

Tetraalkylammoniumazide

Von

V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. März 1964)

Herstellung und Eigenschaften von Tetraalkylammoniumaziden werden beschrieben.

Angaben über Tetraalkylammoniumazide liegen lediglich über Tetramethylammoniumazid^{1, 2} und über Tetrapropylammoniumazid³ vor, welche aus Silberazid und Tetraalkylammoniumjodid erhalten werden. Im Zuge komplexchemischer Untersuchungen erschien eine systematische Untersuchung über Tetraalkylammoniumazide von Interesse, da von diesen gute Azidionendonatoreigenschaften zu erwarten waren.

Zu ihrer Herstellung wurden Tetraalkylammoniumhydroxide mit Stickstoffwasserstoffsäure umgesetzt. Sie bilden farblose Kristalle, welche beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt werden.

Ihre Löslichkeit ist in verschiedenen Lösungsmitteln beträchtlich. In einem Lösungsmittel niedriger *DK* (Trimethylphosphat, *DK* = 20)

Tabelle 1. Eigenschaften von Tetraalkylammoniumaziden

Azid	Zersetzungs- temp., °C	Ionencharakter	Wasser- empfindlichkeit	Löslichkeit in org. Lösungsm.
Me ₄ NN ₃	255	nimmt zu	nimmt zu	nimmt zu
Et ₄ NN ₃	250	↓	↓	↓
n-Pr ₄ NN ₃	216			
n-Bu ₄ NN ₃	80	↓	↓	↓

¹ F. Friedländer, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1945 (1918).

² M. Straumanis und A. Circulis, Z. anorg. allgem. Chem. **252**, 17 (1944).

³ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1349 (1933).

zeigen die Tetraalkylammoniumazide niedrige Anfangsleitfähigkeiten und starke Anstiege der Kurven bei hohen Verdünnungen im $\lambda - \sqrt{c}$ -Diagramm, das typische Verhalten von Ionenverbindungen in wenig dissoziierenden Lösungsmitteln (Abb. 1). Sie sind jedoch stärker dissoziiert und besser löslich als Alkali-azide. In Lösungsmitteln mittlerer DK (Acetonitril, $DK = 47$) zeigen sie das Verhalten starker Elektrolyte.

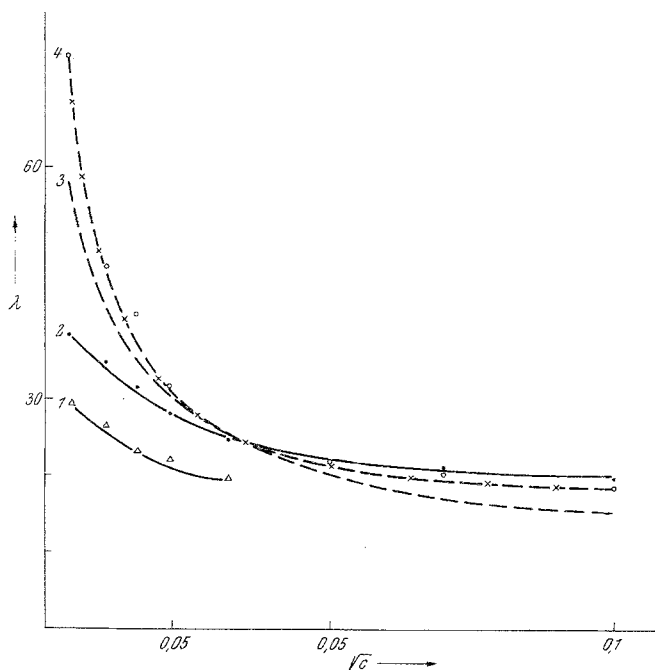


Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Tetraalkylammoniumazide in Trimethylphosphat

- 1 Tetramethylammoniumazid
- 2 Tetraäthylammoniumazid
- 3 Tetrapropylammoniumazid
- 4 Tetrabutylammoniumazid

Der Charakter der Bindung zwischen der stark elektropositiven Tetraalkylammoniumgruppe und der elektronegativen Azidgruppe⁴ bedingt den vom Tetramethyl- zum Tetrabutylammoniumazid immer stärker werdenden polaren Charakter. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Anwesenheit praktisch ungestörter Azidionen. Die Frequenzen der Azidbanden in Festkörper- und Lösungsmittelaufnahmen (Tab. 2) zeigen nur geringe Verschiebungen, welche auf den Einfluß des Lösungsmittels zurückführbar sind.

⁴ C. K. Ingold, R. Nyholm und M. Tobe, Nature [London] **187**, 477 (1960).

Sie sind nicht explosiv und können weder durch mechanische Einwirkung noch durch Hitze zur Detonation gebracht werden. Beim Entzünden brennen sie mit ruhiger, gelbroter Flamme.

Tabelle 2. Asymmetrische Azid-Valenzschwingungen der Tetraalkylammoniumsalze

Verbindung	Me ₂ NCHO-Lösung	KBr
Me ₄ NN ₃	2003 cm ⁻¹	2040 cm ⁻¹
Et ₄ NN ₃	2003 cm ⁻¹	2035 cm ⁻¹
Pr ₄ NN ₃	2005 cm ⁻¹	2040 cm ⁻¹
Bu ₄ NN ₃	2010 cm ⁻¹	2040 cm ⁻¹

Kovalente Azide (z. B. AgN₃, CH₃N₃) sind hingegen explosiv, da von den vier möglichen Resonanzstrukturen des Azidions, die zu etwa gleichen Teilen zur Gesamtstruktur beitragen⁵, mindestens eine unmöglich wird und die Symmetrie des linearen symmetrischen Ions durch die zusätzliche σ -Bindung des einen N-Atoms gestört wird⁶.

Daß die Tetraalkylammoniumazide ebenso wie die polar gebauten Alkaliazide nicht explosiv sind, ist ein weiterer Beweis für das Vorliegen von Ionengittern in kristallisierten Tetraalkylammoniumaziden.

Die Stabilität der Tetraalkylammoniumazide ist wesentlich höher als die des Ammoniumazids, in welchem N—H-Bindungen vorliegen, die die Bildung von HN₃ ermöglichen und somit zur Explosionsneigung führen. Die Unbeständigkeit von NH₄N₃ ist daher auf die thermische Zersetzung des Salzes unter Bildung von HN₃ und nicht auf mangelnden Ionencharakter im [NH₄][N₃]-Kristall zurückzuführen.

Experimenteller Teil

Die Tetraalkylammoniumazide wurden durch Neutralisation der entsprechenden Tetraalkylammoniumhydroxide mit HN₃ dargestellt. HN₃ wurde nach *Bryant* und *Rosenwasser*⁷ durch Ionenaustauscher (Dowex 50.8) in 20proz. Lösung hergestellt.

Bei der Titration der HN₃ mit R₄NOH (der Neutralpunkt wurde durch Tüpfeln ermittelt) wurde bis zu pH 8 neutralisiert. Die Lösung wurde je nach Zersetzungspunkt des entsprechenden Tetraalkylammoniumazids am Sandbad oder im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedampft und mehrere Male mit Aceton oder Acetonitril extrahiert.

Tetramethylammoniumazid wurde aus Me₄NOH + HN₃ hergestellt; die Lösung wurde am Sandbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand

⁵ *L. Pauling*, "The Nature of the Chemical Bond", 2. Aufl., Cornell University Press (1948).

⁶ *H. A. Staab*, „Einführung in die theoret. organ. Chemie“, 3. Aufl., Verlag Chemie (1962).

⁷ *J. I. Bryant* und *H. Rosenwasser*, *J. Chem. Educ.* **39**, 296 (1962).

3mal mit Acetonitril extrahiert. Das weiße, fast nicht hygroskopische Pulver zersetzt sich bei 255°, ohne vorher zu schmelzen. Anders lautende Literaturangaben wurden nicht bestätigt.

Tetraäthylammoniumazid wurde analog hergestellt und 4mal mit Aceton extrahiert. Beginn der Zersetzung des mäßig hygroskopischen Produktes bei 250°.

Tetrapropylammoniumazid wurde entsprechend dargestellt. Wegen der im Vergleich zu den niedrigen Homologen geringeren thermischen Stabilität des Azides (Zersetzungsbeginn 216°) wurde die Isolierung des Produktes durch Eindampfen im Ölpumpenvakuum durchgeführt; anschließend wurde 3mal mit Aceton extrahiert. Tetrapropylammoniumazid ist eine weiße, stark hygroskopische, sich bei 216° zersetzende Substanz.

Tetrabutylammoniumazid wurde ebenso hergestellt und das Reaktionsgemisch im Hochvakuum eingedampft. Substanzverluste infolge Zersetzung waren nicht zu vermeiden. Die Reinigung erfolgte durch dreimalige Extraktion mit Aceton und Fällung mit Diäthyläther.

Qualitativ wurden die Azide durch die tiefrote Färbung mit Fe^{3+} -Ion nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung des Azidionengehaltes der Tetraalkylammoniumazide erfolgte durch Titration der Salze mit AgNO_3 . Als Indikator wurde Fe^{3+} -Ion verwendet, das nach dem Ausfallen aller Ag^+ -Ionen (als Silberazid) mit überschüssigem N_3^- -Ion die tiefrote Färbung des Eisen(III)-azids gibt. Parallel dazu wurden potentiometrische Titrations mit „gebremster Elektrode“ durchgeführt. Beiden Methoden haftet jedoch die Ungenauigkeit der Endpunktsbestimmung an, die durch die im Vergleich zum AgCl größere Löslichkeit des Silberazids bedingt ist. Doch lagen die experimentell bestimmten Azidionengehalte, verglichen mit den berechneten, innerhalb ± 2 Rel.-%.

Zur Reinheitsprüfung und Identifizierung der Tetraalkylammoniumazide dienten IR-Aufnahmen (KBr, Festkörper- und Lösungsmittelaufnahmen in Dimethylformamid). Die asymmetrischen Valenzschwingungen aller Azide stimmten mit der in der Literatur⁸ für das Azidion angegebenen Frequenz überein. Die Unterschiede der Lage der Azidbanden zwischen Festkörper- und Lösungsmittelaufnahmen sind gering und möglicherweise auf Lösungsmittelverschiebung zurückzuführen. Außer einer Wasserbande, die wegen der großen Hygroskopizität der Salze vor allem bei den Aziden mit großem Kation auftritt, konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden.

Der Regierung der USA wird für die Unterstützung der Untersuchungen gedankt.

⁸ A. Cross, „Infrared Spectroscopy“, Butterworth, London (1960).