

II. **3 Pb(N₃)₂, 5 PbO**: II α Umsetzungsprodukt von Pb(N₃)₂ mit 1,2 Äquivalent NaOH; II β Fällungsprodukt von Pb(NO₃)₂ mit 1 NaOH + 1 NaN₃; II γ Fällungsprodukt von Pb(NO₃)₂ mit 1,2 NaOH + 0,8 NaN₃.

III. **(PbN₃)₂, 2 PbO – Pb(N₃)₂, 3 PbO**: Umsetzungsprodukt von Pb(N₃)₂ mit 1,33–1,6 Äquivalenten NaOH und instabiles Fällungsprodukt von Pb(NO₃)₂ mit 1,33 NaOH + 0,67 NaN₃ bis 1,5 NaOH + 0,5 NaN₃.

IV. **2 Pb(N₃)₂, 7 Pb(OH)₂**: Stabiles Fällungsprodukt von Pb(NO₃)₂ mit 1,33 NaOH–0,67 NaN₃ bis 1,5 NaOH + 0,5 NaN₃.

V. **Pb(N₃)₂, 4 PbO bis Pb(N₃)₂, 9 PbO**: Stabiles Umsetzungsprodukt von Pb(N₃)₂ 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.

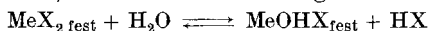
Wie in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ erwähnt, hydrolysieren besonders die leichtlöslichen Azide zweiwertiger Metalle (z. B. von Zn, Ni, Co, Mn) unter Abscheidung von schwerlöslichen Hydroxyaziden. Aber auch das schwerlösliche Bleiazid wird durch Wasser langsam in basisches Azid und Stickstoffwasserstoffsäure 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.

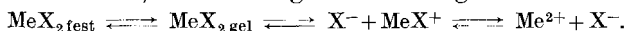
¹⁾ W. Feitknecht & M. Sahli, Helv. **37**, 1423 (1954), im folgenden mit I bezeichnet,

2. Allgemeine Theorie der Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren unter Bildung von schwerlöslichen Hydrolyseprodukten.

Vor allem die Salze zweiwertiger Metalle geben bei der Hydrolyse schwerlösliche Oxy- oder Hydroxyverbindungen, und zwar können sich basische Salze verschiedener Zusammensetzung und schliesslich Hydroxyde oder Oxyde bilden. Wir betrachten zuerst die Hydrolyse eines schwerlöslichen Salzes (MeX_2) der schwachen Säure HX unter Bildung von MeOHX , also die Umsetzung



Berücksichtigt man, dass MeX_2 unter Umständen nicht vollständig dissoziiert ist, so sind folgende Gleichgewichte zu betrachten.



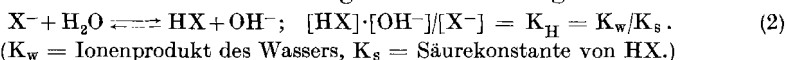
Die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$[\text{MeX}_2] = K_1; [\text{MeX}^+] \cdot [\text{X}^-] / [\text{MeX}_2] = K_2; [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{X}^-] / [\text{MeX}^+] = K_3.$$

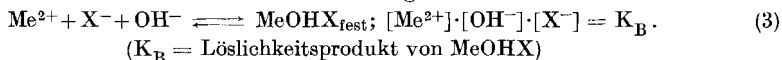
Daraus ergibt sich:

$$[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{X}^-]^2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K_A \text{ (Löslichkeitsprodukt von } \text{MeX}_2\text{)}. \quad (1)$$

X^- setzt sich mit Wasser nach folgender Gleichung um:



Die OH^- -Ionen setzen sich mit den Me^{2+} - und X^- -Ionen zu MeOHX um, was sich etwas vereinfacht wie folgt formulieren lässt:



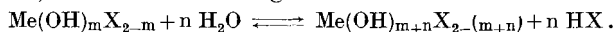
Aus diesen Beziehungen ergibt sich ein sehr einfacher Ausdruck für die Konzentration der freien Säure HX über einem Gemisch von festem $\text{MeX}_2 + \text{MeOHX}$ in wässriger Suspension. Aus Gleichung (2), unter Berücksichtigung von (1) und (3), ergibt sich:

$$[\text{HX}] = K_w \cdot [\text{X}^-] / K_s \cdot [\text{OH}^-] = K_w \cdot K_A / K_s \cdot K_B. \quad (4)$$

Nimmt der Dampfdruck der Säure in verdünnter Lösung linear mit der Konzentration zu, wie dies z. B. bei der Stickstoffwasserstoffsäure der Fall ist¹⁾, gilt also $p_{\text{HX}} = k \cdot [\text{HX}]$, so lässt sich auch der Dampfdruck der Säure, der sich über einem feuchten Gemisch von $\text{MeX}_2 + \text{MeOHX}$ einstellt, in einfacher Weise aus der Säurekonstanten und den Löslichkeitsprodukten von MeX_2 und MeOHX berechnen:

$$p_{\text{HX}} = k \cdot K_w \cdot K_A / K_s \cdot K_B. \quad (5)$$

Ein niedrig basisches Salz kann weiter in ein höher basisches hydrolysieren, was man wie folgt formulieren kann:



Ist $K_{\text{BI}} = [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^m [\text{X}^-]^{2-m}$ das Löslichkeitsprodukt von Hydroxysalz I und $K_{\text{BIH}} = [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^{m+n} [\text{X}^-]^{2-(m+n)}$ das Löslich-

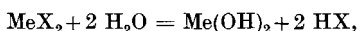
¹⁾ Unveröffentlichte Versuche; vgl. S. 1435.

keitsprodukt von Hydroxysalz II, so ergibt sich für die Konzentration von HX über einer wässrigen Suspension von Hydroxysalz I und II die Beziehung:

$$[\text{HX}] = K_w \cdot \sqrt[4]{\overline{K}_{\text{BI}}} / K_s \cdot \sqrt[4]{\overline{K}_{\text{BII}}} \quad (6)$$

Gleichung (4) ist ein Spezialfall von Gleichung (6), für den $m = 0$ und $n = 1$ ist.

Wird MeX_2 direkt zum Hydroxyd hydrolysiert, nach der Gleichung:



so ergibt sich für die Konzentration von HX:

$$[\text{HX}] = K_w \cdot \sqrt[4]{\overline{K}_A} / K_s \cdot \sqrt[4]{\overline{K}_H} \quad (7)$$

($\overline{K}_H = [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$, Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds)

Ist MeX_2 leichtlöslich und unvollkommen dissoziiert, so hängt die Konzentration von HX, die sich über einem festen Hydrolysenprodukt $\text{Me}(\text{OH})_m \text{X}_{2-m}$ einstellt, in recht komplizierter Weise von $[\text{MeX}_2]$, K_2 und K_3 ab. Bei vollständiger Dissoziation von MeX_2 und Bildung von MeOHX ergibt sich für die Konzentration von HX die einfache Beziehung:

$$[\text{HX}] = K_w \cdot 4 c^3 / K_s \cdot K_B, \quad (8)$$

wenn c die Gesamtkonzentration von MeX_2 in der Lösung bedeutet.

3. Das Löslichkeitsprodukt von Bleiazid und basischem Bleiazid I.

Zur Beurteilung der Hydrolysierbarkeit von Bleiazid ist nach Gleichungen (4) und (5) die Kenntnis der Löslichkeitsprodukte von Bleiazid und basischem Bleiazid erforderlich.

Das Löslichkeitsprodukt von Bleiazid, und zwar das Konzentrationslöslichkeitsprodukt, kann aus der Löslichkeit von Bleiazid berechnet werden, wenn dieses vollständig dissoziiert. *Wöhler & Krupko*¹⁾ haben die Löslichkeit von Bleiazid bestimmt und fanden bei 18° den Wert von $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Wir haben eine Neubestimmung vorgenommen. 200 mg $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ wurden in 150 ml destilliertem und ausgekochtem Wasser 20 Tage bei Zimmertemperatur (ca. 20°) geschüttelt. Die gesättigte Lösung wurde eingedampft und das Blei als Sulfat bestimmt. Wir fanden eine Löslichkeit von $8,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Unter Annahme vollständiger Dissoziation erhält man ein Konzentrationslöslichkeitsprodukt von

$$k_e = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{N}_3^-]^2 = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

Die Ionenstärke dieser Lösung beträgt $I = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Berechnet man für diese Ionenstärke die Aktivitätskoeffizienten für die Blei- und die

¹⁾ B. 46 B, 2045 (1913).

Azidionen, so erhält man aus dem Konzentrations- das thermodynamische Löslichkeitsprodukt

$$K = k_c \cdot f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot f_{\text{N}_3^-}^2 = 2,6 \cdot 0,80 \cdot 0,94^2 \cdot 10^{-9} = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

Kürzlich hat *Suzuki*¹⁾ aus EMK-Messungen thermodynamische Daten für Silber-, Thallium(I)-, Quecksilber- und Bleiazid bestimmt. Daraus erhält man für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt von Bleiazid bei 25° einen Wert von:

$$K = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Er steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der Löslichkeit berechneten. Man darf daraus schliessen, dass Bleiazid praktisch vollständig dissoziiert ist.

Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO sind wir so vorgegangen, dass wir mit RaD indiziertes Bleiazid durch Fällen von indizierter Bleinitratlösung mit Natriumazid herstellten. In diesem Präparat ermittelten wir das Verhältnis von Pb zu RaD. Eine bestimmte Menge dieses Bleiazides wurde mit der berechneten Menge 0,01-n. NaOH zu $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO umgesetzt und das Gemisch bei 20° geschüttelt. In einem Teil der überstehenden Lösung wurde nach einer Stunde und nach 8 Tagen die Bleiionenkonzentration aus der Radioaktivität sowie das pH mit einer Glaselektrode (20°) bestimmt. Die Werte waren nach 8 Tagen nicht wesentlich verschieden von den nach 1 Stunde bestimmten, so dass angenommen werden darf, dass sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass der Bodenkörper aus basischem Azid I β bestand (vgl. I). Da die Lösung praktisch neutral war, entspricht die Azidkonzentration der Konzentration der zugesetzten Lauge.

Die in zwei Parallelversuchen nach 8 Tagen erhaltenen Werte für das pH und die Bleiionenkonzentration und das daraus berechnete gemischte Löslichkeitsprodukt $k_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot [\text{N}_3^-]$ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

pH	$\text{Pb}^{2+} \cdot 10^6$	$k_s \cdot 10^{15}$
6,8	4,2	2,6
7,2	2,1	3,4

Als Mittelwert erhalten wir demnach für das gemischte Löslichkeitsprodukt von β $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO

$$k_s = 3 \cdot 10^{-15} \text{ (20°).}$$

Da der mittlere Aktivitätskoeffizient einer 0,01-n. NaN_3 -Lösung 0,91 betragen dürfte, so liegt die bei der Umrechnung von k_s auf K_s anzubringende Korrektur innerhalb der Genauigkeit des oben angegebenen Wertes.

4. Versuche über die Hydrolyse von Bleiazid.

a) Qualitative Versuche: Wird in Wasser suspendiertes Bleiazid auf dem Wasserbad erhitzt (90°) und das abdestillierende Wasser immer wieder erneuert, so wandelt sich das Azid im Laufe weniger Tage vollständig in die γ -Form von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO um (vgl. I).

¹⁾ *Shin Suzuki*, J. chem. Soc. Japan **73**, 150, 278 (1952).

Wesentlich langsamer erfolgt die Hydrolyse von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ bei Zimmertemperatur; auch in diesem Falle entsteht γ $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO . In beiden Fällen bildet das basische Azid unregelmässige, säulenförmige Kristalle.

Der Hydrolyseversuch bei Zimmertemperatur wurde wie folgt durchgeführt: 0,5 g grobkristallines Bleiazid wurden in einer Kristallierschale mit 30 cm³ Wasser übergossen und in einem Vakuumexsikkator neben ein Gefäss mit 10-prozentiger Natronlauge gestellt. Nach 30 Tagen war ein Teil des Wassers des Bleiazid-Gemisches in das Gefäss mit Lauge hinüberdiffundiert. Am Boden des Gefässes befand sich noch unverändertes, schwach gelblich gefärbtes Bleiazid. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm wenig einer reinweissen, ziemlich grobkristallinen Verbindung. Sie liess sich röntgenographisch als γ $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO identifizieren.

Bleiazid wird auch durch Wasserdampf langsam hydrolysiert. Leitet man z. B. feuchte kohlenstofffreie Luft über Bleiazid und hängt in den abziehenden Gasstrom ein Kupferblech, so überzieht sich dieses langsam mit Kupferazid. Die Umsetzung ist allerdings so langsam, dass es uns auch bei einem sich über 4 Monate erstreckenden Versuch nicht gelang, die Bildung von basischem Azid röntgenographisch nachzuweisen.

b) Bestimmung des Hydrolysegleichgewichtes zwischen $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO . Die Bildung von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO in den oben erwähnten Versuchen ist darauf zurückzuführen, dass sich in einer wässrigen Suspension von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ freie HN_3 bildet, die sich langsam verflüchtigt. Die Konzentration der HN_3 sowie ihr Dampfdruck lässt sich nach den Gleichungen (4) und (5) berechnen.

Die Angaben über die Säurekonstante von HN_3 weichen etwas voneinander ab. Wir benutzten den Wert von $2,1 \cdot 10^{-5}$ ¹⁾. Für das Ionenprodukt des Wassers benutzten wir den Wert von 20° , d. h. $K_w = 6,81 \cdot 10^{-15}$ ²⁾. Da die über dem Bodenkörper befindliche Lösung sehr verdünnt ist, dürfen wir ohne weiteres das Konzentrations- bzw. gemischte Löslichkeitsprodukt von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ bzw. $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO benutzen. Bekannt ist nur das Löslichkeitsprodukt von β $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO , während bei der Hydrolyse die γ -Form entsteht. Die Löslichkeitsprodukte der beiden Formen dürften aber nur wenig voneinander abweichen. Wir erhalten dann:

$$[\text{HN}_3] = \frac{6,81 \cdot 10^{-15} \cdot 2,6 \cdot 10^{-9}}{2,1 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-15}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ m.}$$

Über die Abhängigkeit des HN_3 -Druckes von der Konzentration der Lösung finden sich in der Literatur keine Angaben. Messungen nach der dynamischen Methode³⁾ bei 18° ergaben, dass in HN_3 -Lösungen bis zu ca. 5 Mol/l p_{HN_3} linear mit der Konzentration ansteigt, und zwar nach der Beziehung⁴⁾:

$$p_{\text{HN}_3} = 51 \cdot [\text{HN}_3].$$

1) Nach Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., 1949, p. 843, 2,14 für 18° .

2) H. S. Harned & B. Owen, The physical Chemistry of electrolytic solutions, p. 485 (1950).

3) Vgl. z. B. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochem. Messungen, 5. Aufl., S. 282.

4) Unveröffentlichte Versuche. Apparatur analog Bredig & Shirads, Z. El. Chem. 33, 240 (1927).

Über einem in Wasser suspendierten Gemisch von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 + \text{Pb}(\text{N}_3)_2$, PbO stellt sich demnach ein HN_3 -Druck ein von $p_{\text{HN}_3} = 51 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg ein.

Zur experimentellen Prüfung des Hydrolysegleichgewichtes von Bleiazid und basischem Azid wurde ein kleines Rundkölbchen mit Schliff, an dessen Hals ein seitlicher Ansatz angeschmolzen war, mit 15 cm³ destilliertem, ausgekochtem Wasser beschickt; in den seitlichen Ansatz wurden 0,5 g $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ eingefüllt. Das Gefäß wurde nach dem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe in einen Thermostaten von 20° gestellt. Von Zeit zu Zeit wurden dem Kölbchen je 2 cm³ Flüssigkeit entnommen und darin die Konzentration der Stickstoffwasserstoffsäure kolorimetrisch mit FeCl_3 bestimmt¹⁾. Der HN_3 -Gehalt der Flüssigkeit nahm zunächst rasch, später langsamer zu. Nach 2½ Monaten wurde eine Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-4}$ -m. gemessen, was einem p_{HN_3} von $1,8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg entspricht.

Durch die Hydrolyse des Bleiazides und durch die Diffusion der dabei entstehenden HN_3 in die benachbarte wässrige Phase entsteht demnach eine Lösung von HN_3 , deren Konzentration recht gut der aus den Löslichkeitsprodukten von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{N}_3)_2, \text{PbO}$ berechneten entspricht.

Zusammenfassung.

1. Die Hydrolyse der Salze schwacher einbasischer Säuren zu schwerlöslichen Hydroxyverbindungen wird theoretisch behandelt, und es wird gezeigt, dass, falls auch das Ausgangsmaterial schwerlöslich ist, sich die Konzentration der entstehenden freien Säure aus den Löslichkeitsprodukten der Ausgangsverbindung und des Endproduktes berechnen lässt.

2. Die Löslichkeitsprodukte von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ und $\beta \text{Pb}(\text{N}_3)_2, \text{PbO}$ werden bestimmt und daraus wird berechnet, dass die Konzentration der HN_3 , die sich in einer wässrigen Suspension von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ausbildet, $2,8 \cdot 10^{-4}$ -m. beträgt.

3. Es wird gezeigt, dass $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ durch Wasser bei Zimmertemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rascher zu $\gamma \text{Pb}(\text{N}_3)_2, \text{PbO}$ hydrolysiert wird, wenn die entstehende HN_3 verdunsten kann.

4. Die Konzentration der HN_3 -Lösung, die bei der Hydrolyse von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ entsteht, wird experimentell zu $1,8 \cdot 10^{-4}$ -m. ermittelt, was mit den theoretisch berechneten Werten befriedigend übereinstimmt.

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

¹⁾ *Dennis & Browne, Am. Soc. 26, 603 (1904).*