

Calciumazid und die Calciumazidhydrate

Von

H. Krischner

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 26. Juli 1968)

Es wurde ein thermostatierbarer Zusatz zu einem Röntgen-Zählrohrgoniometer gebaut. Mit Hilfe dieses Gerätes konnte das System $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ im Bereich von -21° bis $+80^\circ\text{C}$ untersucht werden. Neben kristallwasserfreiem Calciumazid wurden drei bisher nicht bekannte Azidhydrate dargestellt und röntgenographisch charakterisiert.

An attachment for a X-ray diffractometer connected with a thermostat was built up. By means of this apparatus the system $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ was investigated in the temperature range from -21° to $+80^\circ\text{C}$. Besides anhydrous calcium azide three hitherto unknown azide hydrates were prepared and characterized by means of X-rays.

Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit war es, das System Calciumazid—Wasser zu untersuchen und auftretende Azidhydrate röntgenographisch soweit zu charakterisieren, daß eine Identifizierung einwandfrei möglich ist. Die genauere strukturmäßige Untersuchung der Azidhydrate, die vor allem in Hinblick auf ähnliche, stickstoffreichere Verbindungen von Interesse ist, soll weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Darstellung der Präparate

Als Ausgangsmaterial für sämtliche Untersuchungen diente $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$, das durch Neutralisation einer wäßr. HN_3 -Lösung mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [p. a.] hergestellt wurde. Die Darstellung der HN_3 erfolgte mittels Ionenaustauschers. Die verd. Azidlösungen wurden unter Zusatz von etwas HN_3 eingeeengt und mit Aceton gefällt.

Röntgenographische Untersuchung

Um auch die nur bei tiefen Temperaturen beständigen Azidhydrate untersuchen zu können, wurde ein thermostatisierbarer Zusatz zur Röntgen-Hochtemperaturkammer nach *Ebel*¹ gebaut. Zu diesem Zweck wurde das Heizband aus der Halterung genommen und durch ein Kunststoffband ersetzt, das mittels der Klemmbacken gespannt und somit einwandfrei justiert werden konnte. In der Mitte des Bandes war ein hohler Kupferblock eingesetzt, der mit einer dünnen Platinfolie beschichtet war, die eben mit dem Kunststoffband abschloß und die zur Aufnahme der Präparate diente. Die Kühlung des Präparates, das in dünner Schicht aufgetragen wurde, erfolgte mittels eines Kryostaten, indem Kühlflüssigkeit rasch durch den Block gepumpt wurde. Die Kühlschläuche wurden durch den Kammerdeckel geführt und die gesamte Kammer während der Aufnahme mit trockenem N₂ gespült. Die Temperatur konnte zwischen - 30° C und + 80° C variiert werden.

Außerdem wurden, soweit die Kristalle einige Zeit bei Zimmertemp. beständig waren, *Guinier*-aufnahmen angefertigt. Durch Präparation mit vorgekühltem PV-Lack gelang es, Aufnahmen der beiden über 0° C beständigen Hydrate anzufertigen.

Drehkristallaufnahmen konnten nur in wenigen Fällen durchgeführt werden, da Einkristalle der Azidhydrate sehr beschränkt an Luft haltbar sind und keine Tieftemperatureinrichtung für Einkristalluntersuchungen zur Verfügung stand.

Kristallwasserfreies Ca(N₃)₂

Zur Darstellung von kristallwasserfr. Calciumazid wurde eine unter Rückflußkühlung gesätt. heiße Lösung von Ca(N₃)₂ in Wasser in ein vorgewärmtes Gefäß filtriert, das sich in einem Thermostaten bei 85° C befand. Das Gefäß wurde mit einem Natronasbeströhrchen verschlossen und die Temp. um 5° pro Tag gesenkt. Sobald sich die ersten Kristallkeime zeigten, wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit auf 2° pro Tag vermindert. Bei 45° C wurden die Kristalle aus der Mutterlauge genommen, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ca(N₃)₂ kristallisiert nach diesem Verfahren in Form von Nadeln, die eine Länge von 0,1 bis 1 mm aufweisen.

Umkristallisation von Ca(N₃)₂ aus Dimethylsulfoxid ergab sehr kleine, nadelförmige Kristalle.

In Tab. 1 sind die Röntgeninterferenzen von Ca(N₃)₂ zusammengestellt, die Indizierung der Aufnahmen erfolgte mit den in Tab. 2 angeführten Werten. Folgende Auslöschungsbedingungen wurden beobachtet:

$$hkl : h + k, k + l; (l + h) = 2n$$

$$0kl : k + l = 4n; (k, l = 2n)$$

$$h0l : l + h = 4n; (l, h = 2n)$$

$$hk0 : h + k = 4n; (h, k = 2n)$$

$$h00 : (h = 4n)$$

$$0k0 : (k = 4n)$$

$$00l : (l = 4n).$$

¹ H. *Ebel* und W. *Novak*, Acta Phys. Austr. **24**, 161 (1966). Das Hochtemperaturgoniometer wird kommerziell von der Fa. Paar in Graz hergestellt.

Tabelle 1. Röntgeninterferenzen von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$

d , Å	I/I_0	$\sin^2 \vartheta_{\text{exp.}}$	h	k	l	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
4,755	5	0,02631	1	1	1	0,02633
3,958	70	0,03799	2	2	0	0,03795
3,065	100	0,06320	3	1	1	0,06327
3,015	19	0,06530	1	3	1	0,06531
2,838	40	0,07372	4	0	0	0,07389
2,760	56	0,07793	0	4	0	0,07792
2,631	1	0,08573	2	0	2	0,08585
2,614	99	0,08685	0	2	2	0,08686
2,411	94	0,10214	3	3	1	0,10223
2,374	35	0,10529	2	2	2	0,10533
2,080	35	0,13719	5	1	1	0,13716
2,035	30	0,14330	1	5	1	0,14321
1,977	12	0,15186	4	4	0	0,15181
1,922	23	0,16079	4	2	2	0,16075
1,904	18	0,16380	2	4	2	0,16377
1,836	36	0,17607	5	3	1	0,17612
1,815	8	0,18022	3	5	1	0,18015
1,788	32	0,18576	6	2	0	0,18573
1,749	8	0,19390	2	6	0	0,19379
1,731	6	0,19798	3	1	3	0,19803
1,722	2	0,20007	1	3	3	0,20007
1,594	7	0,23357	6	0	2	0,23363
1,583	3	0,23690	3	3	3	0,23699
1,563	15	0,24286	0	6	2	0,24270
1,546	1	0,24811	7	1	1	0,24799
1,530	5	0,25375	5	5	1	0,25404
1,511	6	0,25990	1	7	1	0,26009
1,390	5	0,30584	2	2	4	0,30623
1,381	7	0,31149	6	4	2	0,31143
1,318	5	0,34219	4	0	4	0,34246
1,309	5	0,34632	0	4	4	0,34585
1,275	5	0,36554	2	4	4	0,36595

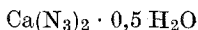
Tabelle 2. Gitterkonstanten von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$

$a = 11,32 \pm 0,02$ Å	Raumgruppe: Fddd — D_{2h}^{24}
$b = 11,07 \pm 0,02$ Å	ρ exp. = 2,20 g/cm ³
$c = 5,95 \pm 0,02$ Å	ρ röntg. = 2,21 g/cm ³
	$N = 8$.

Aus den beobachteten Auslöschungen wurde die Raumgruppe Fddd — D_{2h}^{24} ermittelt. Ein Vergleich der Röntgenaufnahmen mit denen des $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ zeigte, daß diese beiden Verbindungen isomorph sind. Die Struktur des Strontiumazides wurde von *Llewellyn* und *Whitmore*² untersucht.

² *F. J. Llewellyn* und *F. E. Whitmore*, J. Chem. Soc. **1947**, 881.

Die Struktur ist ionogen, jedes Sr-Ion ist von 8 Azidionen umgeben. Die Azidgruppe ist linear und symmetrisch.



Die Darstellung von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte durch Kristallisation einer gesätt. Lösung von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ in Wasser im Temperaturbereich zwischen 40 und 34° C. Nach einer Kristallisationsdauer von mehreren Wochen kristallisierten dünne, glasklare Plättchen mit einer Kantenlänge bis zu 3 mm aus, die sich an der Luft innerhalb weniger Stunden in ein Hydrat mit höherem Wassergehalt umwandelten. Der Gewichtsverlust beim Trocknen im Vak. betrug 6,96%; das entspricht einem Wassergehalt von $0,51 \pm 0,02$ Molen.

Tabelle 3. Röntgeninterferenzen von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

d , Å	I/I_0	$\sin^2 \vartheta_{\text{exp.}}$	h	k	l	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
6,833	60	0,01272	2	0	0	0,01280
4,585	57	0,02824	2	1	0	0,02836
3,406	5	0,05118	4	0	0	0,05120
3,277	5	0,05529	2	0	1	0,05528
3,198	100	0,05804	0	1	1	0,05804
3,087	30	0,06227	0	2	0	0,06224
2,984	80	0,06668	4	1	0	0,06676
2,896	57	0,07079	2	1	1	0,07084
2,813	18	0,07505	2	2	0	0,07504
2,515	27	0,09386	4	0	1	0,09368
2,331	20	0,10924	4	1	1	0,10924
2,287	27	0,11352	4	2	0	0,11344
2,270	25	0,11525	6	0	0	0,11520
2,247	90	0,11754	2	2	1	0,11752
2,131	40	0,13066	6	1	0	0,13076
1,971	17	0,15279	2	3	0	0,15284
1,952	57	0,15583	4	2	1	0,15592
1,942	17	0,15743	6	0	1	0,15768
1,870	36	0,16987	0	0	2	0,16992
1,852	10	0,17316	6	1	1	0,17324
1,803	20	0,18264	2	0	2	0,18272
1,763	20	0,19107	4	3	0	0,19124
1,742	27	0,19548	2	3	1	0,19532
1,730	10	0,19812	2	1	2	0,19828
1,704	12	0,20435	8	0	0	0,20480
1,643	25	0,21970	6	2	1	0,21992
1,599	3	0,23208	0	2	2	0,23216
1,593	2	0,23394	4	3	1	0,23372
1,584	23	0,23653	4	1	2	0,23668
1,557	5	0,24473	2	2	2	0,24496
1,549	3	0,24736	8	0	1	0,24728
1,543	10	0,24925	0	4	0	0,24896
1,525	10	0,25532	6	3	0	0,25524
1,505	25	0,26220	8	1	1	0,26284
1,491	7	0,26700	8	2	0	0,26704

Die Röntgeninterferenzen dieser Verbindung sind in Tab. 3 zusammengestellt. Um die Indizierung der Pulveraufnahmen zu erleichtern, wurden Drehkristallaufnahmen um [010] und [001] durchgeführt. Die Justierung der Kristalle war schwierig, da nur äußerst dünne Plättchen vorhanden waren, die sich an der Luft relativ rasch zersetzten. Die Indizierung der Pulveraufnahmen gelang unter Verwendung einer orthorhombischen Elementarzelle. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werten ist gut. Die a -Achse wurde zunächst mit $6,8 \text{ \AA}$ berechnet. Das ergäbe mit der experimentell bestimmten Dichte ($2,08 \text{ g/cm}^3$) pro Elementarzelle $1,5 \text{ Mole Ca(N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Um einen ganzzahligen Wert für N zu erhalten, wurde die a -Achse verdoppelt und die in Tab. 4 angegebenen Gitterkonstanten erhalten.

Tabelle 4. Gitterkonstanten von $\text{Ca(N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$

$a = 13,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\rho \text{ exp.} = 2,08 \text{ g/cm}^3$
$b = 6,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\rho \text{ röntg.} = 2,11 \text{ g/cm}^3$
$c = 3,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$N = 3.$

 $\text{Ca(N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$

Ein weiteres Hydrat des Calciumazides wurde im Temperaturbereich von etwa 0° C bis 25° C erhalten. Den genauen Beständigkeitsbereich dieser Verbindung festzulegen, war schwierig, da das Eineinhalbhydrat sowohl bei tieferen als auch bei höheren Temperaturen über längere Zeiträume beständig war. Die angegebenen Grenzen sind Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Einzelmessungen, wobei vor allem der untere Wert wegen der langsamen Einstellung des Gleichgewichtes bei tiefen Temp. mit einem Fehler von einigen Graden behaftet sein kann.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde von einer bei 15° C gesätt. Calciumazidlösung ausgegangen, die durch ein Weißbandfilter filtriert und mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Woche abgekühlt wurde. Nach etwa 2—3 Wochen entstanden kleine plättchen- bis stäbchenförmige Kristalle, die meist zu Agglomeraten zusammengelagert waren.

Der Gewichtsverlust nach dem Trocknen im Vak. über P_2O_5 betrug $18,2\%$, was einem Wassergehalt von $1,53 \pm 0,02$ Molen entspricht. Die Dichtebestimmung wurde nach dem Schwebeverfahren in einer Mischung von Methyljodid und Benzol durchgeführt und ergab einen Wert von $1,87 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

In Tab. 5 sind die Röntgeninterferenzen des $\text{Ca(N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ zusammengestellt. Aus Einkristallaufnahmen konnten wiederum nur zwei Achsen ermittelt werden. Die optische Untersuchung eines Kristalles erbrachte den Hinweis, daß er dem monoklinen Kristallsystem angehört. Die Pulveraufnahmen wurden daher monoklin indiziert, wobei zunächst ein Winkel von $\beta = 112^\circ 8'$ angenommen wurde. Diese Zelle erwies sich als reduzierbar, wobei die in Tab. 6 zusammengestellten Werte erhalten wurden.

 $\text{Ca(N}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Bei Temperaturen unter 0° C bis zu -21° C bilden sich meist unregelmäßig geformte, plättchenförmige Kristalle, die sich an Luft sehr rasch zer-

Tabelle 5. Röntgeninterferenzen von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

d , Å	I/I_0	$\sin^2 \vartheta_{\text{exp.}}$	h	k	l	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
5,553	45	0,01925	2	0	0	0,01924
4,692	75	0,02696	1	1	$\bar{1}$	0,02698
4,121	50	0,03495	2	1	0	0,03496
3,784	25	0,04147	3	0	$\bar{1}$	0,04158
3,331	2	0,05355	2	1	1	0,05365
3,300	1	0,05450	1	1	$\bar{2}$	0,05448
3,218	30	0,05730	3	1	$\bar{1}$	0,05730
3,130	10	0,06059	2	1	$\bar{2}$	0,06075
3,001	22	0,06590	3	0	1	0,06606
2,963	15	0,06765	1	2	0	0,06769
2,904	50	0,07038	1	1	2	0,07080
2,847	15	0,07323	0	2	1	0,07341
2,830	10	0,07414	1	2	$\bar{1}$	0,07414
2,774	75	0,07718	4	0	0	0,07696
2,697	55	0,08162	3	1	1	0,08178
2,689	55	0,08210	2	2	0	0,08212
2,651	100	0,08441	2	2	$\bar{1}$	0,08449
2,624	2	0,08627	4	0	$\bar{2}$	0,08643
2,527	20	0,09295	4	1	0	0,09268
2,428	85	0,10069	2	2	1	0,10081
2,411	60	0,10210	4	1	$\bar{2}$	0,10215
2,379	70	0,10492	0	2	2	0,10499
2,367	15	0,10600	3	2	0	0,10617
2,346	10	0,10790	2	2	$\bar{2}$	0,10791
2,326	15	0,10979	3	0	2	0,10988
2,310	10	0,11121	1	0	3	0,11180
2,191	5	0,12360	3	2	$\bar{2}$	0,12380
2,169	10	0,12610	5	1	$\bar{1}$	0,12610
2,102	10	0,13433	4	2	$\bar{1}$	0,13405
2,070	10	0,13851	2	0	3	0,13847
2,061	35	0,13973	4	2	0	0,13984
1,992	25	0,14968	4	2	$\bar{2}$	0,14931
1,982	20	0,15110	5	0	1	0,15118
1,971	60	0,15280	1	3	$\bar{1}$	0,15274
1,965	1	0,15368	5	0	$\bar{3}$	0,15380
1,922	30	0,16079	2	3	0	0,16072
1,903	5	0,16395	3	2	$\bar{3}$	0,16420
1,887	40	0,16673	4	2	1	0,16669
1,867	25	0,17020	2	1	$\bar{4}$	0,17077
1,851	20	0,17329	6	0	0	0,17316
1,847	25	0,17415	1	2	3	0,17468
1,805	5	0,18230	6	1	$\bar{2}$	0,18203
1,799	30	0,18350	0	3	2	0,18359
1,784	15	0,18670	2	3	$\bar{2}$	0,18651
1,774	2	0,18875	6	1	0	0,18888
1,742	10	0,19562	4	1	$\bar{4}$	0,19585
1,691	1	0,20752	5	0	$\bar{4}$	0,20710

Fortsetzung (Tabelle 5)

d , Å	I/I_0	$\sin^2 \vartheta_{\text{exp.}}$	h	k	l	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
1,664	5	0,21429	5	2	1	0,21406
1,654	5	0,21681	5	2	$\bar{3}$	0,21668
1,647	15	0,21860	4	3	0	0,21844
1,634	5	0,22222	6	2	$\bar{1}$	0,22209
1,613	5	0,22804	4	3	$\bar{2}$	0,22791
1,595	5	0,23320	7	1	$\bar{1}$	0,23338
1,585	10	0,23640	7	1	$\bar{2}$	0,23640

Tabelle 6. Gitterkonstanten des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned}
 a &= 11,59 \pm 0,02 \text{ \AA} & \rho_{\text{exp.}} &= 1,87 \text{ g/cm}^3 \\
 b &= 6,14 \pm 0,02 \text{ \AA} & \rho_{\text{röntg.}} &= 1,88 \text{ g/cm}^3 \\
 c &= 7,83 \pm 0,02 \text{ \AA} & N &= 4 \\
 \beta &= 106^\circ 40' \pm 20'.
 \end{aligned}$$

setzen. Die zunächst klaren Kristalle werden dabei trüb und zerfallen schließlich zu einem weißen Pulver, das als Ca-Azid-Eineinhalbhydrat identifiziert wurde. Für die Wasserbestimmung wurden die Kristalle aus der Mutterlauge genommen, mit Filterpapier abgetrocknet und dann eingewogen. Der Gewichtsverlust nach dem Trocknen im Vak. schwankte zwischen 36,9 und 37,8%. Da das Abtrocknen der vielfach zu Agglomeraten zusammengelagerten Kristalle

Tabelle 7. Röntgeninterferenzen von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

d , Å	I/I_0	$\sin^2 \vartheta_{\text{exp.}}$	h	k	l	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
5,31	32	0,02109	2	0	0	0,02109
4,86	15	0,02515	0	0	2	0,02524
4,39	5	0,03075	1	1	1	0,03021
3,36	20	0,05253	1	1	2	0,05265
3,13	15	0,06059	0	2	0	0,06048
2,98	25	0,06690	0	2	1	0,06679
2,88	18	0,07164	0	1	3	0,07191
2,73	35	0,07948	3	1	1	0,07936
2,65	50	0,08427	4	0	0	0,08427
2,53	30	0,09269	2	2	$\bar{2}$	0,09275
2,42	20	0,10095	0	0	4	0,10096
2,35	7	0,10788	3	2	0	0,10788
2,15	55	0,12843	4	0	$\bar{4}$	0,12907
2,09	10	0,13552	1	1	4	0,13539
2,05	10	0,14063	1	3	0	0,14135
2,03	10	0,14460	4	2	0	0,14475
1,98	5	0,15079	3	1	3	0,15090
1,89	5	0,16543	2	1	4	0,16523
1,86	5	0,17197	4	0	$\bar{5}$	0,17182
1,80	5	0,18297	3	3	0	0,18348
1,75	100	0,19286	0	3	3	0,19287

nie vollständig erfolgen konnte, dürfte der Verlust an Kristallwasser etwas geringer sein als die exper. bestimmten Werte und einem tatsächlichen Gewichtsverlust von 36,73% entsprechen, der theoretisch für ein Calciumazid mit 4 Molen Kristallwasser gefordert wird.

Die Röntgenuntersuchungen wurden mit dem Tieftemperaturzusatz im Stabilitätsbereich dieser Form durchgeführt. Die Röntgeninterferenzen sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Indizierung der Pulveraufnahmen gelang zufriedenstellend unter Verwendung der in Tab. 8 angegebenen Gitterkonstanten.

Tabelle 8. Gitterkonstanten von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} a &= 11,15 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 6,27 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c &= 10,18 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ \beta &= 107^\circ 42' \pm 30'. \end{aligned}$$

Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Kristalle wurde bisher keine Dichtebestimmung durchgeführt.

Bei Temperaturerhöhung im Röntgengoniometer bildet sich aus dem $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ nach längeren Zeiten das Eineinhalbhydrat, das sich bei weiterer Temperatursteigerung unter teilweiser Ausbildung des Halbhydrates zu kristallwasserfreiem Calciumazid entwässert.

Herrn *G. Ernst* möchte ich für seine Hilfe bei der Präparation der Azidhydrate danken.