

Leuchtkraft

Gesamtstrahlungsemission des Sternes, meist bezogen auf die der Sonne als Einheit.

Magnetohydrodynamik

Bei Strömungen elektrisch gut leitender Materie in Magnetfeldern spielen Induktionsströme und die darauf wirkenden Kräfte eine wichtige Rolle neben den hydrodynamischen Kräften.

Milchstraße

Unsere Milchstraße gleicht dem bekannten Spiralnebel im Sternbild Andromeda. Sie besteht aus einer flachen Scheibe, welche einen zentralen Kern und die Spiralarme enthält. Unsere Sonne umläuft den Kern auf einer Kreisbahn von rund 30000 Lichtjahren Radius in 200 Millionen Jahren. Kern und Scheibe sind umgeben von dem fast kugelförmigen Halo, welcher die Kugelsternhaufen sowie die Schnellläufer und Subdwarfs enthält.

Spektralklassifikation

Die Spektren der Sterne werden nach zwei Parametern geordnet:

a) Die Spektraltypen (S) O B A F G K M bilden im wesentlichen eine Folge von links nach rechts abnehmender effektiver Temperatur.

b) Die Leuchtkraftklassen (LC) I bis V entsprechen in der Hauptsache abnehmender absoluter Helligkeit; I = Übergiganten; V = Hauptsequenzsterne. — Die ältere Harvard-Klassifikation wurde von *Morgan* und *Keenan* weitergebildet zu der heute meist gebrauchten MK-Klassifikation.

Die relativ wenigen Sterne, die nicht in das zweiparametrische Schema passen, bezeichnet man als „peculiar“, z. B. die Ap-Sterne mit starken Magnetfeldern.

Eingegangen am 11. September 1963 und am 30. Januar 1964 [A 363]

Amide der Alkali- und Erdalkalimetalle

VON PROF. DR. R. JUZA [1]

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KIEL

Im Anschluß an präparative Arbeiten interessierte das Verhalten der Amide gegen überschüssiges Ammoniak (Ammoniakat-Bildung) und bei Ammoniak-Entzug (Abbau zum Imid), besonders im Hinblick auf den festen Zustand (Kristallstruktur) und den Übergang in die flüssige Phase (Schmelzpunkt). An Hand der Bildungsenthalpien kann man die energetischen Verhältnisse diskutieren. Die Untersuchungen an ternären Amiden und Imiden stehen noch im Anfang. — Bei den Untersuchungen galt es stets, einerseits die sehr weit gehenden Parallelen zwischen Amiden und Hydroxyden sowie Ammonosystem und Aquosystem und andererseits die Unterschiede zwischen den Amiden mit NH_2^- -Dipol-Anion und den Halogeniden herauszuarbeiten. — Obgleich die Untersuchungen keineswegs abgeschlossen sind, kann man, unter Berücksichtigung der Literatur, eine Übersicht über die Versuchsergebnisse geben.

I. Darstellungen

Zur Darstellung der Amide der Alkalimetalle kommen vorwiegend zwei Verfahren in Betracht: Reaktion des Metalls a) mit flüssigem oder b) mit gasförmigem Ammoniak.

Die reinsten Präparate liefert die seit langem übliche Umsetzung des Metalls mit *flüssigem* Ammoniak [2]. Die Alkalimetalle lösen sich dabei bekanntlich mit intensiv blauer Farbe. Diese Lösungen reagieren — zumal bei den leichteren Alkalimetallen — aber nur langsam zu Metallamid und Wasserstoff. Die Geschwindigkeit der Amid-Bildung nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls erheblich zu [3, 4] und läßt sich auch katalytisch beschleunigen, z. B. durch Eisenoxyd oder platinisiertes Platin.

[1] 49. Mitteilung über Metallamide und -nitride; 48. Mitteilung: R. Jüza, A. Rabenau u. J. Nitschke, Z. organ. allg. Chem., im Druck.

[2] A. Joannis, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 112, 392 (1891).

[3] O. Ruff u. E. Geisel, Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 828 (1906).

[4] R. Jüza, Z. anorg. Chem. 231, 121 (1937).

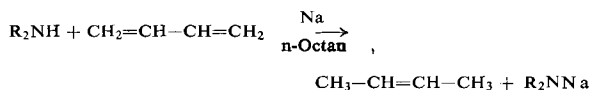
Lithium- und Natriumamid erhält man am besten, indem man die Lösung des Alkalimetalls mit dem Katalysator unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in ein Bombenrohr einschmilzt und bei Zimmertemperatur stehen läßt, bis sich die tiefblaue Lösung vollständig entfärbt hat. Mit Kalium, Rubidium und Cäsium ist die Reaktion selbst bei tieferer Temperatur schon nach einigen Stunden beendet; so kann man in einer Normaldruck-Apparatur arbeiten, wobei der entstehende Wasserstoff entweichen kann [5].

Die zweite Methode beruht auf der Umsetzung des geschmolzenen Metalls mit *gasförmigem* Ammoniak, z. B. bei 400 °C (LiNH_2) oder 300 °C (NaNH_2). Beim Lithium darf man nicht bei höherer Temperatur arbeiten, da der Zersetzungsdruck zu hoch wird, wodurch ein Abbau zum Imid erfolgt. Es ist vorteilhaft, das Reaktionsprodukt, welches geschmolzen eine sehr geringe

[5] R. Jüza, K. Fasold u. Chr. Haeberle, Z. anorg. allg. Chem. 234, 75 (1937).

Viscosität hat, in eine kältere Zone der Apparatur abfließen zu lassen [6].

Des weiteren gibt es zahlreiche Reaktionen in der organischen Chemie, bei denen Alkalimetallamide als Nebenprodukte entstehen. Erinnert sei an die Hydrierung konjugierter Doppelbindungen nach *Birch* [6a]; hierbei dient das Solvens, flüssiges Ammoniak, oftmals als Protonendonator. Obwohl diese Reaktionen selbst bei tieferen Temperaturen sehr schnell verlaufen, sind sie für die Gewinnung eines Amids meistens unbrauchbar, da die organischen Substanzen nur schwer abzutrennen sind. Wenn jedoch das Lösungsmittel und die organische Verbindung leicht flüchtig sind, kann eine derartige Reaktion zur Herstellung von Alkalimetallamiden nützlich sein [7]:

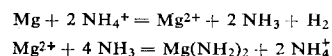


Auf diese Art sind folgende *substituierte* Amide dargestellt worden: Natriumdiäthylamid, -anilid, -N-äthylanilid, -N-isopropylanilid. Während über die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen wenig bekannt ist, sind Untersuchungen an methylsubstituierten Alkalimetallamiden durchgeführt worden [8–10]. Allgemein gewinnt man diese aus dem Alkalimetall und Methylamin – im Fall des Lithiums auch aus Phenyllithium und Methylamin – in Äther als Lösungsmittel. Caesium reagiert mit Methylamin auch bei tieferen Temperaturen schnell zum CsNHCH_3 ; die anderen Alkalimetalle reagieren unter gleichen Bedingungen zu langsam. Bei höheren Temperaturen, um 30 bis 50 °C, erhält man aber nur die Lithium-Verbindung, während sich bei den anderen Alkalimetallen Zersetzungsprodukte des Amins und Cyanide bilden.

Die bei den Alkalimetallen bewährte Darstellung der Amide, aus Metall und flüssigem Ammoniak im Einschmelzrohr, wurde auch bei den *Erdalkalimetallen* angewendet [11]. So erhält man hydrid-freie Präparate und vermeidet auch einen teilweisen thermischen Abbau; diese beiden Nebenreaktionen können bei der Behandlung der Metalle mit gasförmigem Ammoniak bei höherer Temperatur stören [12, 13].

Eine gewisse Ausnahmestellung nimmt das Magnesium ein. Um Magnesiumamid nach dem besprochenen Verfahren zu erhalten, mußte man eine kleine Menge Ammoniumjodid zusetzen [14]. Dieses Ammoniumjodid – eine Säure im flüssigen Ammoniak – wirkt un-

ter gleichzeitiger Fällung des schwerlöslichen Magnesiumamids katalytisch:



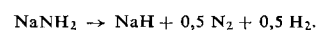
Versuche von *Bergstrom*, nach denen man dem Magnesium im flüssigen Ammoniak entweder Alkalimetallamide oder -halogenide zusetzte, ergaben Amidometallate (z. B. $\text{Mg}(\text{NHNa})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$). Von Beryllium sind nur solche Verbindungen bekannt [15]. Dagegen gelingt es, Magnesiumnitrid mit gasförmigem Ammoniak bei 350 °C und 10 atm in vier bis sechs Wochen in Magnesiumamid umzuwandeln [14]. Die Amide der schwereren Metalle beider Gruppen können demnach am einfachsten erhalten werden. Die Amide der leichten Elemente erfordern z. T. umständliche Darstellungsmethoden; insbesondere für das Berylliumamid sind erhebliche Schwierigkeiten zu erwarten.

II. Eigenschaften

Alle Amide der Alkalimetalle sind, unabhängig vom Darstellungsverfahren, kristalline, farblose Stoffe. Die Amide sind äußerst *reaktionsfähig*. Mit der Feuchtigkeit und dem Sauerstoff der Luft reagieren sie sehr schnell, am lebhaftesten das Caesiumamid; dieses oxidiert explosionsartig unter Entflammen. Auffallend ist, daß die Zersetzung von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumamid an der Luft mit einer intensiven Gelbfärbung verbunden ist, wie man sie von den Peroxyden dieser Metalle kennt. Außer dem Lithiumamid kann man alle Alkalimetallamide ohne merkliche Zersetzung z. B. in Nickel-, Kupfer- oder Silbergefäßen bis zur Schmelze erwärmen. Die Schmelzen leiten den elektrischen Strom gut – ein Hinweis auf den salzartigen Charakter der Verbindungen.

Die Amide der schweren Erdalkalimetalle sind immer, unabhängig von der Darstellungsmethode, kristallin und mehr oder weniger grauweiß. Magnesiumamid fällt in flüssigem Ammoniak als weißgraues röntgenamorphes Pulver an, das so feinteilig ist, daß überschüssiges Ammoniak unter Tensionserniedrigung sorbiert wird, wie beispielsweise Wasser durch ein amorphes Hydroxyd [14]. Aus Magnesiumnitrid und Ammoniak erhält man jedoch ein weißes kristallines Präparat. Die Erdalkalimetallamide reagieren mit Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff nicht so lebhaft wie die Alkalimetallamide. Beim Erhitzen gehen sie alle unter Ammoniakabgabe in Imide über. In flüssigem Ammoniak sind sie sehr wenig löslich.

Erhitzt man die Amide der schwereren Alkalimetalle (Natrium bis Caesium) über ihren Schmelzpunkt, so zersetzen auch sie sich. Der thermische Zerfall des Natriumamids [16] bei 335 bis 400 °C kann folgendermaßen ablaufen: Liegt der Gas-Gesamtdruck oberhalb des Zersetzungsdruckes des Natriumhydrids, so verläuft die Reaktion nach



[15] *F. W. Bergstrom*, J. Amer. chem. Soc. 50, 652 (1928).

[16] *K. Sakurazawa u. R. Hara*, J. Soc. chem. Ind., Japan, suppl. binding 40, 10 (1937).

[6] *R. Juza u. K. Opp*, Z. anorg. allg. Chem. 266, 313 (1951).

[6a] *A. J. Birch*, J. chem. Soc. (London) 1944, 430.

[7] US-Pat. 742790 (26. Juni 1952), Ethyl Corp., New York, N.Y., Erf.: *A. Prior*.

[8] *E. Rengade*, Ann. Chem. phys. (8) 11, 394 (1907).

[9] *R. Juza u. E. Hillenbrand*, Z. anorg. allg. Chem. 273, 297 (1953).

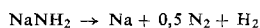
[10] *N. G. Lutly, F. W. Bergström u. H. S. Mosher*, J. org. Chemistry 14, 322 (1949).

[11] *R. Juza, H. Schumacher u. Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

[12] *A. Guntz u. F. Benoit*, Ann. Chimie [9] 20, 5 (1923).

[13] *H. Hartmann, H. J. Fröhlich u. F. Ebert*, Z. anorg. allg. Chem. 218, 181 (1934).

[14] *H. Jacobs*, Universität Kiel, unveröffentlicht.



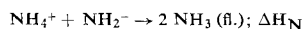
Im abgepumpten Gas tritt aber neben Wasserstoff und Stickstoff immer Ammoniak auf.

Die Löslichkeiten der Alkalimetallamide in flüssigem Ammoniak sind sehr verschieden. Lithiumamid ist sehr schwer löslich, Natriumamid wesentlich besser (z. B. 0,114 g $\text{NaNH}_2/100 \text{ g NH}_3$ bei -20°C); Kaliumamid ist leicht löslich (z. B. 65,8 g $\text{KNH}_2/100 \text{ g NH}_3$ bei $-32,4^\circ\text{C}$) [17]. Eine extreme Löslichkeit, mehrere 100 g Amid pro 100 g NH_3 , hat das Rubidiumamid (vgl. Abschnitt III), während die Löslichkeit des Caesiumamids wieder etwas geringer ist.

Die Metallamide wirken im Ammonosystem, wie die Metallhydroxyde im Aquosystem, als *Solvobasen*. Zahlreiche Reaktionen dieser Ammonobasen sind in der Literatur [18] beschrieben; vorwiegend bei Umsetzungen organischer Verbindungen, jedoch auch bei anorganischen Neutralisationsreaktionen. Dabei trat das Problem auf, ob die im Aquosystem benutzten Indikatoren auch im flüssigen Ammoniak brauchbar seien. Zwischen den Lösungsmitteln Wasser und Ammoniak besteht nun ein erheblicher Unterschied in den Dissoziationskonstanten:

$$[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]/[\text{NH}_3] = 4,5 \cdot 10^{-35} \text{ (bei } -50^\circ\text{C)}.$$

Die Dissoziationskonstante des flüssigen Ammoniaks steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Neutralisationsenthalpie ΔH_N :



Je größer die Neutralisationsenthalpie ist, um so kleiner ist nach der van't Hoff'schen Reaktionsisochore die Dissoziationskonstante. Durch Umsetzen verdünnter Lösungen von KNH_2 mit starken Ammonosäuren wie NH_4J , NH_4NO_3 , NH_4SCN und NH_4Br , ergab sich kalorimetrisch [19]

$$\Delta H_N = -26,1 \text{ kcal/Mol}$$

(Für Wasser gilt $\Delta H_N = -13,4 \text{ kcal/Mol}$).

Weiterhin ist die *Protonenaffinität* [*] des Ammoniaks, also die Energie, die bei der Anlagerung eines Protons an die NH_3 -Molekel frei wird, mit 209 kcal/Mol viel größer als die Protonenaffinität des Wassers (182 kcal/Mol) [20], so daß Ammoniak ein ausgesprochen basisches Solvens ist. Daher sind die im Aquosystem gebräuchlichen Indikatoren nicht ohne weiteres anwendbar: Indikatoren, die schwache Säuren sind, dissoziieren vollständig; schwache Basen sind nicht dissoziiert. Weitere Schwierigkeiten entstehen durch die Schwerlöslichkeit und die Reaktion des Indikators mit den Ammonobasen. (Zur Farbe und Verwendbarkeit von Indikatoren bei Neutralisations-Reaktionen siehe [18].)

[17] P. W. Schenk u. H. Tulhoff, *Angew. Chem.* 74, 943 (1962).

[18] Zusammenfassende Übersicht: F. W. Bergstrom u. W. C. Fernelius, *Chem. Reviews* 12, 43 (1933); 20, 413 (1937); R. Levine u. W. C. Fernelius, *ibid.* 54, 449 (1954); L. F. Audrieth u. J. Kleinberg: *Non-Aqueous Solvents*. Wiley, New York 1953; G. Jander: *Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln*. Springer-Verlag, Berlin 1949.

[19] H. D. Mulder u. F. C. Schmidt, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5575 (1951).

[*] Die Protonenaffinitäten werden durch Anwendung des Born-Haber-Kreisprozesses, z. B. auf NH_4Cl , erhalten [20].

[20] Vgl. T. C. Waddington, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* 1, 205 (1959).

Bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak werden allgemein Amide gebildet; mit schweren Alkalimetallen entstehen Ammoniakate der Amide [21] – in Analogie zu den Hydraten der Alkalimetallhydroxyde.

Die Verhältnisse kann man *tensimetrisch* gut untersuchen. Auf das Alkalimetallamid wird eine bekannte Menge NH_3 kondensiert, dann wird in einem Tensieudimeter [22] der Abbau durchgeführt, bei systematischer Variation der Temperatur. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdrucke lassen sich die Bildungsenthalpien der Ammoniakate mit der van't Hoff'schen Reaktionsisochore berechnen.

Das System Caesiumamid/Ammoniak [21] ist das einfachste. Man mißt beim tensimetrischen Abbau zuerst den Druck des flüssigen Ammoniaks (etwas erniedrigt gegenüber dem Sättigungsdruck des reinen Ammoniaks, da etwas CsNH_2 gelöst ist). Anschließend stellt sich der Zersetzungsdruck des Monoammoniakats ein. Ist dieses abgebaut, so wird der NH_3 -Druck null. Als Bildungsenthalpie des Ammoniakats $\text{CsNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ ergibt sich $\Delta H_B = -10,7 \text{ kcal/Mol}$.

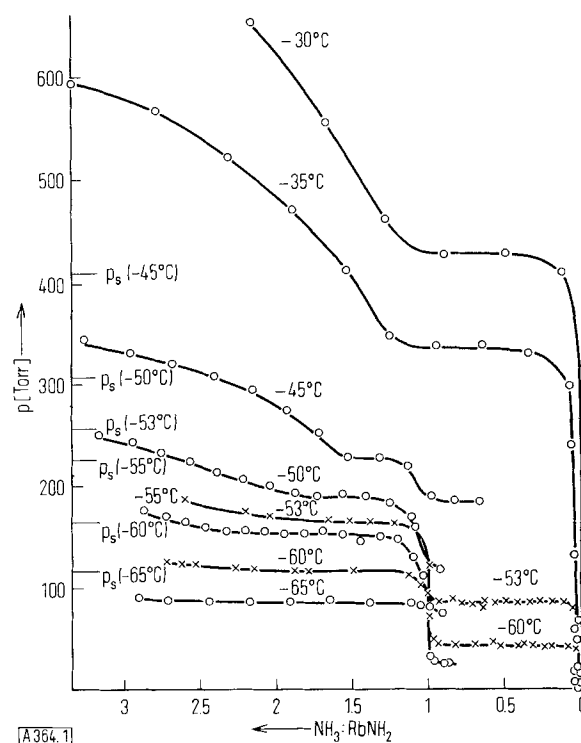


Abb. 1. Tensimetrischer Abbau im System $\text{RbNH}_2/\text{NH}_3$. (p_s = Sättigungsdruck des NH_3 bei der angegebenen Temperatur).

Komplizierter ist das System Rubidiumamid/Ammoniak, insbesondere wegen einer ungewöhnlich großen Löslichkeit des Rubidiumamids in Ammoniak [21]. Das Abbaudiagramm (Abb. 1) entspricht wieder einem Zweiphasensystem Monoammoniakat/Ammoniak. Aus der Temperaturabhängigkeit findet man die Bildungsenthalpie für $\text{RbNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ zu $\Delta H_B = -9,0 \text{ kcal/Mol}$. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man die auf der rechten Seite der Abbildung 1 erkennbaren scharfen Stufen der -30°C - und -35°C -Kurven auch auf das Monoammoniakat zurückführen; tatsächlich handelt es sich aber um eine gesättigte Lösung mit RbNH_2 als Bodenkörper. In ähnlicher Weise sind die Stufen bei höheren Am-

[21] R. Juza u. A. Mehne, *Z. anorg. allg. Chem.* 299, 41 (1959).

[22] G. F. Hüttig, *Z. anorg. allg. Chem.* 114, 161 (1920).

moniak-Gehalten auf eine gesättigte Lösung mit $\text{RbNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ als Bodenkörper zurückzuführen. Den Existenzbereich dieses Bodenkörpers kann man aus dem Diagramm $\log p$ gegen $1/T$ (Abb. 2) ablesen; er reicht nicht über -42°C hinaus. Oberhalb -42°C liegt eine gesättigte Lösung II mit dem Bodenkörper RbNH_2 vor, unterhalb -42°C ist $\text{RbNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ der Bodenkörper der gesättigten Lösung I.

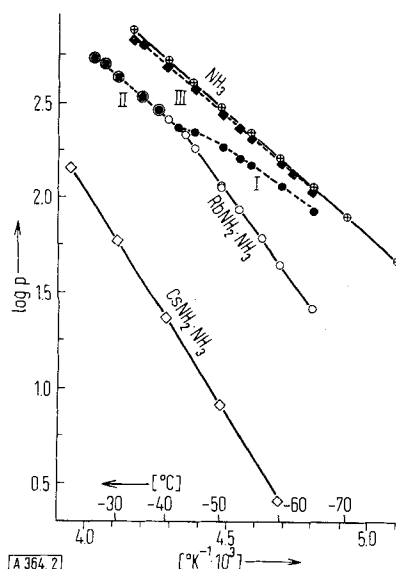


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdrücke von $\text{CsNH}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{RbNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ sowie ihrer gesättigten Lösungen in flüssigem Ammoniak.

- I: Gesättigte NH_3 -Lösung mit $\text{RbNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ als Bodenkörper.
 II: Gesättigte NH_3 -Lösung mit RbNH_2 als Bodenkörper.
 III: Zersetzungsdrucke des $\text{RbNH}_2 \cdot \text{NH}_3$.

Im System Kaliumamid/Ammoniak [21, 23] existiert unterhalb -60°C nur ein Diammoniak, zwischen -60 bis -42°C ein Diammoniak sowie ein Monoammoniak und über -42°C nur das Monoammoniak. Die Bildungsenthalpie des Monoammoniakates ist $\Delta H_B = -7,3$ kcal/Mol.

Die thermische Beständigkeit der Ammoniakate nimmt, wie schon die Zersetzungsdrucke zeigen, vom Caesium zum Rubidium- und Kaliumamid ab; gleichsinnig nehmen auch die *Bildungsenthalpien* der Monoammoniakate (siehe oben) ab. Daher existieren von Natrium- und Lithiumamid keine Ammoniakate.

Zieht man zum Vergleich die Hydrate der Alkalimetallhydroxyde, deren Zahl allerdings wesentlich größer ist, heran, so findet man ähnliche Verhältnisse: Das Häufigkeitsmaximum liegt auch wieder bei dem Hydroxyd eines „mittleren“ Alkalimetalls, beim Natriumhydroxyd. Analog zu den Ammoniakaten sinkt die Zahl der an die Hydroxyde angelagerten Wassermoleküle zum Lithium- und zum Caesiumhydroxyd hin ab. Das Maximum der thermischen Stabilität der Monosolvate liegt in beiden Fällen bei der Caesium-Verbindung, bei $\text{CsNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mit der Aufstellung des Zustandsdiagramms und der Klärung der energetischen Verhältnisse ist natürlich noch nichts über die *Konstitution* dieser Ammoniakate gesagt. Es gibt zwei Möglichkeiten: die NH_3 -Molekel kann dem Metall-Ion oder dem NH_2^- -Ion zugeordnet sein. Im ersten Fall wäre eine Ionen-Dipol-Bindung vorhanden, im zweiten würde es sich um eine Wasserstoffbrückenbindung handeln.

[23] R. Juza u. H. Liedtke, Z. anorg. allg. Chem. 290, 205 (1957).

Eine Entscheidung sollte die Kristallstrukturbestimmung eines solchen Ammoniakats bringen: Wenn eine Wasserstoffbrückenbindung vorhanden ist, bekäme man einen kleinen N–N-Abstand, ähnlich dem zwischen den Stickstoffatomen im festen NH_3 [24]; im anderen Fall würde man einen wesentlich größeren N–N-Abstand finden. Aus den Bildungsenthalpien [21] der Monoammoniakate kann man aber mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Bindung der Ammoniakmolekeln schließen: Für $\text{CsNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ wird die größte, für $\text{KNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ die kleinste Bildungsenthalpie gefunden; den gleichen Schluß auf die Stabilität der Ammoniakate kann man aus den Gleichgewichtsdrücken ziehen. Wenn die NH_3 -Molekel dem Kation koordiniert wäre, müßte man aus elektrostatischen Gründen den umgekehrten Gang erwarten, also die größte Stabilität für das kleinste Kation. Andererseits wird eine Wasserstoffbrückenbindung durch die gegenpolarisierende Wirkung eines kleinen Kations beeinträchtigt, was in der Reihe Cs, Rb, K auch tatsächlich gefunden wird. Aus dem gleichen Grund ist zu verstehen, daß von Natrium- und Lithiumamid sowie den Erdalkalimetallamiden keine Ammoniakate existieren.

Kristallstrukturbestimmungen an Hydraten der Alkalimetallhydroxyde gestatten eine Aussage über die Bindung des Wassers. Das $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [25] kristallisiert in einem orthorhombischen Schichtengitter. Innerhalb der Schichten ist zwischen den Sauerstoffatomen ein System starker Wasserstoffbrücken ausgebildet. Der O–O-Abstand ist hier sehr gering (2,64 bis 2,66 Å). Die Schichten werden untereinander wiederum durch schwache Wasserstoffbrücken verknüpft, wobei ein O–O-Abstand von 3,11 Å gefunden wird, der immer noch geringer ist als der in wasserstoffbrücken-freien Strukturen OH-Gruppen enthaltender Verbindungen ($\approx 3,3$ Å). Ähnliche Bindungsverhältnisse sind bei allen bisher untersuchten Hydraten der Alkalimetallhydroxyde anzutreffen [26].

Fluor zeigt allgemein die größte Neigung zu Wasserstoffbrückenbindungen; weniger stark sind die des Sauerstoffs, während Stickstoff nur noch schwache H-Brückenbindung eingeht [27]. So ist auch zu verstehen, daß die Ammoniakate auf die Amide der schweren Alkalimetalle beschränkt sind, daß nur ein oder zwei Ammoniakmolekeln angelagert werden und daß die thermische Stabilität sehr gering ist.

IV. Kristallstrukturen

Es ist jetzt möglich, die Kristallstrukturen der Alkalimetallamide im Zusammenhang zu besprechen und auf kristallchemische Beziehungen zwischen den Amidien selbst, aber auch zwischen Amidien, Hydroxyden, Hydrogensulfiden und Dihydrogenphosphiden hinzuweisen. *Lithiumamid* [6] kristallisiert tetragonal; die NH_2^- -Ionen sind annähernd kubisch dicht angeordnet

[24] I. Olovsson u. D. H. Templeton, Acta crystallogr. 12, 832 (1959).

[25] J. A. Wunderlich, Acta crystallogr. 10, 462 (1957).

[26] P. W. Hemily u. J. A. Wunderlich, Acta crystallogr. 10, 454 (1957).

[27] Die Bindungsenergien der Wasserstoffbrücken variieren stark mit den Bindungslängen. Vgl. C. A. Coulson: Valence. 2. Aufl. University Press, Oxford 1961.

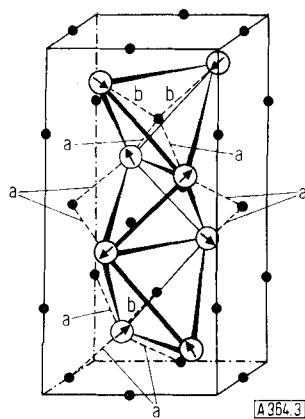


Abb. 3. Kristallstruktur des Lithiumamids.
● Li; ○ NH₂.

(Abb. 3). Für die Lithium-Ionen kamen Oktaeder- oder Tetraeder-Lücken in Frage; das zweite trifft zu. Es sind sozusagen zwei deformierte Zinkblende-Elementarkörper aufeinandergestellt. Die NH₂-Ionen sind aus ihrer Ideallage verrückt; diejenigen mit $z = 1/8$ bzw. $7/8$ nähern sich der Lage des Lithiums ($z = 0$), die zwei anderen nähern sich $z = 1/2$. Auf diese Weise kommt ein geringer Schichtencharakter zustande. Von den vier ein NH₂-Ion umgebenden Lithium-Ionen sind zwei in einem etwas größeren Abstand ($b = 2,35 \text{ \AA}$) gegenüber den beiden anderen ($a = 2,15 \text{ \AA}$). Es ist wahrscheinlich, daß der Dipol des NH₂-Ions in Richtung dieser größeren Abstände steht, die Pfeile deuten diese Richtung an.

Es wäre sehr erwünscht, hier und bei den Tieftemperatur-Modifikationen der anderen Amide die Wasserstoff-Lagen experimentell zu bestimmen, um eine sichere Aussage über die Lage der Dipole zu bekommen. Man muß aber mit erheblichen Schwierigkeiten rechnen, die schon bei der Herstellung und Handhabung der empfindlichen Präparate beginnen.

Die Elementarzelle des *Natriumamids* [28] ist rhombisch (Abb. 4), die NH₂-Ionen sind auch hier annähernd kubisch dicht angeordnet; in den Tetraederlücken befinden sich die Natrium-Ionen, welche ziemlich streng

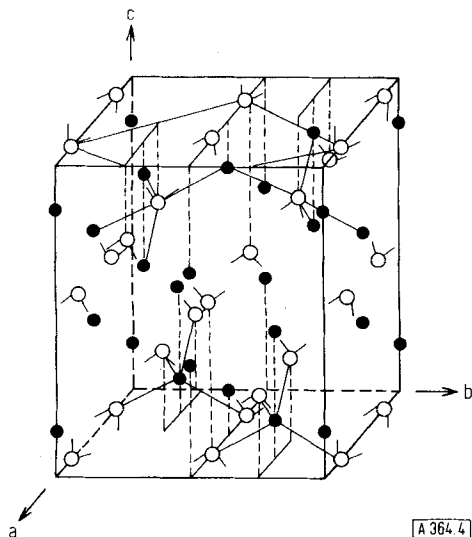


Abb. 4. Kristallstruktur des Natriumamids.
● Na; ○ NH₂.

[28] R. Juza, H. H. Weber u. K. Opp, Z. anorg. allg. Chem. 284, 73 (1956).

tetraedrisch von NH₂⁻-Ionen umgeben sind. Hingegen sind die Na⁺-Tetraeder um ein NH₂⁻-Ion sehr stark verzerrt. Die Natrium-Ionen werden von der positiven Seite des NH₂-Dipols weggedrängt.

Die Struktur des Natriumamids wurde in der Folge von Zalkin und Templeton [29] noch einmal untersucht und bestätigt. Diese Autoren haben die Orientierung der NH₂⁻-Ionen in der Elementarzelle berechnet. Aus Infrarotmessungen kennt man den H-N-H-Winkel (104°) [30] und aus der Protonenresonanz [31] den H-H-Abstand (1,63 Å) im NH₂⁻-Ion. Der H-N-Abstand ergibt sich daraus zu 1,03 Å. Der N-N-Abstand im Natriumamid ist 3,81 Å. Das ist viel mehr als im festen Ammoniak (3,38 Å) [24]; daher besteht im NaNH₂ keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Stickstoffatomen. Die Lage der Wasserstoffatome der NH₂-Ionen ist in Abb. 4 durch zwei Striche angedeutet.

Die strukturelle *Verwandtschaft* von Lithiumamid und Natriumamid erkennt man besser, wenn man in den Elementarkörper des Natriumamids den auf der oberen Basisfläche angedeuteten monoklinen Elementarkörper der Abbildung 4 einschreibt. Abbildung 5 zeigt schematisch den genannten Ausschnitt des Natriumamids, ferner Lithiumamid und Lithiumhydroxyd.

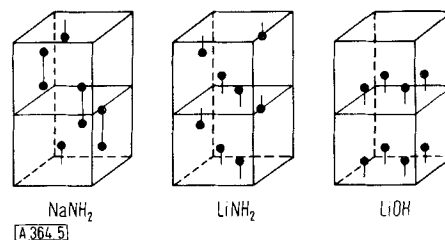


Abb. 5. Strukturelle Beziehungen zwischen NaNH₂, LiNH₂ und LiOH. Die verzerrt kubisch dicht angeordneten Anionen sind nicht eingezeichnet.

● Kationen.

Die Anionen sind immer annähernd kubisch dicht angeordnet und nicht eingezeichnet; gezeichnet ist die Besetzung der Tetraederlücken durch die Kationen. Beim Lithiumhydroxyd [32] liegt nach den Untersuchungen von Ernst ein Schichtengitter vor: Die Tetraederlücken mit $z = 1/4$ sind alle besetzt und die mit $z = 3/4$ sind alle unbesetzt. Beim Lithiumamid tritt die bereits besprochene tetraedrische Besetzung der Tetraederlücken durch Lithium auf, ein schwacher Schichtencharakter kommt durch Verschiebung der hier nicht gezeichneten NH₂⁻-Ionen zustande. Beim Natriumamid sind immer zwei übereinanderliegende Tetraederlücken besetzt.

Ein einfaches Bild ergibt sich bei den *Hochtemperatur*-Modifikationen [21, 23, 33], in denen die NH₂⁻-Dipole frei rotieren und das Ion quasi-kugelsymmetrisch ist. β -KNH₂ und β -RbNH₂ kristallisieren im Natriumchlorid-Gitter (Koordinationszahl 6). β -CsNH₂ kri-

[29] A. Zalkin u. D. H. Templeton, J. phys. Chem. 60, 821 (1956).

[30] S. P. Mason, J. phys. Chem. 61, 384 (1957).

[31] R. Freeman u. R. E. Richards, Trans. Faraday Soc. 52, 802 (1956).

[32] Th. Ernst, Z. physik. Chem. 20, 65 (1933).

[33] R. Juza u. A. Mehne, Z. anorg. allg. Chem. 229, 33 (1959).

stallisiert im Caesiumchlorid-Gitter (Koordinationszahl 8). Die Umwandlungstemperaturen liegen niedrig, bei etwa 50, 40 und 30 °C.

Die entsprechenden *Tieftemperatur*-Modifikationen sind sehr viel weniger symmetrisch; ihre Strukturen stehen aber in enger Beziehung zu denen der Hochtemperatur-Modifikationen.

Die Tieftemperatur-Modifikation [33] des *Caesiumamids* läßt sich, wie Abbildung 6 zeigt, aus der Hochtemperatur-Modifikation leicht ableiten. Unterhalb des Umwandlungspunktes bekommt man eine verhältnismäßig geringe tetragonale Aufspaltung; man findet die Struktur der Tieftemperatur-Modifikation des Ammoniumbromids, des γ -NH₄Br.

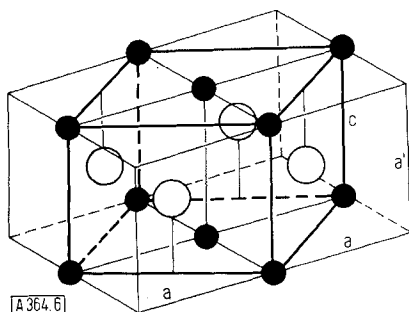


Abb. 6. Kristallstruktur der Tieftemperatur-Modifikation des Caesiumamids und ihre Beziehung zur Hochtemperatur-Modifikation. ● Cs; ○ NH₂.

Der z-Parameter des NH₂-Ions kann nicht genau bestimmt werden; er weicht jedenfalls nicht sehr stark von $z = 1/2$ ab. Auf Grund der tetragonalen Deformation ist anzunehmen, daß bei der Tieftemperatur-Modifikation des Caesiumamids eine Orientierung des NH₂-Dipols eingetreten ist. Die Berücksichtigung der noch nicht bekannten Wasserstoff-Punktlagen würde die Symmetrie wahrscheinlich weiter erniedrigen.

Die Untersuchung der Tieftemperatur-Modifikationen von *Kaliumamid* und *Rubidiumamid* [34, 34a] hat Schwierigkeiten bereitet, weil Einkristalle zunächst nicht zu erhalten waren. Aus der Schmelze bekommt man Kristalle, welche unterhalb des Umwandlungspunktes blind und polykristallin werden. Aus flüssigem Ammoniak scheiden sich im allgemeinen Ammoniakat-Kristalle aus, die, nach ihrer Zersetzung bei Zimmertemperatur, auch wieder polykristallines RbNH₂ liefern. Aus der Kenntnis des bereits beschriebenen Systems RbNH₂/NH₃ (vgl. Abb. 1 und 2) ergibt sich jedoch, daß oberhalb von -42 °C in flüssigem Ammoniak das RbNH₂ selbst als Bodenkörper auftritt; so konnte man bei langsamem Abkühlen einer bei +35 °C gesättigten Lösung auf 15 °C Einkristalle erhalten [34a].

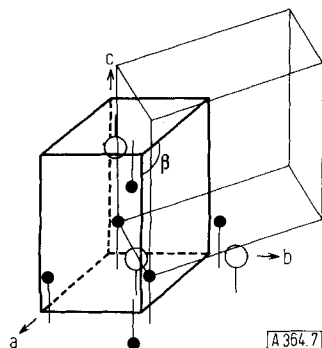


Abb. 7. Kristallstruktur der Tieftemperatur-Modifikationen von Kalium- und Rubidiumamid und deren Beziehung zur Hochtemperatur-Modifikation. ● = K, Rb; ○ = NH₂.

[34] R. Juza, H. Jacobs u. W. Klose, *Naturwissenschaften* 49, 35 (1962).

[34a] H. Jacobs, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1962.

Die Elementarzelle der beiden Amide ist monoklin und steht nach Abbildung 7 in enger Beziehung zum Natriumchlorid-Gitter, also zur Hochtemperatur-Modifikation: Die c-Achse des monoklinen Elementarkörpers ist nahezu der Würfelkante gleich, die Summe von a und b ist etwa gleich der Flächendiagonale des Würfels; a ist aber wesentlich größer als b. Die Punktlagen $x \frac{1}{4} z$ und $\bar{x} \frac{3}{4} \bar{z}$ sind ebenfalls aus dem Natriumchlorid-Gitter übernommen. Die Achse des NH₂-Dipols liegt wahrscheinlich in den zwei Symmetrieebenen des Elementarkörpers.

Es interessiert schließlich ein *Vergleich* der Strukturen der Alkalimetallamide mit denen der Hydroxyde, Hydrogensulfide und Dihydrogenphosphide, wobei Ionen- und Dipolmoment des Anions zu berücksichtigen sind. Die Ionen- und Dipolmomente dieser Ionen, die sich nicht direkt bestimmen lassen, pflegt man in der gleichen Weise abgestuft anzunehmen wie die Dipolmomente der Molekeln: H₂O (1,84 D), NH₃ (1,47 D), H₂S (0,93 D) und PH₃ (0,55 D). Ein großes Dipolmoment und ein kleiner Ionenradius bedingen niedrigere Symmetrie, unter Umständen Schichtenstruktur. In Tabelle 1 sind einige kristallchemische Daten für die vier Verbindungsklassen zusammengestellt.

Das *Hydroxyd* des Lithiums [32] kristallisiert tetragonal und bildet, wie aus Abbildung 5 zu erkennen ist, ein ausgesprochenes Schichtengitter, während bei dem Lithiumamid der Schichtencharakter nur schwach ist. Die Tieftemperatur-Modifikation des Natriumhydroxyds [35], im TiJ-Gitter kristallisierend und somit noch in einer gewissen Beziehung zum NaCl-Gitter, unterscheidet sich auch noch ziemlich stark vom Natriumamid mit seiner (2+2)-Koordination. Noch weitergehend ist die Übereinstimmung bei den Amiden und Hydroxyden des Kaliums und Rubidiums. Diese kristallisieren in ihren Tieftemperatur-Modifikationen [36] auch monoklin. Die monokline Verzerrung ist bei den Hydroxyden stärker als bei den Amiden. Ob die Raumgruppe für diese Amide und Hydroxyde dieselbe ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, da zu diesem Zweck die Lage der Wasserstoffatome festgestellt werden müßte. Die Hochtemperatur-Modifikationen von Kalium- und Rubidiumhydroxyd [37] gleichen denen der Amide, die NaCl-Struktur besitzen. Caesiumhydroxyd hat ebenfalls zwei enantiotrope Modifikationen, deren Struktur noch nicht geklärt ist. Der Hochtemperatur-Modifikation des Natriumhydroxyds entsprechend würde man für Natriumamid auch eine solche erwarten; sie konnte aber, selbst wenige Grade unter dem Schmelzpunkt, nicht beobachtet werden [14].

Bei den *Hydrogensulfiden* [38–40] bietet sich insofern ein etwas anderes Bild, als die Abnahme des Dipolmoments und die Zunahme der Radien in der Reihe OH⁻, NH₂⁻, SH⁻ wesentlich höher symmetrische Strukturen bewirken. Das Lithiumhydrogensulfid [41] ist isotyp mit Lithiumamid. Der Schichtencharakter des LiSH ist ebenfalls weniger ausgeprägt als der des LiOH. α -Natrium-, α -Kalium- und α -Rubidiumhydrogensulfid kristallisieren in einem schwach rhombo-

[35] Th. Ernst, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.* 76 (1946).

[36] I. A. Ibers, I. Kumamoto u. R. G. Snyder, *J. chem. Physics* 33, 1164 (1960).

[37] W. Teichert u. W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.* 243, 138 (1939).

[38] W. Teichert u. W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.* 243, 86 (1939).

[39] W. Teichert u. W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.* 246, 3 (1941).

[40] C. D. West, *Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr., Abt. A* 88, 97 (1934).

[41] R. Juza u. P. Laurer, *Z. anorg. allg. Chem.* 275, 79 (1954).

Tabelle 1. Kristallographische Daten der Hydroxyde, Amide, Hydrogensulfide und Dihydrogenphosphide der Alkalimetalle.

	OH	NH ₂	SH	PH ₂	
Li	tetragonal KZ = 4 P 4/nmm	tetragonal KZ = 4 I 4	tetragonal KZ = 4 I 4		
Na	rhombisch KZ = 5 C mcm	rhombisch KZ = 4 F ddd	rhomboedrisch KZ = 6; $\alpha = 96,3^\circ$ R 3 m		T
	+ 292,8 °C		+ 85 °C		U
	kubisch KZ = 6 F m 3 m		kubisch KZ = 6 F m 3 m		H
K	monoklin KZ = 6; $\beta = 103,6^\circ$ P 2 ₁ od. P 2 ₁ /m	monoklin KZ = 6; $\beta = 95,8^\circ$ P 2 ₁ /m od. P 2 ₁	rhomboedrisch KZ = 6; $\alpha = 97,2^\circ$ R 3 m	monoklin KZ = 6 C 2/m	T
	+ 249 °C	+ 50 °C	+ 180 °C		U
	kubisch KZ = 6 F m 3 m	kubisch KZ = 6 F m 3 m	kubisch KZ = 6 F m 3 m		H
Rb	monoklin KZ = 6; $\beta = 106^\circ$ P 2 ₁ od. P 2 ₁ /m	monoklin KZ = 6; $\beta = 97,8^\circ$ P 2 ₁ /m od. P 2 ₁	rhomboedrisch KZ = 6; $\alpha = 97,2^\circ$ R 3 m	monoklin KZ = 6 C 2/m	T
	+ 245 °C	+ 40 bis 45 °C	+ 130 °C		U
	kubisch KZ = 6 F m 3 m	kubisch KZ = 6 F m 3 m	kubisch KZ = 6 F m 3 m		H
Cs		tetragonal KZ = 8 P 4/nmm			T
	+ 215 °C	+ 30 bis 35 °C			U
		kubisch KZ = 8 P m 3 m	kubisch KZ = 8 P m 3 m		H

T = Tieftemperaturmodifikation; U = Umwandlungstemperatur; H = Hochtemperaturmodifikation; KZ = Koordinationszahl.

edrisch deformierten Natriumchlorid-Gitter, der zweiten häufig auftretenden Deformation des NaCl-Gitters. Cesiumhydrogensulfid hat ein Cesiumchlorid-Gitter. Die Hochtemperaturformen zeigen genau den gleichen Aufbau wie die der entsprechenden Hydroxyde und Amide.

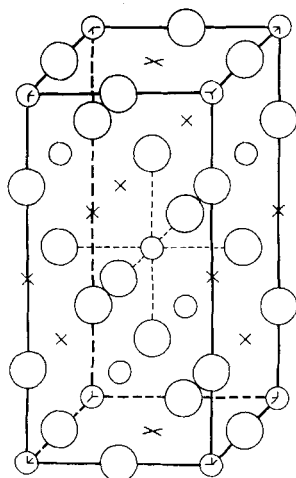


Abb. 8. Kristallstruktur von Calcium- und Strontiumamid.
○ Ca; Sr. ○ NH₂; x : im Mischkristall Ca(NH₂)₂/CaNH z.T. durch Ca besetzte Punktlagen.

[42] G. Bergerhoff u. E. Schultze-Rhonhof, Acta crystallogr. 15, 420 (1962).

Seit kurzem sind die Strukturen der *Dihydrogenphosphide* des Kaliums und Rubidiums bekannt [42], sie ordnen sich sehr gut ein. Beide Verbindungen kristallisieren in einer monoklin verzerrten Natriumchlorid-Struktur, jedoch in einer höhersymmetrischen Raumgruppe als die entsprechenden Hydroxyde und Amide. Die beiden Strukturen lassen sich aber auch annähernd als rhomboedrische Deformation des Natriumchlorid-Gitters, allerdings mit etwas verschiedenen „Rhomboederwinkeln“ beschreiben, so daß die Analogie zu den Hydrogensulfiden zumindest ebenso weit geht wie zu den Amidien. Bisher konnten zwischen 20 und 100 °C von beiden Verbindungen keine Hochtemperatur-Modifikationen festgestellt werden.

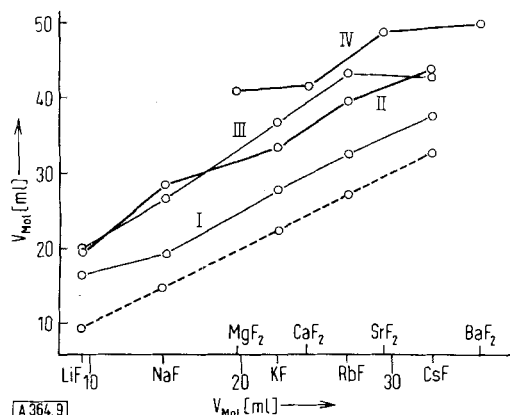
Bei den *Erdalkalimetallamiden* konnten bisher nur die Strukturen des Calcium- und Strontiumamids [11] bestimmt werden. Die beiden Stoffe sind isotyp und kristallisieren tetragonal, dem Anatase gleich.

Das Achsenverhältnis ist beim Calciumamid 2,000:1, beim Strontiumamid weicht es nur ganz wenig davon ab. So ergibt sich eine ideale Lage der Amid-Ionen mit einem Parameter $z = 0,25$. Die Struktur (vgl. Abb. 8) kann als aus zwei kubisch-flächenzentrierten Elementarkörpern bestehend, besetzt mit NH₂⁻-Ionen, aufgefaßt werden. Die Hälfte der Oktaederlücken ist durch Calcium- bzw. Strontium-Ionen besetzt; die Koordinationszahl ist also 6. Wenn auch die zweite Hälfte der durch Kreuze gekennzeichneten Lücken aufgefüllt wäre, worüber bei dem thermischen Abbau dieser Verbindungen in Abschnitt VII zu sprechen sein wird, bekäme man das Natriumchlorid-Gitter.

V. Molekularvolumina

Die Vergleiche zwischen Amiden und Hydroxyden lassen sich noch weiter führen. Es ist sinnvoll, nach Kenntnis der Strukturen die Dichten und somit die Molvolumina [4, 11] zu diskutieren und Schlüsse auf unbekannte Strukturen zu ziehen.

In Abbildung 9 sind die Molvolumina im Sinne der Biltz'schen Volum-Chemie [43] gegen die Molvolumina der Alkalimetallfluoride aufgetragen. Der sozusagen



[A 364.9]

Abb. 9. Molvolumina der Hydroxyde (I), Amide (II) und Chloride (III) der Alkalimetalle und der Amide der Erdalkalimetalle (IV), aufgetragen gegen die Molvolumina der entsprechenden Fluoride (gestrichelte Kurve: Alkalifluoride gegen Alkalifluoride).

normierte Anstieg (gestrichelte Gerade) ist der Anstieg der Molvolumina der Alkalimetallfluoride, die bekanntlich alle den gleichen Gittertyp zeigen. Die entsprechende Kurve III für die Alkalimetallchloride verläuft linear und etwas steiler, solange diese im Natriumchlorid-Gitter kristallisieren. Das Caesiumchlorid würde mit der Koordinationszahl 6 bereits sehr weiträumig sein; mit der tatsächlichen Koordinationszahl 8 liegt sein Molvolumen tiefer. Mit dem Koordinationswechsel ist also ein Knick in der Molvolumen-Kurve verbunden.

Wenn man die Molvolumina der Amide betrachtet (Kurve II), stellt man zwei Knickpunkte fest. Die ersten beiden Amide, LiNH_2 und NaNH_2 , kristallisieren mit der Koordinationszahl 4. Das Kaliumamid wäre mit der Koordinationszahl 4 schon zu weiträumig und damit nicht mehr existenzfähig. So kommt es zu der auch experimentell gefundenen Koordinationszahl 6 beim Kalium- und Rubidiumamid. Aus dem gleichen Grund tritt Caesiumamid mit der Koordinationszahl 8 auf.

Bei den Hydroxyden (Kurve I) hat die Lithium-Verbindung die Koordinationszahl 5 (ohne Berücksichtigung der verschiedenen weiten Abstände), Kalium- und Rubidiumhydroxyd die Koordinationszahl 6. Man beobachtet also mit dem Koordinationswechsel ein tieferliegendes Molvolumen des Natriumhydroxyds, jedoch keinen weiteren Koordinationswechsel. Über die Struktur des Caesiumhydroxyds weiß man noch nicht Bescheid.

Für die Erdalkalimetallamide sind ähnliche Betrachtungen möglich. Auf der Abszisse der Abbildung 9 sind

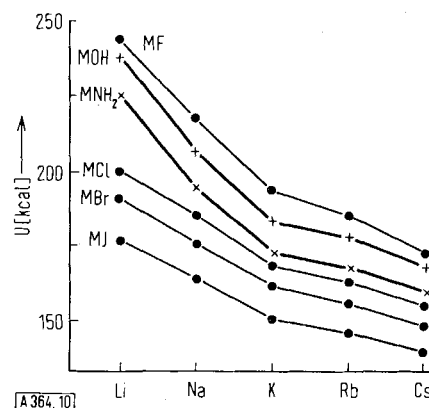
[43] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.

jetzt die Molvolumina der Erdalkalimetallfluoride aufgetragen. Das Molvolumen des Magnesiumfluorids muß, da dieses im Rutil-Gitter mit $\text{KZ} = 4$ kristallisiert, für die Koordinationszahl 6 korrigiert werden. Der Abbildung 9 kann man entnehmen, daß das Magnesiumamid [14] mit der Koordinationszahl 4 kristallisieren wird; es ist allerdings bisher noch nicht gelungen, die äußerst linienreichen Röntgendiagramme aufzuklären. Vom Calcium- und Strontiumamid [11] ist die Koordinationszahl 6 erwiesen. Bariumamid kristallisiert sehr wahrscheinlich in zwei Modifikationen [44], die wahrscheinlich beide einen komplizierten Bau besitzen und nach dem Verlauf der Molvolumina die Koordinationszahl 8 haben müßten. Man hätte Calciumfluorid-Struktur erwarten können; in Analogie zum Anatas-Gitter des Calcium- und Strontiumamids ist für Bariumamid eine Zirkondioxyd-Struktur denkbar.

VI. Bildungsenthalpien, Gitterenergien und Schmelzpunkte

Durch kalorimetrische Bestimmung der Lösungswärme wurden die *Bildungsenthalpien* [5] der Alkalimetallamide bestimmt. Diese Bildungsenthalpien sind wesentlich niedriger als für die Hydroxyde, nehmen aber in beiden Verbindungsreihen bei Variation des Kations den gleichen Verlauf, der jedoch von dem der Halogenide stark abweicht.

Die Bildungsenthalpien stehen in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit Konstitutionsfragen. Man kann aus ihnen aber unter Verwendung des Born-Haberschen Kreisprozesses die *Gitterenergien* ausrechnen. Unbekannt ist außer der Gitterenergie die Protonenaffinität des NH_2 -Ions. Diese Schwierigkeit kann folgendermaßen umgangen werden: Aus den experimentellen Daten kann man Relativwerte der Gitterenergien exakt berechnen. Zu Absolutwerten kann man kommen, indem die Gitterenergie des Kaliumchlorids (167 kcal/Mol) der Gitterenergie der Hochtemperatur-Modifikation des ebenfalls im NaCl-Gitter kristallisierenden Kaliumamids gleichgesetzt wird. Die Gitterenergie des Kaliumchlorids muß dazu auf die Größe des in der Hochtemperatur - Modifikation kugelsymmetrischen



[A 364.10]

Abb. 10. Gitterenergien U der Alkalimetallamide, -hydroxyde und -halogenide.

[44] A. Lämmke, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1963.

NH_2^- -Ions ($r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$; $r_{\text{NH}_2^-} = 1,73 \text{ \AA}$), auf 172 kcal/Mol, umgerechnet werden [44a]. Die Absolutwerte der so bestimmten Gitterenergien sind in Abbildung 10 dargestellt. Ihr Gang stimmt mit dem der Alkalimetallhydroxyde praktisch überein, weicht jedoch wesentlich von dem der Halogenide ab.

Die Gitterenergien, die bei gegebenem Anion von der Größe der Kationen abhängen, müßten von der Cesium- zur Lithium-Verbindung ansteigen, wie die Kurve der Fluoride zeigt; allerdings im letzten Schritt, von der Natrium- zur Lithium-Verbindung, etwas steiler. Die Werte für die Lithiumhalogenide liegen aber zu niedrig. Dies ist nach *Pauling* [45, 46] und *van Arkel* [47] darauf zurückzuführen, daß in den Lithiumhalogeniden der Abstand zwischen Lithium- und Halogen-Ionen im Gitter größer ist als nach den Ionenradien berechnet. Die Kationen und Anionen können sich im Gitter nicht mehr berühren, sondern es kommt zu einem Anionen-Anionen-Kontakt, der, weil zusätzlich abstoßende Kräfte auftreten, die Gitterenergie erniedrigt. Der Effekt ist bei Lithiumfluorid klein und nimmt mit der Größe des Anions in der Reihe LiCl , LiBr und LiI zu und macht sich auch schon bei NaBr und NaJ bemerkbar.

Der die Gitterenergie erniedrigende Einfluß tritt beim Lithiumhydroxyd und Lithiumamid nicht auf. Diese Verbindungen kristallisieren mit der Koordinationszahl 4; die niedere Koordinationszahl bringt es mit sich, daß der anomale, die Gitterenergie erniedrigende Einfluß des Anionen-Anionen-Kontaktes wegfällt. Die Gitterenergien müssen demnach vergleichsweise größer sein.

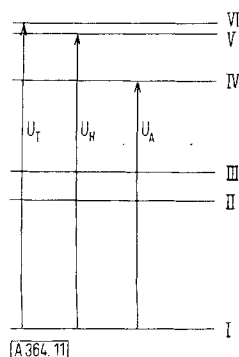


Abb. 11. Energieschema für Verbindungen mit und ohne Dipol-Anion. U_T , U_H , U_A : Gitterenergien.

I: gasförmige Ionen; II: ungeordnete Schmelze; III: geordnete Schmelze; IV: Anion-Anion-Kontakt; V: Hochtemperatur-Modifikation; VI: Tieftemperatur-Modifikation.

Das schematische Energiediagramm (Abb. 11) veranschaulicht diese und die noch zu besprechenden Energieverhältnisse: Das Niveau I entspricht den isolierten gasförmigen Ionen, VI der stabilsten Modifikation, z. B. mit orientierten Dipolen. Der Übergang von I nach VI entspricht der Gitterenergie dieser Tieftemperatur-Modifikation: $\Delta U_{\text{I,VI}} = U_T$. Die Gitterenergie einer Hochtemperatur-Modifikation $\Delta U_{\text{I,V}} = U_H$ ist kleiner,

und noch mehr gilt dies von der Gitterenergie $\Delta U_{\text{I,IV}} = U_A$ eines Kristalls mit Anionen-Anionen-Kontakt.

Zur Diskussion der *Schmelzpunkte* [4] der Alkalimetallamide: Die Schmelzpunkte [$^{\circ}\text{K}$] innerhalb einer Verbindungsklasse können in erster Näherung der Schmelzenthalpie proportional gesetzt werden (Th. W. Richards-Regel). Nach Abbildung 12 liegen die Schmelzpunkte der Hydroxyde und Amide wesentlich tiefer als

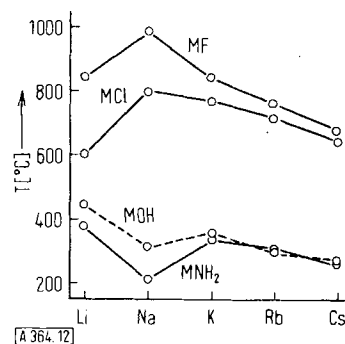


Abb. 12. Schmelzpunkte der Alkalimetallamide, -hydroxyde, -chloride und -fluoride. (M = Metall).

die der Halogenide. Die Unterschiede können folgendermaßen erklärt werden: Das OH^- - und das NH_2^- -Ion sind Dipol-Ionen. Im festen Zustand ist die Gitterenergie gegenüber einem Kristall mit dipol-freien Ionen nur wenig erhöht, weil sich die Dipolkräfte der Anionen nicht voll auswirken können; die Dipole ordnen sich im Kristallfeld dem Koordinationspolyeder entsprechend an (Niveau VI). In der Schmelze ist die Zuordnung von je einem Kation zu je einem Dipol-Anion jedoch stärker begünstigt (Niveau III). Dadurch werden die Schmelzenthalpien der Amide und Hydroxyde auf $\Delta U_{\text{VI,III}}$ erniedrigt und damit auch deren Schmelzpunkte, während die Schmelzenthalpie für eine nicht geordnete, dipolfreie Schmelze ($\Delta U_{\text{VI,II}}$) größer ist.

Der Verlauf der Schmelzpunkte der Lithium- bis Cesium-Verbindungen ist bei den Amiden und Hydroxyden anders als bei den Halogeniden. Besonders auffallend sind die verhältnismäßig hohen Schmelzpunkte von Lithiumamid und Lithiumhydroxyd. Hier ist nun zu berücksichtigen, daß der Anstieg des Schmelzpunktes beim Übergang zum kleineren Kation von der Gittertheorie gefordert wird. Hingegen ist das Absinken des Schmelzpunktes der Lithiumhalogenide in den Alkalimetallhalogenid-Reihen anomal. Zur Erklärung sei an das über Gitterenergien Gesagte erinnert: Bei den Lithiumhalogeniden mit der Koordinationszahl 6 treten wegen des Anionen-Anionen-Kontaktes abstoßende Kräfte auf, die Gitterenergie ist erniedrigt (Niveau IV), und damit sind auch Schmelzenthalpie $\Delta U_{\text{IV,II}}$ und Schmelzpunkt erniedrigt. Beim Lithiumamid und Lithiumhydroxyd ist jedoch wegen der Koordinationszahl 4 kein Anionen-Anionen-Kontakt vorhanden; die Gitterenergie ist groß (Niveau VI), die Schmelzenergie ($\Delta U_{\text{VI,III}}$) und auch der Schmelzpunkt liegen daher hoch.

Unter Berücksichtigung der strukturellen und der kalorimetrischen Befunde ist somit der zunächst etwas unübersichtliche Verlauf der Schmelzpunkte der Alkali-

[44a] A. Lämmke, Universität Kiel, unveröffentlicht.

[45] L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 49, 765, 781 (1927).

[46] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 479.

[47] A. E. van Arkel, Z. physik. Chem. 50, 648 (1928).

metallamide erklärbar. Für das Absinken des Schmelzpunktes von Kalium- zum Natriumamid kann man allerdings keine sichere Erklärung geben. Es war nahelegend, nach einer Hochtemperatur-Modifikation mit der Koordinationszahl 6 zu suchen; es wurde aber keine gefunden.

VII. Thermische Zersetzung zu Imiden

Die Alkalimetalle Natrium bis Caesium bilden keine Imide; hingegen leicht Lithium und die Erdalkalimetalle durch thermische Zersetzung ihrer Amide. Diese Untersuchungen sind allerdings vielfach durch langsame Druckeinstellung sehr behindert. Um die kristallchemischen Veränderungen beim Übergang vom Amid zum Imid zu klären, wurden die Abbauprodukte zusätzlich röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Strukturen der Amide und Imide ausgeprägt verwandt sind, und daß beim Abbau *Mischkristallphasen* auftreten, die sich durch das Nebeneinander von NH_2^- - und NH^- -Ionen auszeichnen.

Lithiumamid wird bei 300 bis 400 °C zum Lithiumimid [48, 49] abgebaut. Zunächst wird ohne Bildung einer neuen Phase Ammoniak abgegeben. Dieser Mischkristall mit der Struktur des Amids ist bis zur Abspaltung von etwa 25 % NH_3 existent. Bei weiterem Ammoniakentzug tritt als neue Phase das Lithiumimid auf.

von NH_2^- und zum größten Teil von NH^- -Ionen besetzt. Im Kationengitter ist eine der zusätzlichen Ladung der NH_2^- -Ionen äquivalente Zahl von Lithium-Ionen in die noch freien Tetraederlücken des kubisch-flächenzentrierten Anionengitters eingetreten [14].

Beim Abbau des Calciumamids zum Calciumimid [11] kann man grundsätzlich das Gleiche beobachten (vgl. Tab. 2, B). Es sind aber jetzt die Kationen nicht in den Tetraederlücken, sondern in den Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Anionengitters und der Mischkristall leitet sich nicht vom Amid, sondern vom Imid ab. Der Übergang des Mischkristalls in das Imid erfolgt bei den Erdalkali-Verbindungen ohne Auftreten einer neuen Phase, und zwar unter Volumenvergrößerung. Offensichtlich wirkt sich die Auffüllung der Lücken stärker aus als der Ersatz der Amid-Ionen durch die kleineren Imid-Ionen.

Das System, Magnesiumamid/-imid [14] verhält sich kristallchemisch anders. Zwar bildet sich beim thermischen Abbau des Amids ebenfalls ein Amid/Imid-Mischkristall, es treten aber andere Strukturen auf.

Es hatte sich gezeigt, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Amide und Hydroxyde viele Parallelen haben. Ähnliches sollte sich auch bei Gegenüberstellung der *Oxyde* und *Imide*, die im Ammonosystem den Oxyden entsprechen, abzeichnen.

Mit Ammoniak reagieren die Imide bei höherer Temperatur unter Bildung der Amide. Die Amide sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit wenig beständig; noch reak-

Tabelle 2. Phasen, die beim thermischen Abbau von LiNH_2 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{LiMg}(\text{NH}_2)_3$ auftreten.

Verbindung	Kationen in	Anionen	Struktur [*]
A. Lithiumamid-Abbau			
LiNH ₂	2 × { Li ₄	Tetraederlücken □ ₄	(NH ₂) ₄ LiNH ₂
LiNH ₂ /Li ₂ NH-Mischkristall	2 × { Li ₄	Li ₁ □ ₃	(NH ₂) ₃ (NH) ₁ $\overline{\text{LiNH}_2}$
Li ₂ NH	Li ₄	Li ₄	(NH) ₄ CaF ₂
B. Calciumamid-Abbau			
Ca(NH ₂) ₂	2 × { Ca ₂	Oktaederlücken □ ₂	(NH ₂) ₄ Anatas (TiO ₂)
Ca(NH ₂) ₂ /CaNH-Mischkristall	Ca _{3,5}	□ _{0,5}	(NH ₂) (NH) ₃ NaCl
CaNH	Ca ₄		(NH) ₄ NaCl
C. Lithium-magnesiumamid-Abbau			
LiMg(NH ₂) ₃	Li _{4/3}	Tetraederlücken Mg _{4/3} □ _{4/3} □ ₄	(NH ₂) ₄ Mg(NH ₂) ₂
Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃	2 × { Li _{8/3}	Mg _{4/3} □ _{8/3}	(NH) ₄ LiNH ₂
LiMgN	Li ₄	Mg ₄	N ₄ CaF ₂

[*] $\overline{\text{LiNH}_2}$, $\overline{\text{NaCl}}$ bedeuten deformierte Gitter mit Phasenbreite; CaF_2 bedeutet das Antifluorit-Gitter.

\square bedeutet unbesetzte Tetraeder- oder Oktaederlücken des Anionengitters.

Tabelle 2 soll schematisch die Verteilung der Ionen auf die Gitterplätze wiedergeben. Die aus zwei deformierten Zinkblende-Elementarzellen bestehende LiNH_2 -Elementarzelle enthält 2×4 Anionen und 2×4 Lithium-Ionen in Tetraederlücken; weitere Tetraederlücken sind nicht besetzt. Im Mischkristall, der sich vom Lithiumamid ableitet, ist das Anionengitter zum Teil

tionsfähiger sind die Imide, die mit Wasser explosionsartig reagieren. Die Nitride des Lithiums und der Erdalkalimetalle sind, verglichen mit den Imiden, wenig empfindlich.

Ein sehr auffälliger Unterschied zwischen Oxyden und Imiden liegt in der Farbe. Während die Oxyde der Erdalkalimetalle weiß sind, ist das Magnesiumimid schwach gelblich. Die Gelbfärbung der Imide wird in der Reihe Ca, Sr, Ba immer kräftiger: Bariumimid ist tief ockerfarben.

[48] O. Ruff u. F. Georges, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 504 (1911).

[49] R. Juza u. K. Opp, Z. anorg. allg. Chem. 266, 325 (1951).

Sowohl die Imide als die Oxyde besitzen durchweg einen sehr einfachen Kristallbau. Lithiumimid [49] kristallisiert kubisch im Antiflußspat-Gitter, dem Lithiumoxyd isotyp. Calcium-, Strontium- und Bariumimid [13] kristallisieren wie die Oxyde im Natriumchlorid-Gitter.

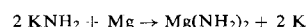
Das NH_2^- -Ion ist isoelektronisch mit dem O^{2-} -Ion, muß aber wie das Amid-Ion als Dipol-Ion betrachtet werden. Neutronenbeugungsversuche am Calciumimid [50] zeigten, daß die Protonen im Kristall wahrscheinlich frei um den Stickstoff rotieren. Es ist möglich, daß im Magnesiumimid, das in einer komplizierten Struktur kristallisiert [14], eine Fixierung des NH_2^- -Dipols eingetreten ist.

Die Bildungsenthalpien und Gitterenergien der Imide des Ca, Sr und Ba sind berechnet worden [51]. Da die Verbindungen isotyp sind, haben die Oxyde mit dem verhältnismäßig kleinen O^{2-} -Ion die höchste Gitterenergie, eine kleinere die Imide und die kleinste die Sulfide.

VIII. Ternäre Amide und Imide

Außer den binären Amiden und Imiden der Alkali- und Erdalkalimetalle sind seit langem ternäre Amide bekannt.

Die Erdalkalimetalle reagieren zum Teil recht langsam mit flüssigem Ammoniak zum entsprechenden Amid; wenn man aber die Lösung eines Alkalimetalls, z. B. KNH_2 , zugibt, geht die Umsetzung



rasch vor sich. Das im Ammoniak gelöste Alkalimetall läßt sich leicht nachweisen; seine quantitative Abtrennung ist jedoch kaum möglich; es reagiert weiter unter Amid-Bildung. Nur selten entstehen als Endprodukt zwei getrennt vorliegende Amide, meistens bilden sich ternäre Verbindungen, Amidometallate, von denen einige angeführt seien: $\text{BeNK} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Mg}(\text{NHK})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CaNK} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{SrNK} \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{BaNK} \cdot 2\text{NH}_3$. Derartige doppelte Umsetzungen waren Gegenstand zahlreicher älterer Arbeiten [52–54].

Früher wurden diese ternären Verbindungen als Ammoniakate ternärer Nitride oder Imide formuliert, z. B. $\text{BeNK} \cdot 2\text{NH}_3$; wahrscheinlich ist, daß hier ternäre Amide vorliegen. Zunächst bleibt noch offen, ob solche Verbindungen als „Doppelamide“ [z. B. $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$] oder

als komplexe Verbindungen (z. B. $\text{K}[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]$, Kalium-triamido-beryllat) zu formulieren sind.

In einem Fall ist es gelungen, den Aufbau einer ternären Verbindung zu klären: Bei der Darstellung des *ternären Nitrids* LiMgN [55] war aufgefallen, daß LiMgN Ammoniak aufnehmen kann. Es galt zu klären, ob dabei ein Ammoniakat des ternären Nitrids, ein ternäres Amid oder ein ternäres Imid gebildet würde. Sowohl bei der gemeinsamen Umsetzung von Lithium und Magnesium in flüssigem Ammoniak als auch bei der Reaktion des LiMgN oder eines stöchiometrischen $\text{Li}_3\text{N}/\text{Mg}_3\text{N}_2$ -Gemenges bei höherer Temperatur (350°C) und erhöhtem Ammoniak-Druck (10 atm) ergab sich ein *Lithium-Magnesiumamid* [14], das nach der alten Formulierung als $\text{LiMgN} \cdot 2\text{NH}_3$ geschrieben werden müßte. Das Röntgendiagramm stimmt, von geringen Intensitätsunterschieden abgesehen, mit dem des $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ überein. Versuche mit variiertem Li:Mg-Verhältnis machen es wahrscheinlich, daß das $\text{LiMg}(\text{NH}_2)_3$ das Endglied einer vom $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ausgehenden Mischkristallreihe ist. Die Vertretbarkeit von Lithium und Magnesium steht mit der Ähnlichkeit der Ionenradien in Zusammenhang. Da dem Magnesiumamid, dessen komplizierte Struktur noch unbekannt ist, nach den volumchemischen Betrachtungen die Koordinationszahl 4 zukommt, wird in Tabelle 2, Schema C eine Besetzung der Tetraederlücken angegeben, über die man allerdings im einzelnen noch nichts weiß.

Lithium-magnesiumamid läßt sich isotherm abbauen, die Druckeinstellungen erfolgen reversibel. Als Endprodukt der thermischen Zersetzung erhält man eine neue Phase der Zusammensetzung $\text{LiMgN} \cdot 0,5 \text{NH}_3$. Es handelt sich um ein *Lithium-Magnesiumimid* [56] der Formel $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$; es ist dem Lithiumamid isotyp. Wenn die Zusammensetzung vom Kationenverhältnis 1:1 abweicht, treten zusätzlich zu den Röntgenreflexen des ternären Imids entweder die des MgNH oder die des Li_2NH auf. Dieses ternäre Imid hat demnach nur geringe Phasenbreite.

Die in Abschnitt VII und VIII besprochenen Stoffe zeigen, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, eine erstaunliche gegenseitige *Vertretbarkeit* der Ionen. Beim Lithiumamid- und Calciumamid-Abbau findet man NH_2^- - und NH^- -Ionen nebeneinander auf den Anionenplätzen, auf den Kationenplätzen eine Sorte Metall-Ionen oder Leerstellen. Bei den ternären Verbindungen sind die Anionenplätze mit einer Anionenart besetzt, auf den Kationenplätzen sind jedoch zwei verschiedene Metall-Ionen und Leerstellen. Die Besetzung der Gitterplätze erfolgt teils geordnet, teils statistisch.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Eingegangen am 7. Oktober 1963 [A 364]

[50] M. J. Kay u. A. F. Andresen, Acta crystallogr. 13, 1087 (1960).

[51] A. P. Altshuller, J. chem. Physics 23, 1561 (1955).

[52] E. C. Franklin, z. B. in J. Amer. chem. Soc. 48, 2848 (1926).

[53] F. W. Bergstrom, z. B. in J. Amer. chem. Soc. 50, 652 (1928).

[54] F. W. Bergstrom u. W. C. Fernelius, Chem. Reviews 12, 43 (1933); 20, 413 (1937); R. Levine u. W. C. Fernelius, ibid. 54, 449 (1954).

[55] R. Juza u. F. Hund, Z. anorg. allg. Chem. 257, 1 (1948).

[56] R. Juza u. E. Eberius, Naturwissenschaften 49, 104 (1962).