	31,5	48,6
Ag^*N_3 (aus $AgNO_3$)		240	47,9	46,7	5,4	28,8	65,4
Theoretische Werte bei völliger Gleichgewichtseinstellung			46,1	43,6	10,3	32,1	100

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 angegeben. Während bei der langsamen Zersetzung bzw. Verpuffung des Kaliumazids der mit dem Azid eingeführte Durchschnittsgehalt an ^{15}N sehr nahe wiedergefunden wird, bleibt er bei den Schwermetallaziden dahinter etwas zurück. Dieser systematische Fehler zeigt, wie schwierig es ist, trotz einer besonderen Versuchstechnik keinen gewöhnlichen Stickstoff einzuschleppen. Wahrscheinlich rührt die Verunreinigung mit Luftstickstoff von der grossen Kolbenoberfläche her, beim zweiten Versuch mit Silberazid wohl auch von Spuren adsorbierten Silbernitrats. Das allgemeine Bild wird dadurch jedoch nicht verfälscht. Die η -Werte für die Einstellung des Gleichgewichts sind aus den beobachteten Verteilungen unter Berücksichtigung des bei der langsamen Kaliumazidzerlegung beobachteten η_g -Wertes von 9,5% berechnet.

Während der ruhig geleitete thermische Zerfall des Kaliumazids praktisch dieselbe Isotopenverteilung ergibt wie die Elektrolyse, ist bei der Verpuffung des Salzes das Gleichgewicht bereits zu 31,6% eingestellt. Bei den Schwermetallaziden werden noch höhere Werte erreicht, die offenbar um so höher rücken, je brisanter die Detonation erfolgt. Die Reproduzierbarkeit des Einzelversuchs ist nicht allzu gross. Beim statistischen Charakter einer Explosion

und bei der Eigenheit vieler Explosivstoffe, ihre Zersetzung beim Fehlen einer wirksamen Verdämmung nur unvollkommen fortzupflanzen, ist dieser Umstand nicht verwunderlich. Es ist auch zu beachten, dass verschiedene Heliumdrucke verwendet wurden. Beim Silberazid entspricht dem höheren Edelgasdruck eine bessere Einstellung. Weiter kann die mangelnde Übereinstimmung in der Isotopenverteilung der beiden Explosionen mit Silberazid in der Verschiedenheit der verwendeten Azidmengen begründet sein. Denn die momentane N-Atomkonzentration, die für das Gleichgewicht entscheidend ist, wird auch von der Menge des explodierenden Azids abhängen. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass eine Verunreinigung mit gewöhnlichem Stickstoff eine weitergehende Gleichgewichtseinstellung vortäuscht als wirklich vorliegt. Nimmt man beim zweiten Versuch mit Silberazid an, dass die Unterschreitung des ^{15}N -Gehalts gegenüber dem ersten Versuch (28,8% gegen 31,5%) von gewöhnlichem Stickstoff herrührt, so findet man einen η -Wert von 58% an Stelle von 65,4%.

In energetischer Hinsicht herrschen folgende Beziehungen. Die atomare Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure beträgt 318 Kal⁵⁾. Setzt man die atomare Dissoziationsenergie des Imidradikals NH zu 93 Kal an und nimmt diesen Wert (in Ermangelung anderer Unterlagen!) als die Ablösearbeit des H-Atoms in der Stickstoffwasserstoffsäure, was keine allzu grosse Unsicherheit bedingt, so wird die atomare Bildungswärme des N_3 -Radikals $318 - 93 = 225$ Kal. Diese Wärmetönung ist zufällig identisch mit der Dissoziationswärme des Stickstoffs. Daraus folgt, dass die Abspaltung eines N-Atoms aus dem N_3 -Radikal ohne merkliche Wärmetönung verläuft. Infolgedessen gilt:



Bei der Elektrolyse und der langsamen thermischen Zersetzung einer Alkali-metallazid-Schmelze wird dieser grosse Energiebetrag dissipiert werden, ohne dass eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Bei einer Verpuffung oder gar Explosion eines Azids sollten aber doch erhebliche Konzentrationen an N-Atomen auftreten, die Austauschreaktionen nach



eingehen, ehe sie sich im Dreierstoss oder an der Wand rekombinieren. Unter diesen Umständen muss eine mehr oder weniger weitgehende Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Endprodukten $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ erfolgen. Genau diese Verhältnisse werden experimentell beobachtet.

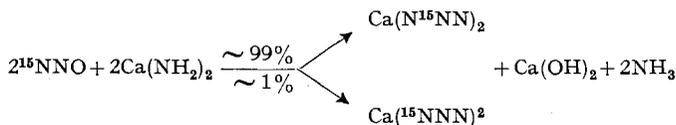
Wir betrachten diese Versuche als einen ersten orientierenden Schritt zum Studium raschverlaufender Reaktionen, an denen Stickstoff beteiligt ist. Weitere Fragen drängen sich auf, von denen wir einige noch in Zukunft zu beantworten hoffen.

Der *Stiftung für Wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln wiederum zu vielem Dank verpflichtet.

⁵⁾ N. V. SIDGWICK, *Chemical Elements and their Compounds*, Oxford, Clarendon Press 1951, S. 717.

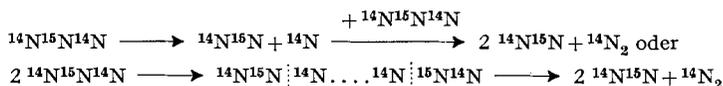
Zusammenfassung

Aus dem Distickstoffoxyd ^{15}NNO mit 96% ^{15}N -Gehalt wird durch Einwirkung auf Calciumamid fast ausschliesslich mittelständig markiertes Azid-Ion gebildet:



Das dabei auftretende Ammoniak sollte unmarkiert sein, enthält aber tatsächlich einen geringen Überschuss (0,06–0,08%) von schwerem Stickstoff. Dies beweist, dass bei der Azidsynthese über die Calciumverbindung entsprechende Austauscheffekte vorkommen wie beim Barium, wenn sie auch sehr geringfügig und etwa 30–35mal schwächer sind als dort.

Über $\text{Ca}(\text{N}^{15}\text{NN})_2$ sind die Salze der betreffenden ^{15}N -markierten Stickstoffwasserstoffsäure gut zugänglich. Bei der Elektrolyse von KN^{15}NN entstehen an der Anode $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{14}\text{N}_2$ so nahe im Verhältnis 2:1, dass der Reaktionsverlauf festliegt. Entweder treten dabei intermediär freie N-Atome oder N_2 -Molekeln auf:



Wahrscheinlich wird bei hohen Temperaturen und kleiner Stromdichte die Abspaltung atomaren Stickstoffs begünstigt. Dafür spricht, dass das isotope Gleichgewicht zwischen $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ um so besser eingestellt wird, je energischer der Zerfall eines Azids verläuft:

Salz	Kaliumazid		Bleiazid	Silberazid
Verlauf der Zersetzung	langsam zersetzt	verpufft	explodiert	explodiert
Gleichgewichtseinstellung η . .	0%	31,6%	43,4%	48,6 und 65,4%

In energetischer Hinsicht ist bemerkenswert, dass die atomare Bildungswärme des N_3 -Radikals etwa 225 Kal beträgt, also gerade so gross ist wie die Dissoziationswärme des Stickstoffs. Die Abspaltung eines N-Atoms aus einem N_3 -Radikal verläuft also ohne merkliche Wärmetönung.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich