

## 166. Zur Kenntnis der basischen Azide.

### I. Die basischen Azide des Bleis

von W. Feitknecht und M. Sahli.

(3. VI. 54.)

#### I. Einleitung.

Schon *Curtius & Rissom*<sup>1)</sup> haben festgestellt, dass die normalen Azide der Schwermetalle häufig leicht hydrolysiert werden und in schwerlösliche basische Azide übergehen. Diese sind aber bis jetzt noch kaum weiter untersucht worden. Sie besitzen aber ein allgemeines strukturemisches Interesse. Das Azidion und das Hydroxylion haben eine ähnliche Form; sie können in erster Näherung als Rotationsellipsoide aufgefasst werden. Die kürzere Achse ist bei beiden ungefähr gleich, die längere ist beim Azidion um ungefähr 2,5 Å grösser als beim Hydroxylion. Daraus ergibt sich, dass sie sich relativ leicht ersetzen können und dass bei ein und demselben Metallion verschiedene Hydroxyazide mit ähnlicher Struktur auftreten können.

Wir haben deshalb die Untersuchung der basischen Azide aufgenommen. Der eine von uns<sup>2)</sup> hat in einer zusammenfassenden Darstellung über Hydroxysalze gezeigt, dass sich tatsächlich ihre Struktur häufig auf die Struktur des Hydroxyds zurückführen lässt.

In einer Reihe folgender Arbeiten soll im einzelnen über die Ergebnisse unserer Untersuchungen berichtet werden. Wir beginnen mit den basischen Bleiaziden.

Das Blei gehört zwar nicht zu den Metallen, deren Hydroxyde im C6-Typ kristallisieren und bei denen erwartet werden kann, dass sich die Struktur der basischen Azide in einfacher Weise auf die Struktur des Hydroxyds zurückführen lässt. Blei zeichnet sich aber dadurch aus, dass es bei ein und demselben Anion eine besonders grosse Zahl von basischen Salzen geben kann, und zwar sowohl Oxy- wie Hydroxysalze<sup>3)</sup>.

Unsere Untersuchung hat gezeigt, dass bei den basischen Bleiaziden eine grössere Zahl von Verbindungen mit sehr ähnlicher Struktur auftreten kann. Da die Strukturen häufig recht kompliziert sind, hat sich die vollständige Aufklärung der Chemie der basischen Bleiazide als schwierig erwiesen. Es ist uns deshalb noch nicht gelungen, alle Einzelheiten klarzustellen. Da aber aus äusseren

<sup>1)</sup> J. pr. **58**, 299 (1898).

<sup>2)</sup> W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Forsch. **2** (1953).

<sup>3)</sup> Vgl. B. F. W. Lamb & L. M. Niebyloki, Am. Soc. **75**, 511 (1953).

Gründen die Versuche über diese Verbindungen abgebrochen werden müssen, möchten wir die wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchungen hier mitteilen.

## II. Die Untersuchungsmethoden.

1. Die Herstellung. *Wöhler & Krupko*<sup>1)</sup> haben beim Erhitzen einer wässrigen Suspension von  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$  und  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  im Verhältnis 1:1 auf  $140^\circ$  ein in sechsseitigen, doppelbrechenden Blättchen kristallisierendes basisches Azid erhalten, dem sie die Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2, \text{PbO}$  zuschrieben. Wir haben versucht, nach ähnlichem Prinzip Bleiazide verschiedener Zusammensetzung herzustellen, indem wir Bleioxid in Form der feindispersen Tegoglätte mit wachsenden Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure versetzten und die Suspensionen während längerer Zeit schüttelten. Es bildete sich dabei zunächst normales Bleiazid, das nur äusserst träge mit überschüssigem Oxyd reagierte. Wir haben deshalb diese Herstellungsmöglichkeit nicht weiter verfolgt. Das  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$  scheint etwas leichter mit Bleiazid zu reagieren. Wir konnten die Angaben von *Wöhler & Krupko* bestätigen, dass es sich beim Erhitzen mit  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  in wässriger Suspension umwandelt.

Wir haben zur Herstellung der basischen Bleiazide die beiden folgenden Methoden mit Erfolg angewandt:

a) *Die Umsetzung von Bleiazid mit Natronlauge*<sup>2)</sup>. Bei dieser Methode können in einfacher Weise basische Azide mit verschiedenem Hydroxydgehalt erhalten werden, wenn verschiedene Mengen von Lauge zur Umsetzung verwendet werden. Die Reaktion kann am Abfall des pH-Wertes leicht verfolgt werden. Die Geschwindigkeit ist vor allem bei 1 Äquivalent Lauge auf 1  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  stark von der Dispersität des Ausgangsmaterials, der Rührgeschwindigkeit und anderen schwer kontrollierbaren Faktoren abhängig.

b) *Die Mischfällungen*. Zu einer Lösung, die  $\text{NaN}_3$  und  $\text{NaOH}$  in bestimmtem Verhältnis enthält (Konzentration von  $\text{Na}^+$  0,1-m.) wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von Bleinitrat (0,1-m.) fliessen gelassen. Es fallen basische Azide aus, deren Zusammensetzung vom Verhältnis  $\text{NaN}_3 : \text{NaOH}$  in der vorgelegten Lösung abhängig ist. Ist dieses Verhältnis kleiner als 1:3, so fällt an Stelle eines basischen Azides Hydroxynitrat aus.

Sowohl bei der Umsetzung von Bleiazid mit Lauge wie bei den Mischfällungen entstehen häufig zuerst instabile Verbindungen, die beim Altern in stabilere übergehen.

Das niedrigstbasische Azid entsteht schliesslich auch bei der Hydrolyse von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  durch Wasser, doch soll hierauf in der folgenden Mitteilung näher eingegangen werden.

2. Die Identifizierung. Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen wurde auf Grund der Ausbildungsformen und der *Röntgen*-Diagramme vorzunehmen versucht. Die basischen Bleiazide kristallisieren aber häufig nicht in charakteristischen Formen. Die *Röntgen*-Diagramme der niedrigbasischen Bleiazide sind, ähnlich wie diejenigen des normalen Bleiazides, sehr linienreich. Es war deshalb nicht möglich, die erhaltenen Präparate mit Hilfe der üblichen *Debye-Scherrer*-Aufnahmen eindeutig zu identifizieren.

In den späteren Stadien unserer Untersuchungen stand uns eine Fokussierungskamera mit monochromatischer Strahlung zur Verfügung<sup>3)</sup>, die Pulverdiagramme mit wesentlich grösserer Auflösung praktisch ohne störende Untergrundschwärzung liefert. Die niedrigbasischen Bleiazide sind unter sich sehr ähnlich und dürften zudem eine ähnliche Struktur besitzen wie das normale Bleiazid. Es treten deshalb viele Koinzidenzen von Linien auf, so dass es selbst bei dieser Kamera nicht möglich war, in allen Fällen eindeutig festzustellen, ob ein bestimmtes Präparat einheitlich war oder noch Beimengungen von normalem oder einem andern basischen Azid enthielt. Da sich die *Röntgen*-

<sup>1)</sup> *L. Wöhler & W. Krupko*, B. **46**, 2045 (1913).

<sup>2)</sup> Wir verwendeten bei allen Umsetzungsreaktionen die stabile  $\alpha$ -Form des Bleiazids; vgl. *F. D. Miles*, Soc. **1931**, 2532.

<sup>3)</sup> Nach *P. M. de Wolff* hergestellt von der *N. V. Nederlandsche Instrumentenfabrik „Nonius“* in Delft.

Diagramme verschiedener Präparate u. U. nur durch wenige zusätzliche Linien, Linienaufspaltungen oder Linienintensität unterscheiden, ist in solchen Fällen vorläufig auch nicht immer eindeutig zu unterscheiden, ob verschiedene Kristallarten vorliegen oder nur verschiedene Glieder ein und derselben Kristallart.

Die durch Mischfällung hergestellten Hydroxyazide sind im allgemeinen nicht identisch mit den gleich zusammengesetzten, durch Umsetzung von Azid mit Lauge erhaltenen.

Wir haben bis jetzt auf Grund der Aufnahmen mit der Fokussierungskamera 9 verschiedene Kristallarten festgestellt.

3. Die Analysenmethoden. Der Bleigehalt der Präparate wurde gravimetrisch als Bleisulfat bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde nach folgender Vorschrift ermittelt<sup>1)</sup>: 0,25–0,3 g Bleiazid werden in einem 150 cm<sup>3</sup> fassenden Messkolben mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und mit 3 cm<sup>3</sup> 2-n. Salpetersäure versetzt. Hierauf wird bis zur Lösung geschüttelt und durch Zugabe von 30 cm<sup>3</sup> Silbernitratlösung die Stickstoffwasserstoffsäure als Silberazid gefällt. Zur Verminderung der Löslichkeit des Azides setzt man noch 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Natriumacetatlösung zu, füllt zur Marke auf und lässt 2 Std. stehen. Nun wird durch ein trockenes Filter filtriert und in 100 cm<sup>3</sup> des Filtrates der Überschuss des Silbernitrates unter Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> verdünnter Salpetersäure und einigen Tropfen Ferriammonsulfatlösung mit Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert,

Aus der Summe der Prozentgehalte an Blei und Stickstoff ergibt sich der Gehalt an Sauerstoff und Wasser durch Subtraktion von 100. Die entsprechenden Werte sind etwas unsicher, da in ihnen Ungenauigkeiten der analytischen Bestimmung sowie evtl. Verunreinigungen enthalten sind. Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Präparate kleinere, etwas variierende Mengen Wasser adsorbiert enthalten können.

### III. Ergebnisse.

1. Die gefundenen Kristallarten. Auf Grund der Pulveraufnahmen mit der Fokussierungskamera liessen sich 9 verschiedene Kristallarten von basischen Bleiaziden unterscheiden. In Fig. 1 sind die inneren Partien der *Röntgen*-Diagramme zusammen mit dem Diagramm von  $\alpha$  Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wiedergegeben.

Bei 3 Kristallarten (I $\alpha$ –I $\gamma$ ) war das Verhältnis Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:PbO rund 1:1, bei weiteren dreien (II $\alpha$ –II $\gamma$ ) 2:3. Bei Kristallart III variiert das Verhältnis Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:PbO zwischen rund 1:2 bis 1:3. IV hat eine konstante Zusammensetzung mit dem Verhältnis 2:7 und bei V kann das Verhältnis Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:PbO von 1:4 bis mindestens 1:9 variieren, wobei sich das *Röntgen*-Diagramm der oxydreichen Form allerdings etwas von dem der oxydarmen unterscheidet.

2. Die Kristallarten, erhalten bei der Umsetzung von Pb(N<sub>3</sub>) mit Lauge. In der Tab. 1 sind einige der Ergebnisse der Versuche über die Umsetzung von Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Lauge zusammengestellt.

Daraus ist ersichtlich, dass, wenn weniger als 1 Äquivalent Lauge zu 1 Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gegeben wird, das Reaktionsprodukt ein Gemisch von unverändertem Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und einem basischen Azid ist, und zwar bildete sich in dem angeführten Versuch nicht eine der oxydärmsten Kristallarten I, sondern II $\alpha$ .

<sup>1)</sup> Kast, Chem. Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig 1931, S. 497 (Ansatz reduziert).

**Tabelle 1.**  
Umsetzungsprodukte von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{NaOH}$ .

Versuchs-Nr.	Äq. Lauge auf 1 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	Versuchs- dauer	pH bei Ende des Versuchs	Natur der Endprodukte
H 1	0,5	12 Tage	—	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , II
H 2d	1	105 Min.	8,3	II $\alpha$ u. $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$
H 2c	1	44 Std.	7,7	I $\beta$
H 2b	1	12 Tage	9,0	I $\alpha$
H 2a	1	12 Tage	7,6	II $\alpha$
H 2 10'*)	1 (0,01-n.)	10 Min.	6,4 ( $[\text{Pb}^{\cdot\cdot}] = 10^{-5}$ )	I $\alpha$ (+ $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ )
H 2 8d*)	1 (0,01-n.)	8 Tage	7,0 ( $[\text{Pb}^{\cdot\cdot}] = 2 \cdot 10^{-6}$ )	I $\beta$
H 3, H 3b	1,2	12 Tage	7,3	II $\alpha$
H 4	1,33	12 Tage	9,4	III
H 5	1,43	12 Tage	8,5	III
H 6	1,5	12 Tage	8,4	III
H 7b	1,6	1 Tag	10,2	III
H 7	1,6	12 Tage	7,9	V
H 8	2	12 Tage	11,5	V
H 9	4	12 Tage	12,1	V'

\*) Verwendetes  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  feinkristallin.

Bei der Umsetzung von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit 1 Äquivalent Lauge ist, wie schon erwähnt, der Reaktionsablauf stark von z. T. unkontrollierbaren Faktoren abhängig. Häufig bildet sich zuerst das instabile I $\alpha$ , das sich aber meistens mehr oder weniger rasch in I $\beta$  umwandelt (vgl. H 2 10' + H 2 8d).

In einem vereinzelt Fall (H 2b) blieb I $\alpha$  während 12 Tagen unverändert, da offenbar die Umwandlung durch irgendwelche Hemmungen verzögert wurde; die überstehende Lösung zeigte ein ausnehmend hohes pH.

Nach längerer Umsetzungsdauer wird als Umsetzungsprodukt vielfach I $\beta$  beobachtet. Dieses trat in unregelmässig prismatischen Kristallen auf, während sich I $\alpha$  hochdispers ausschied. Das Röntgen-Diagramm von I $\beta$  unterscheidet sich von demjenigen von I $\alpha$  durch die grössere Zahl und Schärfe der Reflexe (vgl. Fig. 1, b u. c). Die Diagramme von I $\beta$  zeigten Koinzidenzen von schwachen Reflexen mit intensiven von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  (vgl. Fig. 1, c u. a). Es liess sich nicht einwandfrei entscheiden, ob es sich hierbei um für I $\beta$  charakteristische Reflexe handelt, oder um Reflexe, die von kleinen Beimengungen von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  herrühren.

Auch beim Zufügen von nur 1 Äquivalent Lauge bildete sich, und zwar recht häufig, das höherbasische II $\alpha$ . Nach kürzerer Umsetzungsdauer trat es mit  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  vermischt auf (Versuch H 2d). Im Präparat H 2a war röntgenographisch kein  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mehr festzustellen. Reines II $\alpha$  bildet sich stets, wenn mit 1,2 Äquivalent Lauge

umgesetzt wird (H 3). Das *Röntgen*-Diagramm von  $\text{II}\alpha$  unterscheidet sich von demjenigen von  $\text{I}\beta$  vor allem durch einen intensiveren Reflex mit kleinerem Ablenkungswinkel (Fig. 1, e u. c).

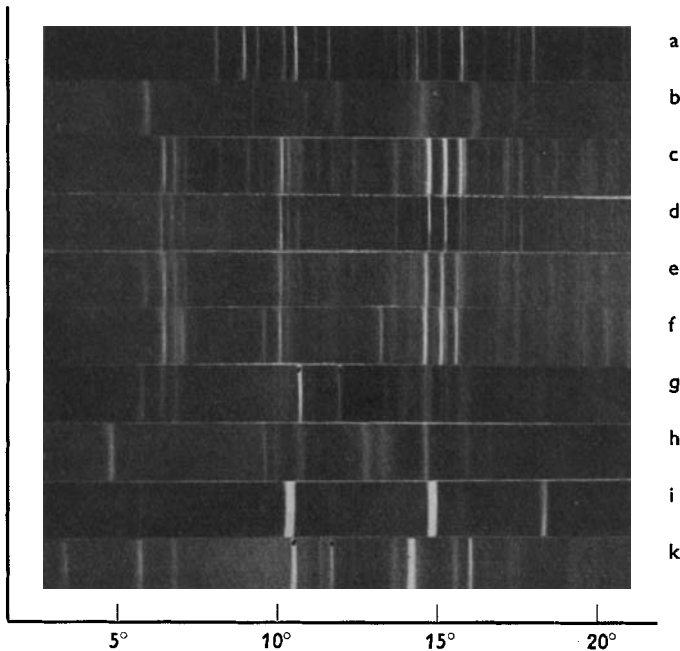


Fig. 1.

Röntgendiagramme von  $\alpha\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  und der basischen Bleiazide.

- |                                    |                               |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| a) $\alpha\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ | b) $\text{I}\alpha$ (H 2 10') | c) $\text{I}\beta$ (H 2 8d)   |
| d) $\text{I}\gamma$ (H 17)         | e) $\text{II}\alpha$ (H 3b)   | f) $\text{II}\beta$ (F 2)     |
| g) $\text{II}\gamma$ (F 3)         | h) $\text{III}$ (H 7b)        | i) $\text{IV}$ (F 4 gealtert) |
| k) $\text{V}$ (H 8)                |                               |                               |

(Die mit Punkten versehenen Linien entsprechen Paraffinreflexen. Die in Klammern angegebenen Zeichen entsprechen den Versuchsnummern der Tab. 1–3.)

Wird mit 1,3 bis 1,6 Äquivalenten umgesetzt (H 4–7b), so bildet sich bei allen diesen Laugenmengen zunächst die Kristallart  $\text{III}$ , mit einem *Röntgen*-Diagramm, das von den Diagrammen der oxydärmeren Kristallarten stark verschieden und wesentlich linienärmer ist (Fig. 1 h).

Das basische Azid  $\text{III}$  bleibt bis zu 1,5 Laugenäquivalenten unter der Mutterlauge längere Zeit unverändert, wandelt sich bei höheren Laugensätzen in die Kristallart  $\text{V}$  (Fig. 1 k) um. Auch bei einer Laugenmenge, die zur vollständigen Umsetzung zu Oxyd ausreichen würde, ja sogar bei der doppelten Menge, bleibt ein basisches Azid bestehen (H 8 + 9). Das *Röntgen*-diagramm von H 9 unterscheidet sich allerdings etwas von demjenigen von H 7 + H 8. Es ist sehr bemerkenswert, dass selbst bei einem pH von mehr als 12 sich ein basisches Azid und nicht Oxyd bildet.

3. Die bei der Mischfällung entstehenden Kristallarten. Die Ergebnisse der Fällungsversuche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Fällungsprodukte von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit Mischungen von  $\text{NaN}_3$  und  $\text{NaOH}$ .

Versuchs-Nr.	$\text{NaN}_3 : \text{NaOH}$	Natur des Bodenkörpers nach 1 Std.	Dauer der Alterung	Natur des Endproduktes
F 1	1:0,5	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2 + \text{II}\beta$ (?)	14 + 46 Tage	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2 + \text{II}\beta$
F 2	1:1	—	14 + 46 Tage	$\text{II}\beta$
F 3	1:1,5	$\text{II}\gamma$	14 + 46 Tage	$\text{II}\gamma$
F 4	1:2	~ III	19 Tage	IV
F 5	1:2,5	III	24 Tage	IV
F 6	1:3	III	24 Tage	IV + Verunr.
F 7	1:4	bas. Bleinitrat	22 Tage	bas. Bleinitrat

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wurde beim Fällen von Bleinitratlösung mit Mischungen von  $\text{NaN}_3$  und  $\text{NaOH}$  keine der Kristallarten I erhalten, vielmehr entsteht bei einem Azidüberschuss ein Gemisch von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  und die Kristallart  $\text{II}\beta$ . Rein entsteht  $\text{II}\beta$ , wenn das Verhältnis  $\text{NaN}_3 : \text{NaOH}$  in der Fällungslösung 1 ist, d. h. es fällt eine oxydreichere Verbindung aus, als nach der Zusammensetzung des Fällungsmittels zu erwarten wäre. Das *Röntgen*-Diagramm von  $\text{II}\beta$  zeigt neben mehreren Reflexen, die mit solchen von  $\text{II}\alpha$  koinzidieren, eine Reihe z. T. recht intensiver neuer Reflexe (Fig. 1f).

Liegt das Verhältnis  $\text{N}_3^- : \text{OH}^-$  im Fällungsmittel zwischen 1:2 und 1:3, so scheidet sich primär die Kristallart III aus. Im Laufe von 2–3 Wochen wandelt sie sich aber in das basische Azid IV um.

Die Ausbildungsform und das *Röntgen*-Diagramm von IV sind stark verschieden von demjenigen aller übrigen basischen Bleiazide. IV bildet gleichaxige, unregelmässige Kriställchen; das *Röntgen*-Diagramm zeigt nur wenige intensive Linien (Fig. 1i).

III ist das einzige basische Bleiazid, das durch Hydrolyse von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  und durch Mischfällung erhalten wurde. Bei den Mischfällungsversuchen erwies es sich als instabil. Bei den Hydrolyseversuchen waren bei den Versuchen H 4–H 6 nach 12 Tagen noch keine Anzeichen einer Umwandlung festzustellen. Es ist aber durchaus möglich, dass auch unter den dort herrschenden Bedingungen III instabil ist, dass aber die Umwandlung stark gehemmt ist. In stärker alkalischem Milieu wandelt sich bei den Hydrolyseversuchen III in V um (vgl. H 7b + 7).

Ist das Verhältnis  $\text{N}_3^- : \text{OH}^-$  im Fällungsmittel 1:4 und kleiner, so scheidet sich aus der Bleinitratlösung hauptsächlich basisches Bleinitrat aus.

4. Umsetzung von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$  und Hydrolyse von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ . Wir haben nach den Angaben von *Wöhler & Krupko*<sup>1)</sup> eine Suspension von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 + \text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$  auf  $90^\circ$  erhitzt und erhielten ein in unregelmässigen Prismen kristallisierendes basisches Azid. Das *Röntgen*-Diagramm ist etwas verschieden von demjenigen von  $\text{I}\beta$ , so dass wir dieses Präparat als basisches Bleiazid  $\text{I}\gamma$  bezeichnet haben (Versuch W 2, Fig. 1d).

Basische Bleiazide, die genau das gleiche *Röntgen*-Diagramm ergaben, erhielten wir auch bei der Hydrolyse von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit Wasser bei Zimmertemperatur und bei  $90^\circ$  (vgl. die folgende Mitt.).

5. Zusammensetzung der basischen Bleiazide. Die Ergebnisse der Analysen der verschiedenen Präparate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3.**  
Analysenresultate.

Versuchs-Nr.	Form	%Pb	%N	%O (ber.)	Rest $\text{H}_2\text{O}$	Formel
Hy 2b	$\text{I}\alpha$	79,55	15,99	3,07	1,39	$\text{PbN}_3\text{O}_{0,5} 0,2 \text{H}_2\text{O}$
Hy 2c	$\text{I}\beta$	79,0	15,04	3,25	2,71	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,84}\text{O}_{0,53} 0,4 \text{H}_2\text{O}$
W 2	$\text{I}\gamma$	79,3	15,49	3,18	2,03	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,96}\text{O}_{0,52} 0,3 \text{H}_2\text{O}$
Hy 2a	$\text{II}\alpha$	80,2	12,19	3,87	3,73	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,75}\text{O}_{0,625} 0,5 \text{H}_2\text{O}$
Hy 3	$\text{II}\alpha$	82,55	12,50	3,98	0,97	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,75}\text{O}_{0,625} 0,15 \text{H}_2\text{O}$
F 2	$\text{II}\beta$	79,6	12,28	3,79	4,37	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,76}\text{O}_{0,62} 0,62 \text{H}_2\text{O}$
F 3	$\text{II}\gamma$	81,1	12,05	3,98	2,87	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,74}\text{O}_{0,63} 0,4 \text{H}_2\text{O}$
Hy 4	$\text{III}$	83,3	11,51	4,24	0,95	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,68}\text{O}_{0,66} 0,1 \text{H}_2\text{O}$
Hy 5	$\text{III}$	84,1	10,00	4,60	1,300	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,60}\text{O}_{0,70} 0,2 \text{H}_2\text{O}$
Hy 6	$\text{III}$	84,8	8,75	4,88	1,57	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,5}\text{O}_{0,75} 0,2 \text{H}_2\text{O}$
F 4	$\text{IV}$	79,0	7,10	4,76	9,14	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,44}(\text{OH})_{1,56} 0,5 \text{H}_2\text{O}$
F 5	$\text{IV}$	79,8	7,05	4,82	8,33	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,44}(\text{OH})_{1,56} 0,4 \text{H}_2\text{O}$
F 6	$\text{IV}$	82,6	6,89	5,07	5,44	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,41}\text{O}_{1,59} 0 \text{H}_2\text{O}^*$
Hy 7	$\text{V}$	86,0	6,73	5,36	1,91	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,4}\text{O}_{0,8} 0,25 \text{H}_2\text{O}$
H 8	$\text{V}$	86,3	6,92	5,34	1,44	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,4}\text{O}_{0,8} 0,2 \text{H}_2\text{O}$
H 9	$\text{V}$	86,9	3,43	6,06	3,63	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{0,2}\text{O}_{0,9} 0,5 \text{H}_2\text{O}$

\*) Nicht ganz rein.

Bei allen drei Formen von  $\text{I}$  ist das Verhältnis  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 : \text{PbO}$  rund 1; immerhin ist der Oxydgehalt bei  $\text{I}\beta$  und  $\text{I}\gamma$  deutlich etwas grösser. Der aus dem Restbetrag bestimmte Wassergehalt schwankt etwas, er ist aber durchwegs kleiner als  $1 \text{H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{Pb}(\text{N}_3)\text{PbO}$ , so dass nicht Hydroxyazide vorliegen können. Ob der Restbetrag ganz auf adsorbiertes Wasser und Verunreinigungen (z. B.  $\text{CO}_2$ ) zurückzuführen ist und verschiedene Modifikationen des Oxyazides  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{PbO}$  vorliegen, oder ähnlich wie z. B. beim  $\text{PbO}$ ,  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  eine Verbindung

<sup>1)</sup> B. 46, 2045 (1913).

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , also ein Oxyhydroxyazid, muss noch offengelassen werden.

Bei allen Formen von II ist das Verhältnis  $\text{Pb}(\text{N}_3) : \text{PbO}$  innerhalb der Analysengenauigkeit 3 : 5. Der aus dem Restbetrag berechnete Wassergehalt führt bei II $\beta$  genau zur Formel  $3 \text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ,  $5 \text{PbO}$ ,  $5 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Pb}(\text{N}_3)_{0.75} \text{Pb}(\text{OH})_{1.25}$ ; es könnte also hier ein Hydroxyazid vorliegen. Bei II $\alpha$  und II $\beta$  ist der Wassergehalt wiederum deutlich kleiner, so dass diese zweifellos nicht einfache Hydroxyazide, sondern eher Oxyazide sind.

Das basische Azid III hat keine konstante Zusammensetzung. Das Verhältnis  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 : \text{PbO}$  nimmt von 1 : 2 bei Präparat H 4 auf 1 : 3 bei Präparat H 6 ab. Der Restbetrag ist hier so klein, dass angenommen werden muss, dass ein Oxyazid vorliegt.

Die Präparate von IV F 4 und F 5, die keine wesentlichen Mengen von Verunreinigungen enthielten, ergaben beide ein Verhältnis von  $\text{Pb}(\text{N}_3) : \text{PbO} = 2 : 7$ , während das etwas verunreinigte Präparat F 6 einen etwas kleineren Azidgehalt enthielt. Der Wassergehalt ist bei IV wesentlich grösser als bei allen übrigen basischen Aziden. IV dürfte demnach ein richtiges Hydroxyazid sein.

Das basische Azid V besitzt bevorzugt die Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ,  $4 \text{PbO}$ ; bei grossem Laugenüberschuss können weiter Azid durch Sauerstoffionen ersetzt werden, mindestens bis zu einer Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{N}_3)$ ,  $9 \text{PbO}$ . Die Grösse des Restbetrages spricht wiederum dafür, dass ein Oxyazid vorliegt.

### Zusammenfassung.

1. Es werden drei neue Methoden zur Herstellung von basischen Bleiaziden beschrieben: a) Hydrolyse von Bleiazid mit Wasser; b) Umsetzung von Bleiazid mit Lauge; c) Fällung von Bleisalzlösung mit einer Mischung von Natriumazid und Natriumhydroxyd. Die verschiedenen Methoden liefern zum Teil auch verschiedene basische Azide.

2. Es konnten 9 verschiedene basische Bleiazide röntgenographisch identifiziert werden. Ihr Gehalt an Pb und  $\text{N}_3$  wurde analytisch ermittelt und der Gehalt an O und  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Restbetrag berechnet. Bei 8 der 9 Formen ist der berechnete Wassergehalt so klein, dass auf das Vorliegen von Oxy-, evtl. Oxyhydroxyazide geschlossen werden muss; nur eine der Verbindungen dürfte ein Hydroxyazid sein.

3. Zusammensetzung und Entstehung der verschiedenen Formen sind die folgenden:

I.  **$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{PbO}$** : I $\alpha$  instabiles Umsetzungsprodukt von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit 1 Äquiv. NaOH; I $\beta$  stabiles Umsetzungsprodukt von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit 1 Äquivalent NaOH; I $\gamma$  Umsetzungsprodukt von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{PbO}$ ,  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , Hydrolyseprodukt von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  mit Wasser.



II. **3 Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5 PbO**: II $\alpha$  Umsetzungsprodukt von Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1,2 Äquivalent NaOH; II $\beta$  Fällungsprodukt von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1 NaOH + 1 NaN<sub>3</sub>; II $\gamma$  Fällungsprodukt von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1,2 NaOH + 0,8 NaN<sub>3</sub>.

III. **(PbN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2 PbO – Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3 PbO**: Umsetzungsprodukt von Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1,33–1,6 Äquivalenten NaOH und instabiles Fällungsprodukt von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1,33 NaOH + 0,67 NaN<sub>3</sub> bis 1,5 NaOH + 0,5 NaN<sub>3</sub>.

IV. **2 Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 7 Pb(OH)<sub>2</sub>**: Stabiles Fällungsprodukt von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1,33 NaOH–0,67 NaN<sub>3</sub> bis 1,5 NaOH + 0,5 NaN<sub>3</sub>.

V. **Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 PbO bis Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 9 PbO**: Stabiles Umsetzungsprodukt von Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1,6 bis 4 Äquivalenten NaOH.

Universität Bern,  
Institut für anorganische, analytische  
und physikalische Chemie.

## 167. Zur Kenntnis der basischen Azide.

### II. Die Hydrolyse von Bleiazid

W. Feitknecht und M. Sahli.

(3. VI. 54.)

#### 1. Einleitung.

Wie in der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> erwähnt, hydrolysieren besonders die leichtlöslichen Azide zweiwertiger Metalle (z. B. von Zn, Ni, Co, Mn) unter Abscheidung von schwerlöslichen Hydroxyaziden. Aber auch das schwerlösliche Bleiazid wird durch Wasser langsam in basisches Azid und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten. Diese Hydrolyse der Salze schwacher Säuren, vor allem zweiwertiger Metalle, unter Bildung von schwerlöslichen Hydroxyprodukten, ist eine ganz allgemeine Erscheinung. Sie ist aber unseres Wissens bis jetzt noch nicht allgemein theoretisch behandelt worden. Wir möchten deshalb, bevor wir auf die Hydrolyse von Bleiazid eingehen, zunächst die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren unter Bildung von schwer löslichen Hydrolyseprodukten ganz allgemein diskutieren.

Wir benutzen bei unseren Überlegungen die Konzentration der gelösten Molekeln und Ionen. Bei genaueren Rechnungen wäre von den Aktivitäten auszugehen. Da für die später zu behandelnden konkreten Fälle die entsprechenden Daten über die Aktivitäten ohnehin fehlen, sehen wir von deren Einführung ab.

<sup>1)</sup> W. Feitknecht & M. Sahli, Helv. **37**, 1423 (1954), im folgenden mit I bezeichnet,