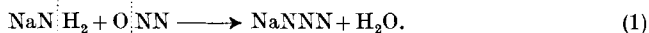


219. Reaktionen mit ^{15}N . XX¹⁾. Mechanismus der Azidbildung aus Natriumamid und Distickoxyd²⁾

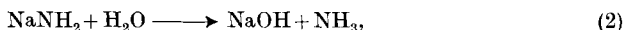
von Klaus Clusius und Ernst Effenberger.

(4. X. 55.)

1. Die von *Wislicenus*³⁾ entdeckte Bildung von Alkaliaziden aus Alkalamid und Distickoxyd wird gewöhnlich folgendermassen formuliert:



Das Wasser verschwindet durch Hydrolyse weiteren Amids

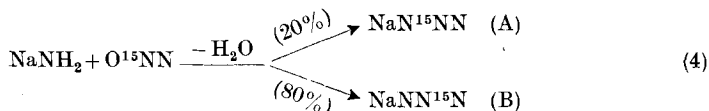


so dass die Bruttoreaktion



beobachtet wird.

Gl. (1) legt den Gedanken nahe, dass die neu zu knüpfende Stickstoffbindung zwischen den beiden N-Atomen erfolgt, die zuvor den Wasserstoff bzw. den Sauerstoff getragen haben. Diese Ansicht lässt sich prüfen, da wegen des unsymmetrischen Baus des Distickoxyds seine beiden N-Atome scharf unterscheidbar sind und im linearen Azidion $[\text{NNN}]'$ das mittlere N-Atom anders reagiert als die beiden äusseren N-Atome. Markiert man also z. B. das Distickoxyd am zentralen Stickstoff, so erwartet man nach (1) das Produkt A und nicht das Isotopisomere B:



Umgekehrt sollte es auch möglich sein, die isotope Konstitution eines Distickoxyds aus der Beschaffenheit des Azids abzuleiten, falls die Reaktion (4) wirklich eindeutig verläuft.

Dies ist jedoch überraschenderweise nicht der Fall. Man beobachtet vielmehr einen gegabelten Reaktionsverlauf⁴⁾, bei dem das Produkt A zu 20 % und B zu 80 % auftritt, wie es im Schema (4)

¹⁾ XIX. Mitteilung: K. Clusius & H. Hürzeler, *Helv.* **38**, 1831 (1955).

²⁾ Zu dem Thema dieser Arbeit hat der eine von uns (K.Cl.) bereits 1944–47 mit Herrn Knopf in München ^{15}N -Versuche unternommen. Unter den damaligen äusserst erschwerten Verhältnissen konnten nur Teilergebnisse erzielt werden, die mit den hier vorgelegten Beobachtungen übereinstimmen und nunmehr auch quantitativ erklärt werden können. Darüber wollen wir an anderer Stelle berichten.

³⁾ W. Wislicenus, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2084 (1892).

⁴⁾ Über gegabelte Reaktionen siehe K. Clusius, *Z. Elektrochem.* **58**, 586 (1954).

bereits angegeben ist und im folgenden bewiesen wird. Dieser Umstand machte auch die Markierung des äusseren N-Atoms des Distickoxyds und die Verwendung von markiertem Amid wünschenswert, um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu erhalten. Es wurden dabei mehrere Wege zur Gewinnung des Distickoxyds eingeschlagen, indem dieses Gas teils durch thermischen Zerfall verschieden markierten Ammoniumnitrats, teils aus Amidosulfosäure mit markierter Salpetersäure¹⁾ und schliesslich noch aus Hydroxylaminsulfat und markiertem Nitrit²⁾ erhalten wurde.

Experimentelles.

1. Natriumnitrit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (3,28% ^{15}N) wurde auf dem früher beschriebenen Wege durch Herrn *M. Vecchi* gewonnen). – Salpetersäure H^{15}NO_3 (2,23% ^{15}N) wurde aus markiertem Kaliumnitrat erhalten⁴⁾. – Ammoniumnitrat $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ (2,23% ^{15}N) wurde nach Zugabe überschüssigen Ammoniaks zu dieser Salpetersäure und Einengen auf dem Wasserbad dargestellt. Beim Erhitzen liefert das Salz reines N^{15}NO , das bei -80° getrocknet wurde). Aus dem Ammoniumnitrat $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ (2,05% ^{15}N) erhielt man ebenso trockenes ^{15}NNO . Die unmarkierten Präparate, wie Na , $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 und NH_3 waren von analysenreiner Handelsqualität.

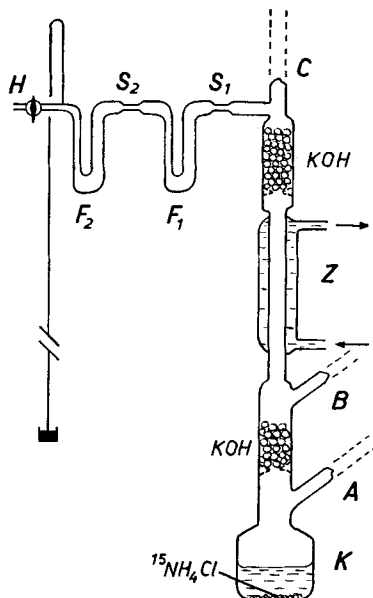


Fig. 1.

Anordnung zur quantitativen Gewinnung von $^{15}\text{NH}_3$ aus markierten Ammoniumsalzen.

¹⁾ *P. Baumgarten*, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 80 (1938).

²⁾ *V. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **175**, 141 (1875).

³⁾ *K. Clusius & H. Hürzeler*, Helv. **35**, 1103 (1952).

⁴⁾ *K. Clusius & H. Craubner*, Helv. **38**, 1060 (1955).

⁵⁾ Konstitution sichergestellt durch *W. S. Richardson & E. R. Wilson jr.*, J. chem. Physics **18**, 694 (1950); s. a. *L. Friedman & J. Bigeleisen*, J. chem. Physics **18**, 1325 (1950), und *J. Bigeleisen & L. Friedman*, J. chem. Physics **18**, 1656 (1950).

2. Ammoniak $^{15}\text{NH}_3$ (3,03% ^{15}N) wurde aus markiertem Ammoniumchlorid in der Apparatur Fig. 1 dargestellt, die sich besonders für kleinere Mengen eignet. 1,2 g $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ werden durch den Ansatz A in das Kölbchen K gebracht und mit 5 cm³ Wasser versetzt. Etwa 4 g KOH in Plätzchenform werden durch den Ansatz B eingefüllt und etwa 8 g durch C; eingedrückte Glasnasen verhindern das Herabfallen. Die Ausfrieretasche F_1 wird nach dem Abschmelzen der Ansätze in flüssige Luft getaucht und der Druck auf 450 mm Hg gesenkt. Der Hahn H kann trotz der Drucksteigerung während der Gas-Entwicklung geschlossen bleiben, falls sie richtig geleitet wird; $^{15}\text{NH}_3$ -Verluste sind dann ausgeschlossen. Man erwärmt K vorsichtig mit einem Sparflämmchen; das Salz löst sich und der aufsteigende Wasserdampf schlägt sich auf dem KOH im Kolbenhals nieder. Sobald konzentrierte Lauge abfließt, beginnt die ^{15}NH -Entwicklung, die so viel Wasserdampf mitführt, dass alles Ätzkali in B gelöst wird und die Reaktion auch bei entfernter Flamme in Gang bleibt. Der Zwischenkühler Z ist notwendig, da sonst das Gas zu feucht in das obere Trockenrohr gelangt, das sich ohnehin im unteren Teil merklich erwärmt. Diese einfache Anordnung hat in gewissem Umfang selbstregulierende Eigenschaften. Bei zu stürmischer Entwicklung steigt der Druck, wodurch die Löslichkeit des Ammoniaks in den flüssigen Phasen, besonders im Kondenswasser von Z, zunimmt, der Druck wieder sinkt, usw. Der entwickelte Ammoniak lässt sich durch $\frac{1}{2}$ stündiges Sieden praktisch völlig nach F_1 treiben, wenn zuletzt bei abgestellter Heizung bis auf 30 mm evakuiert wird. Man schmilzt bei S_1 ab, pumpt die Luftreste weg, taucht F_2 in flüssige Luft und F_1 in ein Bad von Trockeneis/Methylalkohol. Nach beendeter Destillation wird bei S_2 abgeschmolzen und der trockene Ammoniak in den Vorratskolben verdampft. Die Ausbeute beträgt nahezu 100%.

3. Die Bildung des Natriumamids und sein Umsatz mit Distickoxyd erfolgt in der Anordnung von Fig. 2. Das eiserne Schiffchen S wird durch einen angeschweissten Eisen-draht mit geschlitzter Hülse an der Glasnase des Schliffs St schwebend gehalten. Man verhindert so die Zerstörung der Glaswand durch das Reaktionsgut, das grosse Neigung zum Kriechen zeigt, aber das kalte Ende des Drahtstiels nicht zu passieren vermag. Über das Reaktionsrohr ist ein elektrischer Ofen O mit dem Thermometer Th geschoben. Das mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure beschickte Schliffrohrchen K samt Hahn H_K , das Manometer M, der Ammoniakkolben A, die an einer anderen Vakuumapparatur gefüllte Ampulle P mit trockenem Distickoxyd und ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr U samt Hahn H vervollständigen die Anordnung.

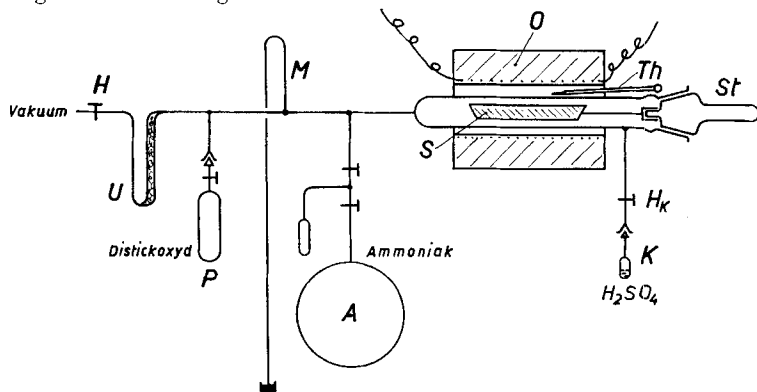


Fig. 2.

Anordnung zur Darstellung von Natriumamid und anschliessendem Umsatz mit Distickoxyd zu Azid mit ^{15}N -markierten Verbindungen.

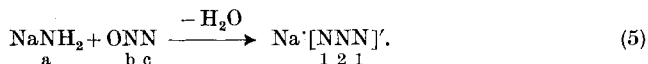
Zunächst wird das Schiffchen S mit 10 cm blankem Natrium-Draht (~ 10 Millimol) beschickt, Hochvakuum hergestellt und H_K sowie H geschlossen. Bei Zugabe von Ammoniak verläuft die Amidierung



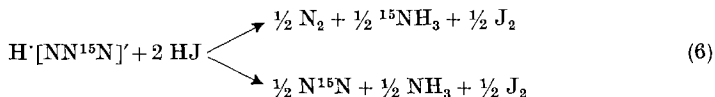
bei 250 bis 300° anfangs flott, später langsamer, wie an der Druckabnahme am Manometer erkannt wird. Der gebildete Wasserstoff wird von Zeit zu Zeit durch das mit flüssiger Luft gekühlte Rohr U weggepumpt, wobei der Ammoniak zurückbleibt. Zuvor lässt man die Ofentemperatur unter den Smp. fallen, weil flüssiges Amid viel Gas löst, das beim Evakuieren unter Verspritzen entweicht. Die Amidierung ist nach dreimaligem Nachfüllen von Ammoniak in etwa 24 Std. beendet. Nach Wegpumpen der Restgase wird der Umsatz mit Distickoxyd (2 bis 3 Millimol) bei 170–190° vorgenommen, was 36–48 Std. beansprucht. Dabei ist H_K geöffnet, so dass der nach Gl. (3) gebildete Ammoniak zur Schwefelsäure diffundiert, aus der er zur Isotopenanalyse in NH_4Cl überführt wird. Bei der Reaktion entstehen auch einige Prozente Stickstoff, die zuletzt durch flüssige Luft von N_2O und NH_3 getrennt und gesondert auf ihren Isotopengehalt untersucht werden. Das Schiffchen ist über und über mit einer Salzkruste bedeckt, die in wenig kaltem Wasser aufgelöst wird. Man zentrifugiert von etwas Eisenoxyd ab und engt die Lösung auf dem Wasserbad in einer Platinschale ein, wodurch sie ammoniakfrei wird. Die erhaltene alkalische Azidlösung reduzierten wir nach der früher gegebenen Vorschrift im Zweikammerkolben mit Jodwasserstoff zu Stickstoff und Ammoniak¹⁾. Der ^{15}N -Gehalt der Produkte wurde nach der bandenspektroskopischen Mikromethode bestimmt.²⁾

Ergebnisse.

1. Die Ergebnisse der Isotopenanalysen sind in Tab. 1 zusammengestellt und können unter einheitlichen Gesichtspunkten verstanden werden. Dazu kehren wir nochmals zu Gl. (1) bzw. (4) zurück:



Offenbar werden links drei in ihrer Bindung ungleichwertige N-Atome eingeführt, während rechts nur zwei bindungsmässig verschiedene Sorten von N-Atomen auftreten. Es sei weiter daran erinnert, dass bei der sauren Reduktion mit Jodwasserstoff das Azidion von den Enden her „aufgerollt“ wird¹⁾; z. B.:



Beide Reaktionswege sollten mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingeschlagen werden; doch zeigt sich ein kleiner Isotopieeffekt, durch den der obere Ast von (6) gegenüber dem unteren etwas bevorzugt ist. Wir erwähnen noch, dass gewöhnlicher Stickstoff 0,37% ^{15}N enthält.

2. Nach diesen Vorbemerkungen betrachten wir zunächst Spalte 2 von Tab. 1, in der die Zusammensetzung des Ammoniaks vermerkt ist, der beim Umsatz des Distickoxyds mit dem Amid (Spalte 1) entweicht und im Röhrchen K abgefangen wird. Man sieht, dass der ^{15}N -Gehalt dieses Ammoniaks mit dem des eingesetzten Natriumamids genau übereinstimmt. Es finden also keine Austausch- und Nebenreaktionen des Stickstoffs statt, wenn das im Primärakt nach Gl. (1) gebildete Wasser weiteres Amid nach Gl. (2) hydrolysiert.

¹⁾ K. Clusius & H. Hürzeler, *Helv.* **36**, 1326 (1953).

²⁾ H. Hürzeler & H. Hostettler, *Helv.* **38**, 1825 (1955).

Tabelle 1.
Umsatz von Natriumamid und Distickoxyd zu Ammoniak und Natriumazid.

| | 1 Umsatz von Amid mit Distickoxyd aus | 2 Ammoniak gef. bei der Azid- bildung % ^{15}N | 3 Analyse des Azids % ^{15}N | | 4 Bilanz von $\Sigma^{15}\text{N}$ nach Gl. (3) | |
|-----|---|---|---|------------------|--|--|
| | | | Stickstoff gef. | Ammoniak gef. | eingeführt: nach Spalte 1 | gef.: Spalte $2 + 2 \times 3 + 4$ |
| I | $\text{Na}^{15}\text{NH}_2$ (3,03% ^{15}N) NH_4NO_3 | 3,03 | 1,01 | 1,77 | $2 \cdot 3,03 + 2 \cdot 0,37$ = 6,80 | $3,03 + 2 \cdot 1,01 + 1,77$ = 6,82 |
| II | $\text{Na}^{15}\text{NH}_2$ (2,05% ^{15}N) $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ | 0,37 | 1,14 | 0,54 | $2 \cdot 0,37 + 2,05 + 0,37$ = 3,16 | $0,37 + 2 \cdot 1,14 + 0,54$ = 3,19 |
| III | NaNH_2 (2,23% ^{15}N) $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ | 0,36 | 0,94 | 1,13 | $2 \cdot 0,37 + 0,37 + 2,23$ = 3,34 | $0,36 + 2 \cdot 0,94 + 1,13$ = 3,37 |
| IV | NaNH_2 (2,23% ^{15}N) $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{H} + \text{H}^{15}\text{NO}_3$ | 0,36 | 0,94 | 1,11 | $2 \cdot 0,37 + 0,37 + 2,23$ = 3,34 | $0,36 + 2 \cdot 0,94 + 1,11$ = 3,35 |
| V | NaNH_2 (3,28% ^{15}N) $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ | 0,38 | 1,49 | 1,05 | $2 \cdot 0,37 + 0,37 + 3,28$ = 4,39 | $0,38 + 2 \cdot 1,49 + 1,05$ = 4,41 |

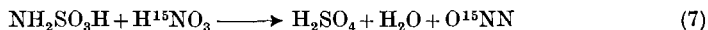
Wenden wir uns nun der Azidbildung selbst zu. Die Bilanz für eingeführten und gefundenen ^{15}N stimmt in allen Fällen ausgezeichnet, wie aus den beiden letzten Vertikalreihen von Tab. 1 hervorgeht. Dies beweist, dass kein Stickstoff durch störende Nebenreaktionen verbraucht wird.

3. Übersichtlich liegen die Verhältnisse bei Reaktion I (Tab. 1), durch die festgelegt wird, wie weit der Stickstoff des Amids endständig im Azidion auftritt. Diese Annahme wurde stillschweigend bei der Erörterung der Gleichungen (1)–(4) gemacht. Aus dem Abbau nach Gl. (6) ergibt sich, dass die Zusammensetzung des Stickstoffs und Ammoniaks folgende sein sollte:

Stickstoff: $\frac{1}{2}(\frac{3}{2} \cdot 0,37 + \frac{1}{2} \cdot 3,03) = 1,03$ (erwartet; gef. nach Sp. 3, Tab. 1: 1,01% ^{15}N);
 Ammoniak: $\frac{1}{2} \cdot 3,03 + \frac{1}{2} \cdot 0,37 = 1,70$ (erwartet; gef. nach Sp. 4, Tab. 1: 1,77% ^{15}N).

Während also beim Stickstoff der gefundene ^{15}N -Gehalt um 2,5% zu tief liegt, ist er beim Ammoniak um etwa 4% zu hoch. Diese Abweichungen sind von derselben Grössenordnung, wie wir sie bei der Reduktion von N_3H mit HJ früher gefunden und als Isotopieeffekte angesprochen haben. Wir kommen daher zu der Ansicht, dass im Reaktionsschema (5) das N-Atom a des Amids in die Stellung 1, d. h. endständig ins Azid, eintritt. Diese Feststellung dient als Grundlage für die weitere Diskussion.

4. Die Reaktionen II, III und IV von Tab. 1 werden am besten gemeinsam betrachtet. Bei ihnen ist die Konstitution des Distickoxyds gesichert, da bei der thermischen Zersetzung aus $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ nur ON^{15}N , und aus $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ nur O^{15}NN entsteht¹⁾. Vergleicht man weiter die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und die Azidanalysen von III und IV, so sieht man aus der Übereinstimmung der Daten, dass beim Umsatz von Amidosulfosäure mit markierter Salpetersäure nur das Stickoxydul O^{15}NN auftritt:



Eine einfache Deutung der Versuche II, III, IV ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Würde nämlich der Formalismus von Gl. (1) zutreffen, so müsste, wie eingangs erwähnt, die Azidbildung ausschliesslich nach Gl. (4) auf dem Wege A verlaufen. Da mittelständig markiertes O^{15}NN auf dem Wege A wieder nur mittelständig markiertes Azidion liefert, so sollten die endständigen N-Atome im Azid bei Reaktion III und IV unmarkiert bleiben. Beim reduktiven Azidabbau müsste dann ausschliesslich normaler Ammoniak entstehen. Nun zeigt aber Spalte 4 von Tab. 1, dass bei diesen Versuchen der ^{15}N -Gehalt des Ammoniaks 1,13 bzw. 1,11% beträgt und nicht 0,37%. Dadurch verrät sich die Anwesenheit eines hohen Prozentsatzes endständig markierten Azids, das auf dem Wege B entstanden sein muss.

¹⁾ J. Bigeleisen & L. Friedman, J. chem. Physics **18**, 1656 (1950).

In Übereinstimmung damit ist der ^{15}N -Gehalt des Azid-Ammoniaks bei Versuch II, bei dem ON^{15}N zur Synthese verwendet wurde, mit 0,54 % zu klein. Hier würde man nach Reaktionsweg A einen Gehalt von $\frac{1}{2}(0,37 + 2,05) = 1,21\%$ ^{15}N erwarten.

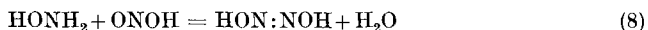
Die Analysen der Reaktionen II, III, IV gestatten das Verhältnissverhältnis des Reaktionsablaufs auf die Wege A und B abzuschätzen, wenn man von etwaigen Isotopieeffekten absieht, die wohl vorhanden, aber doch nur von untergeordnetem Einfluss sind. Man findet, dass Produkt A zu 20%, Produkt B dagegen zu 80% vorliegt. Diese Zahlen sind im Gabelschema (4) bereits angegeben. Mit ihnen sind die Analysen für die Reaktionen II, III und IV in Tab. 2 berechnet, um die gute Übereinstimmung zu zeigen, die so erhalten wird.

Tabelle 2.

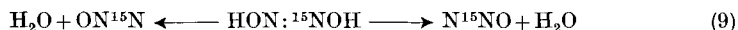
Nachweis der Reaktionsgabel bei der Bildung von Natriumazid aus Natriumamid und Distickoxyd.

| Reaktion von Tab. 1 | Stickstoff aus Azid | | Ammoniak aus Azid | |
|------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
| | gefunden % ^{15}N | berechnet nach Schema (4) % ^{15}N | gefunden % ^{15}N | berechnet nach Schema (4) % ^{15}N |
| II | 1,14 | 1,13 | 0,54 | 0,54 |
| III | 0,94 | } | 1,13 | } |
| IV | 0,94 | | 1,11 | |

5. Schliesslich bleibt noch Reaktion V zu deuten. Die Konstitution des aus Hydroxylamin und markiertem Nitrit entstehenden Distickoxyds ist schon von anderer Seite untersucht worden¹⁾. Wir finden in Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen, dass ein bestimmtes Distickoxyd nicht vorliegt, sondern ein isotop-isomeres Gemisch etwa gleicher Mengen N^{15}NO und ^{15}NNO neben viel N_2O und sehr wenig $^{15}\text{N}_2\text{O}$. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, weil der Zerfall des intermediär auftretenden Hydroxylaminnitrits über untersalpetrige Säure erfolgt:



Denn durch rechtzeitigen Zusatz von Silbernitrat lässt sich aus dem Reaktionsgemisch Silberhyponitrit abfangen²⁾. Bei der aus chemischen Gründen allgemein angenommenen symmetrischen Struktur der untersalpetrigen Säure muss man mit dem Auftreten zweier verschieden markierter Distickoxyde rechnen, wenn markiertes Nitrit verwendet wird:



¹⁾ A. Bothner-By & L. Friedman, J. chem. Physics **20**, 459 (1952).

²⁾ W. Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 771 (1893); A. Thum, Mh. Chem. **14**, 300 (1893); L. F. Audrieth, J. phys. Chemistry **34**, 538 (1930).

Falls Isotopieeffekte bei diesem Zerfall fehlen, muss bei unseren kleinen ^{15}N -Konzentrationen das Distickoxyd sich so verhalten, als ob der schwere Stickstoff gleichmässig auf beide N-Atome verteilt wäre. Unter dieser Annahme kommt bei einem Gehalt des Nitrits von 3,28% ^{15}N jedem der beiden N-Atome eine durchschnittliche Markierung mit $\frac{1}{2}(3,28 + 0,37) = 1,82_5\%$ ^{15}N zu. Wegen dieser Verteilung des ^{15}N ist die Berücksichtigung der Gabel (4) für die weitere Rechnung überflüssig, wie man sofort einsieht. Denn die Möglichkeit des Nachweises einer Gabelung in einem Reaktionsmechanismus ist gerade an die nichtstatistische Markierung mit Isotopen geknüpft. Andernfalls lässt sich ein gegabelter Mechanismus überhaupt nicht feststellen. Man hat also für den Abbau nach Gl. (6) folgende Verteilung anzunehmen, wenn $\text{NaN}^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ mit 1,82₅% ^{15}N entsteht:

Stickstoff: $\frac{1}{2}\left(\frac{0,37}{2} + \frac{3 \times 1,82_5}{2}\right) = 1,46\%$ (erwartet; gef. nach Sp. 3, Tab. 1: 1,49% ^{15}N);

Ammoniak: $\frac{1}{2}(0,37 + 1,82_5) = 1,10\%$ (erwartet; gef. nach Sp. 4, Tab. 1: 1,05% ^{15}N).

Die Übereinstimmung befriedigt einigermaßen, wenn auch die Abweichungen gerade dem entgegengesetzt liegen, was man gewöhnlich beim Azidabbau mit Jodwasserstoff beobachtet. Berücksichtigt man diesen Umstand und die Gabelung, so sollten eher 44% N^{15}NO neben 56% ^{15}NNO als die gleiche Anzahl beider Isomere vorliegen. Die Feinheiten dieser Reaktion sind nach den amerikanischen Autoren stark pH-abhängig und verdienen eine spezielle Untersuchung. Auf alle Fälle liefert Versuch V trotz des offensichtlichen Einflusses einer Seitenreaktion einen weiteren, von allen speziellen Annahmen des Bildungsmechanismus unabhängigen Beweis für die symmetrische Struktur der untersalpetrigen Säure. Man muss annehmen, dass im Gegensatz dazu die isomere Verbindung NH_2NO_2 , das Nitramid, unsymmetrisch gebaut ist und bei entsprechender Markierung isotoopenreine Distickoxyde liefern wird; der Beweis dafür steht noch aus.

6. Der Hinweis dürfte nicht überflüssig sein, dass in der Reaktionsschmelze ein isotopes Gleichgewicht der Azidionen



in nachweisbarem Umfang nicht existiert. Ein solches Gleichgewicht würde die statistische Verteilung der N-Atome herbeiführen. Die Analysen der Spalten 3 und 4 in Tab. 1 müssten dann für jedes Azid übereinstimmende ^{15}N -Werte liefern, was nirgends der Fall ist. Es ist im Gegenteil bemerkenswert, dass die Beobachtungen von Tab. 1 nicht den geringsten Anhalt für eine derartige Austauschreaktion liefern.

Man muss daher schliessen, dass die Verteilung der N-Atome auf die Wege A und B wirklich im Reaktionsakt selbst erfolgt und dann eingefroren bleibt. Gibt man dem Bedürfnis nach einer ursächlichen Erklärung für die ungleichmässige Beteiligung beider Wege nach,

so liegt die Annahme nahe, dass zunächst das Distickoxyd an das Amid angelagert wird, wobei das endständige N-Atom nicht nur sterisch, sondern auch wegen seiner leichteren Polarisierbarkeit dem mittelständigen gegenüber bevorzugt ist. Die grosse Protonenbeweglichkeit des Wasserstoffs längs einer Stickstoffkette erleichtert dann die Abstreifung des Sauerstoffs. Wir sind uns darüber klar, dass diese „Erklärung“ nicht mehr ist als eine qualitative Beschreibung quantitativer Beobachtungen post hoc.

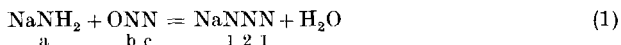
7. Wie im experimentellen Teil erwähnt wurde, entsteht etwas Stickstoff beim Umsatz des Distickoxyds mit Amid. Nach seiner isotopen Zusammensetzung stammt er teils von zerfallendem Distickoxyd, teils von schon gebildetem Azid her. In die hier interessierende Bilanz greift er nicht ein, weshalb wir von einer Mitteilung der Analysendaten und einer Diskussion dieser geringfügigen Nebenreaktionen absehen.

8. Wir haben noch Versuche über die Entstehung des Distickoxyds angestellt, das neben Stickstoff und Ammoniak aus Hydrazinsulfat durch salpetrige Säure frei gemacht wird. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Der Umsatz ist stark pH-abhängig und dadurch verwickelt, dass noch Stickstoffwasserstoffsäure gebildet wird, die mit salpetriger Säure weiterreagiert. Auf letztere Teilreaktion kommen wir in einer späteren Arbeit zurück¹⁾.

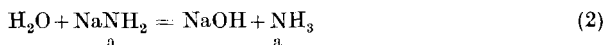
Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet. Weiter dankt der eine von uns (E. E.) für die Gewährung eines Stipendiums der *Rockefeller-Stiftung*, durch die ihm die Durchführung dieser Untersuchung in Zürich ermöglicht wurde.

Zusammenfassung.

Die Azidbildung aus Natriumamid und Distickoxyd



mit der anschliessenden Reaktion

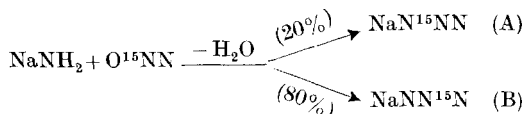


wird mit schwerem Stickstoff näher untersucht. Folgende Ergebnisse werden erhalten:

1. Reaktion (2) liefert Ammoniak, dessen Stickstoff ausschliesslich aus dem Natriumamid stammt; hierbei treten keine Austauscheffekte auf.

2. Das N-Atom a des Natriumamids wird als endständiges Atom 1 im Azid wiedergefunden.

3. Dagegen werden die Atome b und c des Distickoxyds durch zwei Reaktionswege auf die Stellungen 1 und 2 im Azid verteilt; z. B.

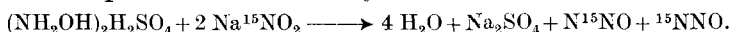


¹⁾ K. Clusius & E. Effenberger, *Helv.* **38**, 1843 (1955).

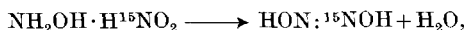
4. Der Umsatz von gewöhnlicher Amidosulfosäure mit markierter Salpetersäure liefert ein isotoopenreines Distickoxyd:



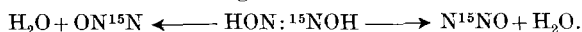
5. Dagegen liefert Hydroxylaminsalz mit Natriumnitrit ein Gemisch isotopisomerer Distickoxyde:



Dies ist auf die intermediäre Bildung von Hydroxylaminnitrit zurückzuführen, das unter Wasserverlust untersalpetrige Säure liefert:

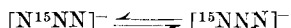


die ihrerseits in zwei Richtungen zerfällt:



Der Versuch dürfte nicht frei von Nebenreaktionen verlaufen, liefert aber trotzdem einen schönen indirekten Beweis für die symmetrische Struktur der untersalpetrigen Säure.

6. Ein isotopes Gleichgewicht



existiert sicherlich nicht in der Reaktionsschmelze. Die Verteilung der N-Atome auf die Wege A und B erfolgt im Reaktionsakt selbst und bleibt dann eingefroren. Für die ungleichmässige Beteiligung beider Wege dürften sterische Gründe verantwortlich sein.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

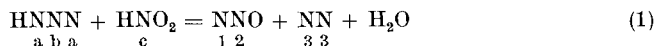
220. Reaktionen mit ^{15}N . XXI¹⁾.

Die Einwirkung von Nitrit auf Stickstoffwasserstoffsäure

von Klaus Clusius und Ernst Effenberger.

(12. X. 55.)

1. Der Umsatz der Stickstoffwasserstoffsäure mit salpetriger Säure wurde zuerst von *Thiele* sowie später von *Sommer & Pincas* näher untersucht²⁾:



Auf der linken Seite treten im Azidion zwei funktionell ungleiche Sorten von N-Atomen auf, da sich zwar das mittlere Atom b von den äusseren a, nicht aber diese untereinander durch Reaktionen mit

¹⁾ XX. Mitteilung: *K. Clusius & E. Effenberger*, *Helv.* **38**, 1834 (1955).

²⁾ *J. Thiele*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41**, 2681 (1908); *F. Sommer & H. Pincas*, *ibid.* **48**, 1963 (1915).