

## 285. A. Hantzsch:

## Die Konstitution des Stickstoffwasserstoffs und der Azide.

(Eingegangen am 19. August 1933.)

Von allen einfach zusammengesetzten Verbindungen sind keine so verschiedenartig formuliert worden, wie die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Derivate. Bekanntlich ist ihnen von ihrem Entdecker Th. Curtius<sup>1)</sup> die Ringformel (I), dagegen etwa 20 Jahre später von J. Thiele<sup>2)</sup> die offene Formel II erteilt worden. Allein erst nach weiteren vierzehn Jahren ist die



Frage nach der Richtigkeit dieser Formeln und damit auch die nach ihrer Konstitution kritisch behandelt, allein bis jetzt auch noch nicht eindeutig gelöst worden, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

S. B. Henderiks und L. Pauling<sup>3)</sup> haben aus röntgenographischen Untersuchungen geschlossen, daß in den Alkaliaziden die drei Stickstoffatome linear angeordnet seien, wogegen letztere nach Bertho<sup>4)</sup> Ringstruktur besitzen, aber auch in der linearen Form, also wie Tautomere reagieren sollen, während nach N. V. Sidgwick<sup>5)</sup> die Ringformeln den offenen Formeln vorzuziehen seien. Auch H. Lindemann und H. Thiele<sup>6)</sup> haben fast gleichzeitig durch Untersuchung des Parachors den Azidestern die Ringformeln erteilt und diese auch für die Säure und ihre Derivate, wie Azidoessigsäure, Azido-aceton u. a., angenommen. Endlich sind nach L. E. Suttons<sup>7)</sup> Untersuchungen über Dipolmomente die *p*-substituierten Phenylazide von ringförmiger Struktur, dagegen Kaliumazid offenkettig gebaut, was durch Elektronen-Formeln verdeutlicht wird. Nach Ernst Bergmann und W. Schütz<sup>8)</sup> seien die Azide  $\text{ArN}_3$  wahrscheinlich Derivate der linearen Gruppe  $-\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ . Endlich haben N. V. Sidgwick, L. E. Sutton und W. Thomas<sup>9)</sup> durch sehr gründliche Dipolmessungen und kritische Vergleiche die Richtigkeit der Ringformel gestützt. Eine Sonderstellung nimmt das von Darzens<sup>10)</sup> dargestellte „Cyanazid“ ein, da es von Ch. V. Hart<sup>11)</sup> als dimolar erwiesen worden ist. Endlich wird in einer kürzlich erschienenen Arbeit von F. C. Sutton<sup>12)</sup> für das Cyanurtriazid,  $(\text{CN})_3(\text{N}_3)_3$ , aus röntgenographischen und anderen Daten ein Molekülgitter abgeleitet, in dem die Azidogruppe eine kurze Kette von drei Stickstoffatomen parallel zur C-Achse bilden soll.

<sup>1)</sup> B. **23**, 3023 [1890].<sup>2)</sup> B. **44**, 2522 [1911].<sup>3)</sup> Amer. chem. Journ. **47**, 2904 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. (B) **6**, 326 [1930]; s. a. P. Günther u. P. Rosband, Ztschr. physikal. Chem. (B) **8**, 329 [1932], **15**, 58 [1932].<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 89 [1928].<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **1929**, 1108.<sup>6)</sup> B. **61**, 1529 [1928], **63**, 715, 1246 [1930].<sup>7)</sup> Nature **28**, 872 [1931]; C. **1932**, I 796.<sup>8)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **19**, 389 [1932].<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 406.<sup>10)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1132 [1912].<sup>11)</sup> Amer. chem. Journ. **50**, 1922 [1928].<sup>12)</sup> Philos. Mag. Science [7] **15**, 1001; C. **1933**, II 987.

Wegen dieser zahlreichen und einander teilweise widersprechenden Ansichten über die Konstitution der Verbindungen von der Formel  $N_3R$  ist dieses Problem durch Bestimmung und Auswertung der Absorptionsspektren von Vertretern aller Gruppen von Aziden behandelt und gelöst worden.

Von der freien Stickstoffwasserstoffsäure,  $N_3H$ , ist jedoch vorher noch anzuführen, daß sie im Unterschied von  $ClH$ ,  $BrH$  und  $JH$ , aber gleich  $HF$  im homogenen Zustande dimolar assoziiert sein muß, da ihr Siedepunkt von  $37^0$  erheblich höher liegt, als der des bei  $20^0$  siedenden Methylazids. Ihre Assoziation ist aber viel lockerer, als die des Fluorwasserstoffs, da ihr Dampf nach L. M. Dennis und H. Isham<sup>13)</sup> schon wenig über ihrem Siedepunkt monomolar ist. Daß sie aber wie  $ClH$ ,  $BrH$  und  $JH$  im wasserfreien Zustand trotz ihres dimolaren Zustandes kein Elektrolyt ist, wurde bereits von A. W. Browne<sup>14)</sup> festgestellt.

Ferner noch kurz einiges über die Darstellung dieser meist sehr empfindlichen und explosiven Stoffe: Die Säure, wie üblich durch Destillation ihrer Alkalisalze mit verd. Schwefelsäure erhalten, wurde nach ihrer Gehaltsbestimmung in wäßriger Lösung optisch untersucht, und zwar, da sie zufolge ihrer Dissoziationskonstanten  $K_{25} = 0.00192$  fast ebenso schwach wie Essigsäure ist<sup>15)</sup>, zur völligen Zurückdrängung ihres geringen dissoziierten Anteils erst nach Zusatz von etwas Schwefelsäure.

Methylazid vom Sdp.  $20^0$ , aus Natriumazid und Dimethylsulfat dargestellt und über Natronkalk und Chlorcalcium getrocknet, wurde, um allfällige Explosion durch Überhitzung zu vermeiden, in siedendem Äther verdampft und in das zur Lichtabsorption dienende innere Rohr des von K. Schaefer konstruierten Apparates geleitet, während das äußere Rohr sich im Äther-Dampf befand. Die Konzentration des Methylazid-Dampfes in dem inneren Rohr wurde unter Berücksichtigung des Barometer-Standes berechnet.

Äthylazid, nach Vorschrift dargestellt und gereinigt, brauchte deshalb nur in ätherischer Lösung untersucht zu werden, deren Konzentration analytisch ermittelt worden war.

Dicyandiazid,  $C_2N_8$  (sogen. Cyanazid), wurde in Anlehnung an die etwas verbesserte Vorschrift seines Entdeckers (l. c.) gewonnen: 0.53 g nach W. Steinkopf dargestelltes Bromcyan<sup>16)</sup> wurde in eine gut gekühlte wäßrige Lösung von 3.25 g reinem Natriumazid in 15 g Wasser eingetragen. Nachdem sich das Bromcyan durch anhaltendes Schütteln gelöst hatte, erstarrte die Lösung nach einigen Stunden durch das ausgeschiedene Azid. Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Lösung über Natronkalk und Natriumsulfat getrocknet. Von letzterer wurden kleine Mengen auf vorher gewogene Uhrgläser abpipettiert, und nachdem der Äther im Exsiccator entfernt war, ohne Berührung, da es dadurch bisweilen explodierte, sehr vorsichtig abgewogen und dann zur optischen Analyse sofort in Wasser und in Äther gelöst. Die Lichtabsorption dieser Lösungen wurde auch durch einige Abänderung dieses Verfahrens nicht merklich anders gefunden.

<sup>13)</sup> B. **40**, 458 [1907].      <sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 435 [1919].

<sup>15)</sup> A. Hantzsch, B. **32**, 3073 [1899].

<sup>16)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 347 [1925].

Das zum Vergleich von Azidsalzen mit anderen Haloidsalzen und speziell mit Jodiden in indifferenten Medien wie Chloroform erforderliche Tetrapropylammonium-Azid,  $N_3[(C_3H_7)_4N]$ , wurde durch Schütteln von Silberazid mit etwas weniger als der berechneten Menge von Tetrapropylammonium-Jodid in alkohol. Lösung bis zum Verschwinden der Jodreaktion erhalten; aus dem Filtrat schied es sich beim vorsichtigen Abdestillieren des Alkohols in schönen, etwas hygroskopischen Krystallen ab und war zufolge der Jodbestimmung 99-proz., also fast absolut rein. Beide Salze sind in Chloroform genügend löslich, um darin optisch untersucht und verglichen werden zu können.

Die Lichtabsorption der Säure, ihrer Salze und Ester.

Alkali-azide: Wie das Azid-Radikal von Birckenbach und Kellermann<sup>17)</sup> mit Recht als ein „Pseudohalogen“ bezeichnet worden ist, so sind auch die Alkali-azide den Alkali-jodiden in wäßriger Lösung optisch so ähnlich, daß die Ionen  $N_3'$  und  $J'$  fast isospektisch sind, wie Figur 1 veranschaulicht. Auch die Lösungen von Tetrapropylammonium-Jodid,  $N(C_3H_7)_4 \cdot J$ , und von Tetrapropylammonium-Azid,  $[N(C_3H_7)_4] \cdot N_3$ , in Chloroform sind einander ebenso ähnlich; nur absorbieren beide darin deshalb sehr viel stärker, weil

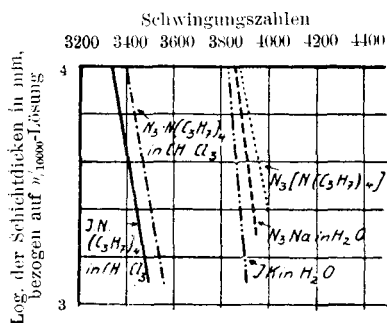


Fig. 1.

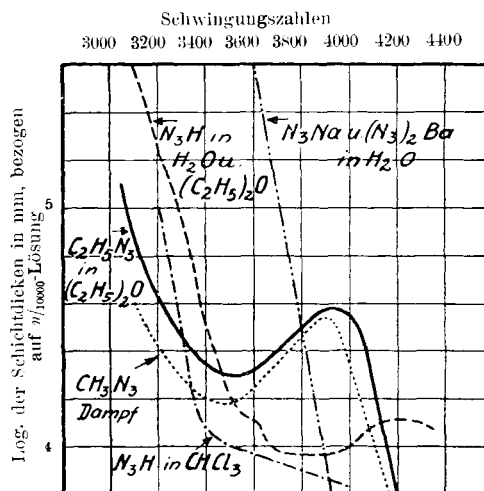


Fig. 2.

das Jodid nach meiner Molekulargewichts-Bestimmung<sup>18)</sup> pentamolekular assoziiert ist und daher dasselbe auch für das Azid gelten muß. Von der Darstellung dieser Kurven darf daher abgesehen werden.

Die Ester  $N_3 \cdot C_{10}H_{21} + 1$  sind dagegen von den Salzen optisch völlig verschieden; denn sie absorbieren sehr stark selektiv, wie Figur 2 zeigt.

Die Säure  $N_3H$  wurde im homogenen, flüssigen und gasförmigen Zustand wegen ihrer außerordentlichen Explosibilität optisch nicht untersucht. Da indessen  $BrH$  und  $JH$  fast ebenso absorbieren, wie  $CH_3Br$  und  $CH_3J$  im Gaszustand, so dürfte wohl auch für die Wasserstoff-Verbindung des

<sup>17)</sup> B. 58, 786 [1925].

<sup>18)</sup> B. 44, 1776 [1911].

„Pseudohalogenen“  $N_3H$  dasselbe gelten. Auch absorbiert die Säure in allen Lösungsmitteln wie die Ester selektiv, wie Figur 3 zeigt, und nur deshalb

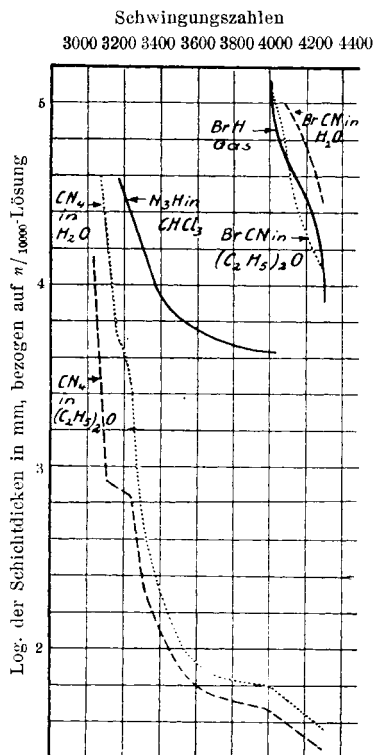


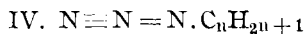
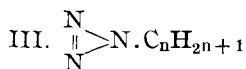
Fig. 3.

etwas schwächer, weil bekanntlich auch sonst durch Ersatz der Alkyle durch Wasserstoff die Absorption etwas geschwächt wird, was am deutlichsten an Lösungen der Salpetersäure und ihren Estern nachgewiesen worden ist. Stickstoffwasserstoff in Chloroform, durch Ausschütteln einer angesäuerten wäßrigen Lösung von reinem Natriumazid erhalten und nach dem Trocknen titrimetrisch analysiert, ließ sich allerdings optisch nicht ganz exakt untersuchen, weil Chloroform im Ultraviolett bereits langsam zersetzt wird und selbst darin etwas absorbiert. Daher ist diese Kurve nicht ganz genau und weicht von den übrigen merklich ab. Daß die Lösungen des Stickstoffwasserstoffs in ätherischer und in schwach angesäuertem wäßriger Lösung etwas schwächer selektiv absorbieren, rührt natürlich davon her, daß sie das Hydrat  $N_3H \dots (OH_2)_n$  bzw. das Ätherat  $N_3H \dots O(C_2H_5)_x$  enthalten. Sie sind aber optisch nicht merklich voneinander verschieden. Übrigens ist auch die fast gleich schwache Essigsäure in Alkohol, Äther und angesäuertem Wasser mit den Lösungen ihrer Ester praktisch identisch<sup>19)</sup>.

Aus diesen Tatsachen ist nunmehr abzuleiten die Konstitution der Ester und Salze, sowie des Stickstoffwasserstoffs.

Von den Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure gibt es, wie von allen Säuren, zwei Klassen von verschiedener Absorption und von verschiedener Konstitution: 1) die Ester  $N_3 \cdot C_nH_{2n+1}$ : Nicht-Elektrolyte von diskontinuierlicher oder selektiver Absorption; 2) die echten (Alkali- und Ammonium)-Salze  $N_3Me$ : Elektrolyte von kontinuierlicher oder allgemeiner Absorption.

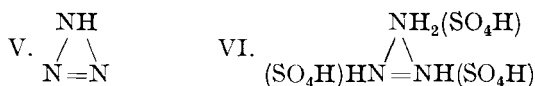
In den Alkylaziden sind die Alkyle wie in allen Estern an ein einziges Atom, hier also an ein einziges Stickstoffatom, gebunden; sie entsprechen also den üblichen Strukturformeln. Da aber für die Säure zwei Strukturformeln möglich sind, die Ringformel von Th. Curtius und die offene Formel von J. Thiele, so sind auch für deren Ester die beiden Strukturformeln III und IV möglich:



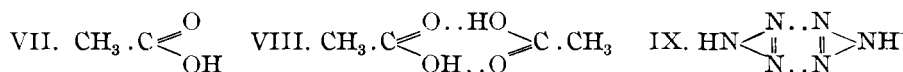
<sup>19)</sup> A. Hantzsch, B. 50, 1435 [1917].

Die „organischen“ Azide der Benzolreihe  $N_3Ar$  entsprechen nach Sidgwick's neuesten Untersuchungen<sup>20)</sup> dem Formel-Typus III. Die Formel IV mit einem fünfwertigen Stickstoffatom ist auch deshalb ganz unwahrscheinlich, weil bekanntlich den Isonitrilen nicht die analoge Formel  $C \equiv N.R$ , sondern die Formel  $C=N.R$  erteilt wird, weil fünfwertiger Stickstoff nur in Sauerstoffverbindungen und Ammoniumsalzen existiert, und weil Phenylazide aus Nitroso-phenyl-hydroxylaminen durch Abspaltung von Wasser entstehen.

Die Stickstoffwasserstoffsäure erhält danach wegen ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit ihren Estern auch die Ringformel V. Diese wird aber auch noch dadurch wesentlich gestützt, daß die Säure in schwefelsaurer Lösung mit 3 Mol. Säure verbunden als ein Trisulfat gelöst ist, das nur der Strukturformel VI entsprechen und nicht von der offenen Kettenformel

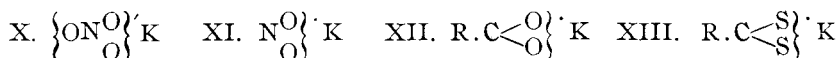


$\text{N} \equiv \text{N} = \text{NH}$  abgeleitet werden kann, weil deren fünfwertiges Stickstoffatom keine Säure binden könnte. Da die flüssige Säure aber assoziiert ist, muß die obige Formel, analog wie die Strukturformel der dimolekularen Essigsäure VII zu der Nebenvalenzformel VIII zu erweitern ist, für ihren flüssigen Zustand zu der analogen Nebenvalenzformel IX erweitert werden.



Da aber Stickstoffwasserstoffsäure im Gegensatz zu der selbst im Dampfzustand noch dimolar bleibenden Essigsäure schon bei ihrem niedrigen Siedepunkt von 37° monomolar wird, werden die Nebenvalenzen der Stickstoffatome sehr viel leichter gelöst, als die der Sauerstoffatome.

Für die Konstitution der Alkali-Azide gilt natürlich im Prinzip dasselbe, was ich für alle echten Salze nachgewiesen habe: ihre positiven Metalle sind als Kationen an alle negativen (Sauerstoff- oder Schwefel-) Atome der Anionen gleichartig gebunden, was ich optisch nachgewiesen habe<sup>21)</sup>. Sie absorbieren stets wesentlich verschieden von ihren Estern und entsprechen Alfred Werners Komplexformeln, z. B. X—XIII.



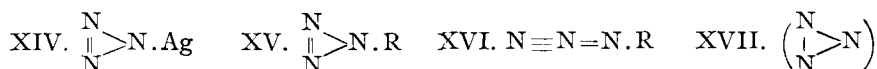
Nur schwach positive Metalle sind in ihren Salzen an ein einziges Atom fixiert und alsdann „Pseudosalze“, die wesentlich anders absorbieren als die echten Salze. Bisweilen sind erstere sogar optisch und chemisch den zugehörigen Estern ähnlich, was am deutlichsten an den Dithiocarbonaten nachgewiesen worden ist<sup>22)</sup>.

Hiernach erhalten die Alkali- und Ammonium-Azide die Komplexformeln  $(N_3)'Me$  und  $(N_3)'(R_4N)$ , dagegen das Silberazid die ester-artige

<sup>20)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 406; C. **1933**, II 531.

<sup>21)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **83**, 321—347 [1913], **156**, 200—209 [1926]; (A) **146** 131—144 [1930]. <sup>22)</sup> Hantzsch u. Bucerius, B. **59**, 793—814 [1916].

Strukturformel XIV, da selbst das Silbersalz der stärksten Säure, der Perchlorsäure, als das Pseudosalz  $\text{O}_3\text{Cl}.\text{O}.\text{Ag}$  erwiesen worden ist<sup>23)</sup>.



Für die Konstitution des Azid-Anions kommen rein formell die den beiden möglichen Strukturformeln XV und XVI entsprechenden Komplexformeln in Betracht:

1) Die symmetrische Formel XVII mit gleicher Bindung der Stickstoffatome.

2) Die unsymmetrische Formel  $(\text{N} - \text{N} - \text{N})'$  mit verschiedener Bindung der Stickstoffatome.

Da aber alle reellen Azide dem ersteren Formel-Typus entsprechen, und da überhaupt symmetrische Komplexe stets stabiler sind als unsymmetrische, darf geschlossen werden: Das Azid-Anion ist symmetrisch. Hiernach unterscheidet es sich von fast allen anderen Anionen dadurch, daß es kein Zentralatom besitzt; es ist darin nur dem Anion der Hypochlorite  $(\text{Cl}-\text{O})'$  ähnlich, dem auch ein Zentralatom fehlt<sup>24)</sup>.

Eine völlig isolierte Stellung nimmt das sogen. Cyanazid ein, weil es entsprechend der empirischen Formel  $\text{C}_2\text{N}_8$  dimolar ist. So absorbiert es auch nach obiger Figur 3 viel stärker als alle anderen Azide und auch als Bromcyan. Seine Hydrolyse führt wie die einer echten Cyanverbindung über Azido-formamid  $\text{N}_3.\text{CO}.\text{NH}_2$  zur Azido-carbonsäure, allerdings nach V. Hart<sup>25)</sup> unter Bildung von Nebenprodukten. Da es aber hiernach zwei intakte Cyangruppen enthält und auch synthetisch primär als die monomolare Verbindung  $\text{N}_3.\text{CN}$  entsteht, wird das „Dicyandiazid“ ähnlich wie die flüssige Säure durch Nebenvaleanz-Bindungen der ungesättigten Stickstoffatome entstehen, entsprechend der Formel XVIII.

Die obigen Konstitutions-Bestimmungen der Azide gelten, streng genommen, nur für ihre Lösungen. Ob sie im festen Zustande — wohl als hochassoziierte Moleküle — von der Formel  $\text{R}.\text{N}=\text{N}=\text{N}$  abzuleiten wären, was T. C. Sutton für das Cyanurtriazid annimmt, könnte nur durch gründliche physikalische Untersuchungen festgestellt werden.

Meinen Mitarbeitern, den HHrn. Dr. Bertalan Béer und Dr. H. Weiskopf, danke ich bestens für ihre wertvolle Unterstützung, mit besonderer Anerkennung des Geschickes, mit dem sie die durch die Explosibilität vieler Azide entstandenen experimentellen Schwierigkeiten überwunden haben.

<sup>23)</sup> Hantzsch u. Carlsohn, Ztschr. Elektrochem. **30**, 211 [1924].

<sup>24)</sup> K. Schäfer u. Niggemann, Ztschr. physikal. Chem. **93**, 312 [1919].

<sup>25)</sup> Amer. chem. Journ. **50**, 1922 [1928].