

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

## Über die Einführung der Azidgruppe in Komplexsalze<sup>1)</sup>

Von **Wilhelm Strecker** und **Ernst Schwinn**

(Eingegangen am 21. März 1939)

Die Untersuchungen der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die von Curtius und Rissom<sup>2)</sup> durchgeführt wurden, beschränkten sich in der ersten Zeit nach ihrer Entdeckung hauptsächlich auf die Darstellungsmethoden, explosiven Eigenschaften und die sonstigen physikalischen Konstanten. Schon dabei zeigte sich, daß die Azide in vieler Beziehung den Chloriden ähneln, so daß man in späterer Zeit den Azidrest unter die „Pseudohalogene“ eingereiht hat. Nicht nur bei einfachen Chloriden ließ sich ein Chloratom durch die Azidgruppe ersetzen, sondern auch bei Halogenosalzen war dieser Ersatz möglich. Auch in anderen komplexen Salzen, in denen Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin als Komponenten des Komplexes auftraten, konnte die Azidgruppe ein Chloratom ersetzen, und von Curtius und Rissom<sup>3)</sup>, E. Oliveri-Mandalà und G. Comella<sup>4)</sup>, L. M. Dennis und H. Isham<sup>5)</sup> sind bei verschiedenen Metallen schon pyridin- und ammoniakhaltige Metallazide dargestellt worden. Eine systematische Substitution von Chlor in Komplexsalzen des Kobalts ist zuerst von W. Strecker und H. Oxenius<sup>6)</sup> in Angriff genommen worden. Dabei hat sich gezeigt, daß es nicht nur möglich ist, ionogen gebundene Chloratome gegen den Azidrest einzutauschen,

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] 58, 261—309 (1898).

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] 58, 294 (1898).

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 52, I, 112—115 (1921—1922).

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 29, I, 19—22 (1907); C. 1907, I 1, 930—931.

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 218, 151—160 (1934).

sondern daß es auch gelingt, die gleiche Substitution innerhalb des Komplexes zu erreichen.

Um festzustellen, ob auch bei anderen Metallen, die nicht im gleichen Maße wie das Kobalt zur Komplexbildung befähigt sind, Verbindungen analoger Art existenzfähig seien, haben wir eine größere Reihe von Elementen aus den verschiedenen Gruppen des periodischen Systems auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Komplexsalzen, in denen an Stelle von Chlor die Azidgruppe enthalten ist, geprüft.

Beim Silber und beim Thallium hatten unsere Versuche keinen Erfolg, da aus den Lösungen, die die Komponenten der Komplexsalze enthielten, beim Eindunsten Ammoniak entwich, so daß stets Silberazid oder Thalliumazid zurückblieb.

Beim Kupfer entstand an Stelle des erwarteten Tetramminsalzes ein Komplexsalz, das der Formel  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{N}_6$  entsprach. Die Abspaltung des Ammoniaks läßt sich hier verhindern, wenn in einer Ammoniakatmosphäre eingedunstet wird, oder wenn die Temperatur durch Verwendung von flüssigem Ammoniak bei der Erzeugung des Komplexsalzes möglichst niedrig gehalten wird. Die Amminsalze stehen hinsichtlich ihrer explosiven Eigenschaften den einfachen Aziden nicht nach. Sie färben sich bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen allmählich dunkel und detonieren dann mit äußerster Heftigkeit, so daß vielleicht angenommen werden darf, daß aus dem Amminazid zunächst das Kupferazid unter Verlust des Ammoniaks entsteht.

Das Komplexsalz, in dem an Stelle von Ammoniak Pyridinreste getreten sind, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Hier ist der Rückgang des Pyridingehaltes von 4 Mol. Pyridin auf 2 Mol. auf keine Weise zu verhindern, und auch die Auflösung von Kupferazid in Pyridin führt nicht zu einem pyridinreicheren Produkt.

Desgleichen scheint es auch nicht möglich zu sein, mehr als 2 Mol. Äthylendiamin in das komplexe Azid hineinzubringen, denn sowohl bei der Umsetzung eines komplexen Sulfates mit 3 Mol. Äthylendiamin als auch bei der Auflösung von Kupferazid in überschüssigem Äthylendiamin wurde stets ein Azid mit 2 Mol. Äthylendiamin im Komplex erhalten.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Komplexsalzen, aus deren Lösungen beim Eindunsten das Ammoniak entwich,

verlieren die Lösungen der Zinkamminazide Stickstoffwasserstoffsäure, da bei mehreren Versuchen stets azidfreie Produkte erhalten wurden.

Es scheint daher die von L. M. Dennis und H. Isham<sup>1)</sup> angegebene Methode der Ausfällung des Diammin-zinkazids aus methylalkoholischer Lösung von Zinkazid mit gasförmigem Ammoniak die einzige Möglichkeit zur Gewinnung von solchen Verbindungen zu sein. Anders ist es bei den Komplexsalzen mit organischen Komponenten, denn Dipyridin-zinkazid entsteht glatt durch Fällung von Dipyridin-zinkchlorid mit Natriumazid in siedendheißer wäßriger Lösung. L. M. Dennis und H. Isham<sup>2)</sup> haben das gleiche Salz durch Umsatz von Zinkazid mit Pyridin erhalten. Vom Äthylendiamin wurden sogar 3 Mol. in den Komplex übernommen, wenn man das Salz Triäthylendiamin-zinkchlorid mit Silberazid umsetzt.

Cadmiumazid lagert 2 Ammoniakmoleküle oder 2 Mol. eines Amins ein.

Ganz anders verhält sich das Quecksilber. Aus einer heißen Lösung von Mercuriazid fällt Ammoniak ein gelbes, sehr explosives Krystallpulver. Das gleiche Produkt entsteht, wenn man Quecksilberazid unter Zugabe von Ammoniumazid in Ammoniak auflöst und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der Analyse enthält diese Verbindung 2 Atome Quecksilber und 4 Atome Stickstoff, von denen 3 zu einer Azidgruppe gehören, da durch Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure daraus frei gemacht wird. Die Verbindung ist also ein Salz der Stickstoffwasserstoffsäure und analog zusammengesetzt wie das von E. O. Franklin<sup>3)</sup> dargestellte Ammon-basische Mercurijodid und das Ammon-basische Mercuribromid, für die die Formeln  $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{J}$  und  $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{Br}$  angenommen werden. Sie ist demgemäß als Ammon-basisches Mercuriazid zu bezeichnen, für das die Formel  $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{N}_3$  in Betracht kommt.

Bei der Behandlung des Quecksilberazids mit Pyridin erfolgt Einlagerung unter Bildung einer Verbindung von der Formel  $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]\text{N}_6$ .

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **29**, I, 20 (1907).

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **29**, I, 21 (1907).

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **46**, 21—24 (1905).

Bei den komplexen Aziden des Chroms schied das einfache Chromazid als Ausgangsmaterial völlig aus, da das dem Chromchlorid entsprechende Azid<sup>1)</sup> zu wenig beständig ist, genau so wie auch bei den früher bearbeiteten komplexen Aziden des Kobalts das einfache Kobaltazid nicht als Ausgangsmaterial dienen konnte. Man mußte vielmehr hier wie dort von den fertigen Komplexsalzen ausgehen und durch Substitution der Sulfatgruppe oder des Chlors die Azidverbindung zu erhalten versuchen.

So konnte aus dem Hexamin-chromisulfat oder -chlorid das Hexamin-chromiazid gewonnen werden. Desgleichen entstanden aus dem Chloro-pentammin-chromisulfat oder -chlorid die entsprechenden Azide.

Versuche in Salzen dieser Art, die Azidgruppe mit nicht-ionogener Bindung in den Komplex einzuführen, ließen sich leider nicht durchführen. Carbonatosalze, die beim Kobalt diesen Effekt zu erreichen gestatten, sind in der Reihe des Chroms nicht bekannt. Oxalatosalze und Aquosalze, bei denen der Ersatz versucht wurde, bleiben beim Aufdestillieren von Stickstoffwasserstoffsäure unverändert.

Beim Nickel werden 6 Mol. Ammoniak oder Pyridin oder 3 Mol. Äthylendiamin in das Azid eingelagert. Diese Verbindungen sind aber nicht sehr beständig. Sie geben beim Liegen an der Luft Ammoniak bzw. Pyridin ab und gehen in Verbindungen mit 2 Mol. Ammoniak oder Pyridin im Komplex über.

Versuche über die explosiven Eigenschaften der komplexen Azide ließen erkennen, daß in erster Linie die Explosivkraft des Azids abhängig ist von dem dem Komplex zugrunde liegenden Metallazid. Die komplexen Amminverbindungen sind weniger stoß- und schlagempfindlich, beim Erhitzen aber detonieren sie ebenso heftig wie die Metallazide. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Beobachtung, daß die Amminverbindung beim Erhitzen zunächst Ammoniak abspaltet und in das Azid übergeht, das dann detouiert. Die Salze, die Pyridin im Komplex enthalten, explodieren beim raschen Erhitzen mit

---

<sup>1)</sup> E. Oliveri-Mandalà u. G. Comella, Gazz. chim. ital. I 52, 114 (1921—1922).

wesentlich geringerer Heftigkeit, da hier die Pyridinmoleküle wahrscheinlich die Empfindlichkeit stark herabsetzen. Ebenso ist die Stoß- und Schlagempfindlichkeit stark gemindert. Beim langsamen Erhitzen geben diese Verbindungen das Pyridin unter Verfärbung ab. Es hinterbleiben jetzt die einfachen Azide mit ihrer früheren Explosivkraft. Eine Ausnahme von diesem Verhalten machen die komplexen Azide mit Äthylendiamin. Beim Erhitzen schmelzen diese Verbindungen nämlich zuerst, färben sich dann dunkel und verpuffen.

Auch in wäßriger Lösung zeigen die Äthylendiaminderivate ein abweichendes Verhalten. Sie sind, abgesehen von den Chromverbindungen, die besonders leicht hydrolysiert werden, beim Erwärmen ihrer Lösungen beständig, während die Ammin- und Pyridinderivate Stickstoffwasserstoffsäure, Ammoniak und Pyridin abspalten.

### Versuche<sup>1)</sup>

#### Diammin-kupferazid

Das Salz wurde aus einer Lösung von 2 g Tetramminkupfersulfat mit einem Überschuß von Natriumazidlösung gefällt. Der Niederschlag wird durch gründliches Waschen mit Wasser vom anhaftenden Natriumazid und Sulfat befreit und dann vorsichtig getrocknet. Das gleiche Salz erhält man in großen stahlblauen, im durchfallenden Licht dunkelgrün aussehenden Krystallen, wenn man Kupferazid, das aus Kupfervitriollösung mit Natriumazidlösung gefällt wurde, in konz. Ammoniak auflöst und die tiefblaue Lösung an der Luft eindunsten läßt.

0,1997 g Subst.: 0,0697 g Cu. — 0,1505 g Subst. verbrauchten 16,6 ccm n/10 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0,1046 g Subst. verbrauchten 11,52 ccm n/10-NaOH.

[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	Ber. Cu 34,99	NH <sub>3</sub> 18,75	N <sub>3</sub> 46,26
	Gef. „ 34,90	„ 18,79	„ 46,28

In kaltem Wasser ist das Diammin-kupferazid gänzlich unlöslich. Durch längeres Erwärmen oder Kochen mit Wasser wird das Salz unter Stickstoffwasserstoffsäureabspaltung zersetzt. Es entstehen zunächst hellgrün gefärbte, später braune

<sup>1)</sup> Genaue Arbeitsvorschriften finden sich in der Dissertation von E. Schwinn. Marburg 1937.

Zersetzungsprodukte, die nicht mehr explosiv sind. Verd. und konz. Säuren lösen das Diammin-kupferazid unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Die Empfindlichkeit gegen Stoß und Reibung ist beim Diammin-kupferazid geringer als beim Kupferazid. Dagegen explodiert es, auf dem Metallspatel erhitzt, ebenso heftig wie das Kupferazid.

#### Tetrammin-kupferazid

0,5 g Kupferazid wurden in einem mit Kohlensäure-Äthermischung gekühlten Röhrchen mit flüssigem Ammoniak überschichtet und einige Minuten der Einwirkung des flüssigen Ammoniaks überlassen. Wenn dann aus dem durch ein Natronkalkrohr vor dem Luftzutritt geschützten Röhrchen das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet wird, so hinterbleibt das Tetrammin-kupferazid.

0,3818 g Subst.: 0,1085 g Cu. — 0,2437 g Subst. verbrauchten 44,12 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0,4169 g Subst. verbrauchten 39,58 ccm NaOH.

[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	Ber.	Cu 29,47	NH <sub>3</sub> 31,58	N <sub>3</sub> 38,96
	Gef.	„ 28,42	„ 30,83	„ 39,90

Das Salz löst sich in Wasser auf unter sofortiger Abspaltung von Ammoniak. Der gleiche Ammoniakverlust erfolgt auch beim Liegen an der Luft. In beiden Fällen gehen 2 Mol. Ammoniak verloren, und es entsteht das Diammin-kupferazid.

#### Dipyridin-kupferazid

1—2 g Tetrapyridin-kupfersulfat<sup>1)</sup> wurden mit der berechneten Menge Natriumazid, beides in wäßriger Lösung, zusammengebracht. Es fällt sofort ein braungrüner Niederschlag aus, der gut gewaschen, auf Ton getrocknet und im evakuierten Kaliexsiccator von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit wurde. Aus Pyridin krystallisiert das Salz in schönen dunkelgrünen Krystallnadeln.

Das gleiche Produkt entsteht beim Auflösen von Kupferazid in warmem Pyridin. Man erhält hier zunächst eine tief dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Eindunsten an der Luft das Dipyridin-kupferazid in langen, schön ausgebildeten, zu Büscheln angeordneten Nadeln abscheidet.

<sup>1)</sup> S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] 33, 502 (1886).

0,4699 g Subst.: 0,0971 g Cu. — 0,4856 g Subst. verbrauchten  
31,66 ccm n/10-NaOH.



Ber. Cu 20,80 N<sub>3</sub> 27,49 Gef. Cu 20,66 N<sub>3</sub> 27,40

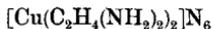
Das Dipyridin-kupferazid ist in Wasser in der Kälte vollkommen unlöslich, in der Wärme wird es zersetzt. Alkohol löst das Pyridin ebenfalls nicht. Verd. und konz. Säuren lösen das Salz, indem sie Stickstoffwasserstoffsäure frei machen. Bei längerem Liegenlassen an der Luft wird unter Braunfärbung der Substanz Pyridin abgespalten. Erhitzt man das Salz auf dem Spatel, so spaltet es Pyridin ab, färbt sich braun und detoniert.

### Diäthylendiamin-kupferazid

3–5 g Triäthylendiamin-kupfersulfat<sup>1)</sup> wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Bariumazid umgesetzt. Die blauen Krystalle, die sich aus dem Filtrat vom Bariumsulfat abschieden, wurden durch mehrfaches Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt.

Will man das Salz durch direkte Vereinigung von Kupferazid mit Äthylendiamin darstellen, so trägt man 2 g Kupferazid in etwas weniger als die berechnete Menge warmen Äthylendiamins ein, um einen Überschuß des Amins zu vermeiden, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit schwer zu entfernen ist. Das Salz kann durch Verreiben mit Alkohol zur Krystallisation gebracht werden.

0,6305 g Subst.: 0,1488 g Cu. — 0,3146 g Subst. verbrauchten  
23,55 ccm n/10-NaOH.



Ber. Cu 23,74 N 31,39 Gef. Cu 23,60 N<sub>3</sub> 31,46

Das Diäthylendiamin-kupferazid ist in kaltem und warmem Wasser löslich. In Alkohol ist es schwer löslich. Verdünnte und konzentrierte Säuren lösen das Komplexsalz unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure. Erhitzt man das Produkt auf dem Spatel, dann schmilzt es, verfärbt sich und verpufft mit heller Feuererscheinung.

<sup>1)</sup> A. Werner u. W. Spruck, Z. anorg. allg. Chem. 21, 219 (1899).

## Dipyridin-zinkazid

2—3 g Zinkdipyridinchlorid<sup>1)</sup> werden unter Zusatz von 2—3 Tropfen Pyridin in siedendem Wasser gelöst. Aus der Lösung fallen mit Natriumazid weiße nadelförmige Krystalle, die aus siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin umkrystallisiert werden.

0,2663 g Subst.: 0,2944 g (ZnPy<sub>2</sub>)(CNS)<sub>2</sub><sup>2)</sup>. — 0,2956 g Subst. verbrauchten 19,31 ccm n/10-NaOH.

[Zn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N<sub>6</sub> Ber. Zn 21,26 N<sub>8</sub> 27,33 Gef. Zn 21,28 N<sub>8</sub> 27,45

Das Dipyridin-zinkazid ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich. In heißem Wasser zersetzt es sich unter Abspaltung von Pyridin und Stickstoffwasserstoffsäure. Durch Zusatz einiger Tropfen Pyridin kann diese Zersetzung verhindert werden. In kaltem Alkohol ist es ebenfalls unlöslich, in warmem löst es sich u. Zers. Säuren treiben Stickstoffwasserstoffsäure aus.

## Triäthylendiamin-zinkazid

2—3 g Triäthylendiamin-zinkchlorid<sup>3)</sup> werden gelöst in wenig Wasser mit überschüssigem, frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberazid 3—4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Filtrat vom überschüssigen Silberazid und vom Chlorsilber wird zur Krystallisation eingedunstet. Die Krystalle werden mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,2982 g Subst.: 0,1367 g Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0,4037 g Subst. verbrauchten 24,24 ccm n/10-NaOH.

[Zn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>N<sub>6</sub> Ber. Zn 19,83 N<sub>8</sub> 25,50 Gef. Zn 19,67 N<sub>8</sub> 25,23

Das Triäthylendiamin-zinkazid löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und erleidet beim Kochen in beiden Lösungsmitteln Zersetzung unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Erhitzt man es, dann schmilzt es, verfärbt sich und brennt dann ab. Bei ganz langsamem Erhitzen verpufft es.

## Diammin-cadmiumazid

Das Salz wurde erhalten durch Auflösen von 2 g Cadmiumazid in konz. Ammoniak und Fällen mit Aceton.

<sup>1)</sup> W. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1578—1580 (1888).

<sup>2)</sup> G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem. 73, 356—359 (1928).

<sup>3)</sup> A. Werner, Z. anorg. allg. Chem. 21, 223 (1899).

0,2906 g Subst.: 0,5041 g  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_6\text{ON})_2^1$ . — 0,4201 g Subst. verbrauchten 35,57 ccm n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0,3409 g Subst. verbrauchten 29,45 ccm n/10- $\text{NaOH}$ .

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]\text{N}_3$	Ber. Cd 48,76	$\text{NH}_3$ 14,78	$\text{N}_3$ 36,46
	Gef. „ 48,68	„ 14,42	„ 36,30

Auf dem Nickelspatel erhitzt, explodiert es ziemlich heftig. Verdünnte und konz. Säuren spalten bei gelindem Erwärmen Stickstoffwasserstoffsäure ab. In kaltem und warmem Wasser ist das Salz nur unter Zersetzung löslich.

### Dipyridin-cadmiumazid

2—3 g Dipyridin-cadmiumchlorid<sup>2)</sup> wurden in siedendem Wasser, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt waren, gelöst und mit Natriumazid zusammengebracht. Beim Abkühlen mit Eiswasser krystallisiert das Salz in langen, schön ausgebildeten Nadeln.

0,3645 g Subst.: 0,3973 g  $(\text{CdPy}_2)(\text{CNS})_2^3$ . — 0,3194 g Subst. verbrauchten 17,86 ccm n/10- $\text{NaOH}$ .

$[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{N}_3$	Ber. Cd 31,71	$\text{N}_3$ 23,71	Gef. Cd 31,69	$\text{N}_3$ 23,50
---	---------------	--------------------	---------------	--------------------

Das Salz läßt sich aus heißem Wasser, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt sind, umkrystallisieren. Ohne Zugabe von Pyridin erleidet es bei starkem Erhitzen in Wasser Zersetzung unter Abspaltung von Pyridin und Stickstoffwasserstoffsäure. Verdünnte oder konz. Säuren lösen das Salz unter Zersetzung. In heißem Alkohol löst es sich leicht, in kaltem schwer, so daß es auch aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Erhitzt man die Substanz langsam, dann schmilzt sie, gibt Pyridin ab, färbt sich gelb und detoniert mit lautem Knall.

### Diäthylendiamin-cadmiumazid

Das Äthylendiaminsalz des Cadmiums wurde aus 2—3 g Cadmiumtriäthylendiaminsulfat<sup>4)</sup> und Bariumazid hergestellt. Aus dem Filtrat vom Bariumsulfatniederschlag wurde es durch Aceton nach vorherigem Einengen der Lösung i. V. als weißes voluminöses Salz ausgefällt.

<sup>1)</sup> R. Berg, Z. analyt. Chem. 71, 321—326 (1927).

<sup>2)</sup> W. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1584 (1888).

<sup>3)</sup> G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem. 73, 279—283 (1928).

<sup>4)</sup> A. Werner, Z. anorg. allg. Chem. 21, 225 (1899).

0,3498 g Subst.: 0,4387 g Cd ( $C_9H_5ON$ )<sub>2</sub>. — 0,4075 g Subst. verbrauchten 25,43 ccm n/10-NaOH.

$[Cd(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$  Ber. Cd 35,50 N<sub>3</sub> 26,55 Gef. Cd 35,20 N<sub>3</sub> 26,23

In kaltem Wasser ist das Komplexsalz sehr leicht löslich. Durch verd. und konz. Säuren wird es zersetzt. Beim Erhitzen auf dem Nickelspatel verhält es sich wie das Kupfersalz.

#### Ammon-basisches Mercuriazid

1 g Mercuriazid wird in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit konz. Ammoniak versetzt, solange noch ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Abfiltrieren liefert das Filtrat, auf dem Wasserbad erhitzt, noch eine zweite Krystallisation, die mit der ersten vereinigt wurde.

Wenn man festes Mercuriazid mit konz. Ammoniak übergießt, wobei es sich gelb färbt,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang schüttelt und nun vom Rückstande abfiltriert, so krystallisiert beim Eindunsten der Lösung in schönen gelben Krystallen das gleiche Produkt. Wird der Ammoniaklösung, mit der man das Mercuriazid übergießt, Ammoniumazid zugesetzt, so geht das Azid in beträchtlichen Mengen glatt in Lösung, aus der aber beim Eindampfen das gleiche Ammon-basische Mercuriazid krystallisiert.

Die Quecksilberbestimmung wurde bei diesem Salz durch Abdestillieren des Quecksilbers aus schwefelsaurer Lösung bei 170—180° durchgeführt<sup>1)</sup>.

0,3256 g Subst.: 0,3318 g HgS. — 0,3256 g Subst. verbrauchten 7,75 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0,3101 g Subst. verbrauchten 6,98 ccm n/10-NaOH.

Hg <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Ber. Hg 87,74	N 3,06	N <sub>3</sub> 9,19
	Gef. „ 87,86	„ 3,33	„ 9,46

Das Salz ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Säuren machen Stickstoffwasserstoffsäure daraus frei. Es ist außerordentlich empfindlich gegen Schlag und Stoß und detoniert beim Erhitzen mit ungeheurer Heftigkeit.

#### Pyridin-quecksilberazid

2 g Mercuriazid wurden in erwärmtem Pyridin gelöst. Aus der Lösung fällt Wasser quantitativ, Äther oder Alkohol nur

<sup>1)</sup> W. Strecker u. K. Conradt, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 2113 bis 27 (1920).

unvollkommen ein weißes Salz, das in kleinen Portionen aus Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Pyridin umkrystallisiert wurde. Es krystallisiert in seidenglänzenden, verfilzten Krystallen, die sich wie Watte zusammenlagern und anfühlen. Zum Trocknen breitet man die Krystalle vorsichtig mit einem Hornspatel auf Filtrierpapier aus und läßt sie an der Luft liegen. Trocknen im Exsiccator ist wegen der Explosionsgefahr unbedingt zu vermeiden, da das Salz gegen mechanische Einflüsse sehr empfindlich ist.

0,1509 g Subst.: 0,2379 g ( $\text{HgPy}_2$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_7$  <sup>1)</sup>. — 0,1965 g Subst. verbrauchten 11,03 ccm n/10-NaOH.

$[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{N}_6]$  Ber. Hg 55,16 N<sub>6</sub> 23,11 Gef. Hg 55,03 N<sub>6</sub> 23,59

In kaltem Wasser ist das Salz vollkommen unlöslich. In der Hitze löst es sich in Wasser und in Alkohol. Durch Reiben mit dem Nickelspatel auf Tonscherben oder durch leichten Schlag explodiert es, und beim Erhitzen detoniert es mit heftigem Knall.

#### Hexammin-chromiazid

3 g Hexammin-chromisulfat <sup>2)</sup> wurden in der nötigen Menge kalten Wassers gelöst, mit 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Bariumazidlösung umgesetzt und aufgearbeitet. Das entstandene hellgelbe Krystallpulver wird aus 5—8 ccm kalten Wassers durch Eindunsten umkrystallisiert.

0,2874 g Subst. verbrauchten 30,62 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0,5098 g Subst. verbrauchten 108,91 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0,3984 g Subst. verbrauchten 42,32 ccm n/10-NaOH.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{N}_6$	Ber. Cr 18,56	NH <sub>3</sub> 36,46	N <sub>6</sub> 44,98
	Gef. „ 18,47	„ 36,42	„ 44,64

Das Hexammin-chromiazid ist in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich. Erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbad, dann wechselt die Farbe von Gelb nach Rot, vielleicht unter Bildung eines Aquosalzes, dann erfolgt unter Abscheidung grüner Flocken und Entweichen von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure vollkommene Zersetzung. Der beim Eindampfen hinterbleibende grüne Rückstand ist frei von Azid und enthält

<sup>1)</sup> G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem. 76, 273—277 (1929).

<sup>2)</sup> H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele a. d. unorg. Experimentalchemie, III. Aufl., Leipzig, 1920, S. 176.

auch nur noch Spuren von Ammoniak. Durch Säuren wird das Hexamin-chromiazid zunächst mit gelber Farbe gelöst, beim Erhitzen erfolgt Farbumschlag nach Rot und schließlich nach Grün, wahrscheinlich unter Bildung des Chromisalzes. Beim trockenen Erhitzen auf dem Spatel explodiert das Salz mit lautem Knall.

Durch Umsetzen von Hexamin-chromichlorid mit Silberazid erhält man das gleiche Salz, jedoch nicht rein, da sich aus dem Hexaminsalz Ammoniak abspaltet und dadurch Silberazid gelöst wird, das durch Umkrystallisieren nicht zu entfernen ist.

### Chloro-pentammin-chromiazid

Das Salz wurde entweder aus dem Chlorosulfat und Bariumazid oder aus dem Chlorochlorid mit Silberazid dargestellt<sup>1)</sup>.

0,4738 g Subst.: 0,1381 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0,4738 g Subst. verbrauchten 90,97 ccm n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0,4738 g Subst. verbrauchten 37,75 ccm n/10-NaOH. — 0,3947 g Subst.: 0,0712 g AgCl.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{N}_6$	Ber. Cr 20,26	$\text{NH}_3$ 33,18	Cl 13,82	$\text{N}_6$ 32,74
	Gef. „ 19,94	„ 32,70	„ 13,58	„ 33,48

Ein analysenreines Produkt war sehr schwer zu erhalten, da beim Eindunsten im Vakuumexsiccator stets schon nach kurzer Zeit eine Zersetzung des Azids eintrat, so daß der ganze Vakuumexsiccator mit Dämpfen von Stickstoffwasserstoffsäure erfüllt war. Der Rückstand war ein Gemisch von roten, blauen und grünen Krystallen, das durch Lösungsmittel nicht zu trennen war. Nur durch schnelles Eindunsten sehr konz. Lösungen über frischer Schwefelsäure erhielt man ein Produkt, aus dem durch Behandlung mit kaltem Alkohol der größte Teil der Verunreinigungen soweit entfernt werden konnte, daß eine mechanische Reinigung durch Auslesen der roten Krystalle möglich war.

In kaltem Wasser ist das Azid leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösung zersetzt es sich unter Abspaltung von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure, und nebenher ändert sich die Farbe von Rot über Violett und Blau in Grün. Erhitzt man das Chloropentammin-chromiazid auf dem Metallspatel, dann schmilzt das Salz und verpufft unter knisterndem Geräusch.

<sup>1)</sup> H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele a. d. anorg. Experimentalchemie, III. Aufl., Leipzig, 1920, S. 176.

## Hexammin-nickelazid

2—3 g Nickelazid werden in konz. Ammoniak gelöst und die Lösung mit Aceton versetzt. Es bildet sich zunächst ein ölartiges blaues Produkt, das bei weiterem Zusatz von Aceton zu einer hellblauen Krystallmasse erstarrt. Man dekantiert und trocknet das Präparat in einer Ammoniakatmosphäre im Kaliexsiccator. Wird das hellblaue Salz dann sofort analysiert, so entspricht seine Zusammensetzung der Formel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{N}_6$ .

0,3760 g Subst.: 0,4397 g  $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . — 0,4326 g Subst. verbrauchten 105,7 ccm n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0,4626 g Subst. verbrauchten 38,20 ccm n/10-NaOH.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{N}_6$	Ber. Ni 23,96	$\text{NH}_3$ 41,72	$\text{N}_3$ 34,32
	Gef. „ 23,76	„ 41,61	„ 34,70

Läßt man das Salz an freier Luft oder im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure liegen, dann gibt es 4 Mol. Ammoniak ab und geht in ein Salz mit 2 Mol. Ammoniak über. Dieses Produkt ist sofort analysenrein.

0,2226 g Subst.: 0,3617 g  $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . — 0,2249 g Subst. verbrauchten 25,22 ccm n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0,3405 g Subst. verbrauchten 38,19 ccm n/10-NaOH.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{N}_6$	Ber. Ni 33,19	$\text{NH}_3$ 19,27	$\text{N}_3$ 47,54
	Gef. „ 33,02	„ 19,10	„ 47,13

In gleicher Weise erfolgt die Abspaltung von 4 Mol. Ammoniak beim Eindunsten der wäßrigen Lösung des Hexammin-nickelazids in der Kälte. Beim Erwärmen der Lösung geht die Abspaltung des Ammoniaks momentan vor sich und die blaue Farbe schlägt in Grün um. Beim Erhitzen auf dem Spatel färbt sich das Hexammin-nickelazid zunächst grün, dann dunkel, worauf es schließlich heftig explodiert.

## Dipyridin-nickelazid

Aus einer Lösung von 2—3 g Tetrapyridin-nickelchlorid<sup>1)</sup> fällt Natriumazidlösung sofort einen hellgrünen, dicken, voluminösen Niederschlag, der filtriert, gut gewaschen, auf Ton getrocknet und im Exsiccator von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

0,4334 g Subst.: 0,4218 g  $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . — 0,2392 g Subst. verbrauchten 15,8 ccm n/10-NaOH.

$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{N}_6$	Ber. Ni 19,51	$\text{N}_3$ 27,94	Gef. Ni 19,77	$\text{N}_3$ 27,76
---	---------------	--------------------	---------------	--------------------

<sup>1)</sup> F. Reizenstein, Z. anorg. allg. Chem. 11, 254—255 (1896).

## Hexapyridin-nickelazid

Löst man 2—3 g des Dipyridin-nickelazids in warmem Pyridin, so krystallisiert aus der blaugrünen Lösung beim Abkühlen in schönen Krystallen ein ebenso gefärbtes Salz aus, das im Vakuumexsiccator über Kalilauge neben Pyridin getrocknet wurde.

Zum gleichen Produkt gelangt man direkt durch Behandlung von Nickelazid mit warmem Pyridin.

0,4558 g Subst.: 0,2136 g  $\text{NiC}_3\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . — 0,6204 g Subst. verbrauchten 19,80 ccm n/10-NaOH.

$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\text{N}_6$  Ber. Ni 9,51 N<sub>3</sub> 13,62 Gef. Ni 9,53 N<sub>3</sub> 13,41

Beim Liegen an der Luft verliert das blaugrüne Produkt wieder 4 Mol. Pyridin. Die großen blaugrünen Krystalle zerfallen in ein grünes Pulver, das an der Luft kein Pyridin mehr abgibt.

Die Salze mit 6 und 2 Mol. Pyridin sind in kaltem Wasser völlig unlöslich. Das Hexapyridinsalz verliert im kalten Wasser Ammoniak und geht in das Dipyridin-nickelazid über, das in Wasser unveränderlich ist. In kaltem Alkohol lösen sich beide Salze nicht, beim Erwärmen in Alkohol werden sie zersetzt.

## Triäthylendiamin-nickelazid

2 g Nickelazid werden in der berechneten Menge warmen Äthylendiamins gelöst. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator konz. und mit Aceton gefällt. Violettes Krystallpulver.

Tauscht man im Triäthylendiamin-nickelchlorid<sup>1)</sup> durch Schütteln mit Silberazid das Chlor gegen die Azidgruppe aus, so erhält man das gleiche Produkt.

0,1963 g Subst.: 0,1746 g  $\text{NiC}_3\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . — 0,2019 g Subst. verbrauchten 12,45 ccm n/10-NaOH.

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_3]\text{N}_6$  Ber. Ni 18,17 N<sub>3</sub> 26,02 Gef. Ni 18,07 N<sub>3</sub> 25,91

Das Triäthylendiamin-nickelazid ist in kaltem wie warmem Wasser leicht löslich, in Alkohol löst es sich schwer. Beim Erhitzen auf dem Nickelspatel schmilzt es, verfärbt sich und verpufft unter heller Feuererscheinung.

<sup>1)</sup> A. Werner u. W. Spruck, Z. anorg. allg. Chem. 21, 212—213 (1899).