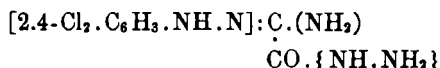


und Hydrazinhydrat erhaltenen [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid,



0.1376 g Sbst.: 0.1864 g CO_2 , 0.0440 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_5\text{Cl}_2$. Ber. C 36.66, H 3.44.

Gef. » 36.95, » 3.50.

261. Lothar Wöhler und W. Krupko:
Über die Lichtempfindlichkeit der Azide des Silbers,
Quecksilberoxyduls, Bleis und Kupferoxyduls,
sowie über basisches Blei- und Cuprizid.

[Beitrag zur Deutung des photographischen latenten Bildes; Mitteilung aus den Chem. Instituten d. techn. Hochschulen Karlsruhe und Darmstadt.]

(Eingegangen am 6. Juni 1913.)

Die Entscheidung der Frage¹⁾, ob die Substanz des latenten Bildes im photographischen Prozeß ein Subhaloid²⁾ oder eine Adsorptions-Verbindung kolloiden Silbers in überschüssigem Haloid³⁾ enthält, neigt sich sehr nach der letzten Seite, wenschon die Existenz von farbigen Subhaloiden feststeht⁴⁾, insbesondere auch des Silbers⁵⁾. Übrigens werden bei Auffassung der Adsorption als fester Lösung in der Oberfläche⁶⁾ und bei der Annahme einer Lösung von Subhaloid in überschüssigem Haloid die beiden Anschauungen identisch; denn eine chemische Verbindung unterscheidet sich von der Adsorptions-Verbindung nach der Definition in der Tat nur durch das stöchiometrische Verhältnis, und so ist kein Unterschied hier zwischen beiden, wie ähnlich bei der Platinkatalyse nicht zu unterscheiden ist zwischen dem in Platin gelösten Sauerstoff und gelösten Platinoxid. Bei Konstruktion hoher Molekularformeln aber für das Subhaloid, z. B. Ag_8Br_7 nach Trivelli, fehlt auch ohne feste Lösung die Möglichkeit seiner analytischen Unterscheidung von einer Adsorptions-

¹⁾ R. Luther, Ref. Z. Ang. 23, 1942 [1910].

²⁾ Eder, C. 1906, I, 210; Trivelli, C. 1911, I, 1342.

³⁾ Carey Lea, Kolloides Silber und die Photohaloide, herausgegeben von Lüppo-Cramer [1908]; s. a. Z. Chem. Ind. d. Koll. 6, 168 [1910]; Z. Ang. 22, 2380 [1909].

⁴⁾ L. Wöhler, Z. a. Ch. 61, 54 [1909].

⁵⁾ L. Wöhler, Z. a. Ch. 78, 239 [1912].

⁶⁾ L. Wöhler, Ph. Ch. 62, 669 [1908].

Verbindung mit ähnlichem Schwellenwert bei Überschuß eines Komponenten¹⁾.

Man kann indessen das metallische Silber des belichteten Bromsilbers direkt nicht wahrnehmen, so wenig wie die Halogenentwicklung²⁾. Bei der großen Ähnlichkeit von Haloiden und Aziden war daher Hoffnung, aus dem Verhalten von Silberazid im Licht Analogieschlüsse ziehen zu können, um so mehr als Curtius³⁾ bereits am Mercuroazid eine oberflächliche Gelbfärbung am Lichte beobachtet hat. Die Zersetzung wird hier als freiwilliger stark exothermer Vorgang explosiver Verbindungen durch Belichtung nur beschleunigt, nicht, wie beim Silberhaloid, energetisch hervorgerufen, so daß er schneller als bei den Haloiden verlaufen muß. Es war daher zu hoffen, die Stickstoff-Entwicklung im Sonnenlicht manometrisch verfolgen, das primäre kolloid-metallische Reduktionsprodukt unter dem Mikroskop direkt wahrnehmen zu können, beim Mercuroazid also die Metalltröpfchen, die sich bekanntlich nur zu leicht aus dem kolloiden Anfangsstadium bilden, so daß die Herstellung reinen Quecksilberhydrosols bisher noch kaum gelungen ist. Oder aber es mußte bei Zersetzung der Azide über die Subazid-Zusammensetzung hinaus sich ein sprunghafter Wechsel der Eigenschaften zeigen. Es sei vorausgeschickt, daß die Entscheidung hierbei vollkommen geglückt ist. Schon nach ganz kurzer Belichtung konnte Metall, bei Mercuroazid also als charakteristische Tröpfchen schon nach 3—4 Minuten, wahrgenommen werden, während andererseits andere Eigenschaften als die der mit Metall gemischten ursprünglichen Azide, auch bei Zersetzung weit über die Zusammensetzung von Subazid hinaus, nicht zu beobachten waren.

Allerdings wäre bei dem freiwilligen Zersetzungs Vorgang immerhin noch Zwischenbildung eines unbeständigen Subazids möglich, während ein Subhaloid nur unter weiterem Energieaufwand zu Metall reduziert wird, also beständige Zwischenstufe ist. Durch die folgenden Versuche an mehreren Aziden ist die Wahrscheinlichkeit erhöht worden, daß, wie hier, so bei den Haloiden als faßbares Primärprodukt der Zersetzung keine Subverbindung, sondern Metall auftritt, welches nach vielen analogen Vorgängen in Gestalt einer Kolloidverbindung das ursprüngliche Silbersalz mannigfaltig zu färben vermag, und durch die Bildung solcher Adsorptions-Verbindung seine Eigenschaften derart

¹⁾ L. Wöhler, Z. El. Ch. 16, 696 [1910].

²⁾ Sheppard und Kennth Mees, Investigations on the theory of the photogr. proc., London 1907, 200.

³⁾ B. 24, 3345 [1891].

ändert, daß es eine chemische Verbindung in Lösung mit dem ursprünglichen Silbersalz vortäuschen kann.

Silber-azid.

Das weiße Silberazid verändert sich weniger im Licht als Mercurio- und Bleiazid, verhältnismäßig schnell nur bei direkter Bestrahlung und erst nach längerer Zeit im diffusen Licht. Erst wird es lichtlila, dann lichtviolett, grau violett, dunkelgrau mit violetterm Einschlag, endlich schwarzgrau. Ähnlich wirkt Quecksilberlicht, aber nicht nur seine ultravioletten Strahlen, weil bei Einschluß der Substanz in Quarz oder in Glas kein Unterschied in der Wirkung sich zeigte.

Die Zersetzung wurde an der Druckzunahme verfolgt, indem die trockne Substanz (2 g) in einem Quarzgefäß von 55 ccm Gehalt mit angeschmolzenem Manometer nach vollständigem Evakuieren und Abschmelzen unter Schütteln belichtet wurde. Bei durchschnittlich 22° stieg der Druck in 27 Tagen auf 78 mm kontinuierlich bei intensivem Sonnenlichte, bei bedecktem Himmel zeigte sich keine Änderung. Unter Wasser verläuft die Reaktion auf der Schüttelmaschine viel schneller. Durch Bestimmung von Metall (elektrolytisch in KCN-Lösung) und Azidstickstoff — durch Destillation mit verdünnter H_2SO_4 bei vorgelegtem $\frac{1}{10}$ -Ba(OH) $_2$ ¹⁾ — wurde die Reaktion verfolgt. Die Azide waren zuvor, zur Vermeidung von Explosionen beim Schütteln, mit einem Gummistöpsel fein zerrieben. Nach 7 1/2 Monaten (Wintersemester) war das weiße Azid fast schwarz geworden.

Ag_2N_3 (Subazid). Ber. Ag 83.72, N 16.27.

AgN_3 . » » 71.93, » 28.07.

Gef. » 81.45, » 18.29.

Die Substanz war also noch nicht über die Zusammensetzung von Subazid hinaus zersetzt. Viel glänzendes Metall war trotzdem unter dem Mikroskop im auffallenden Licht deutlich sichtbar, die reflektierenden Flächen des entstandenen Metalls waren auch mikrophotographisch gut reproduzierbar²⁾. Das entstandene Metall blieb beim Lösen des Rückstandes in Ammoniak, ebenso in verdünnter H_2SO_4 , unexplosiv zurück. Das wäßrige Filtrat zeigte außerdem als grau-grüne Trübung eine feine Suspension, die auch wiederholt durch das Filter ging und sich wie ein Hydrosol ausfrieren ließ als schwarze, nicht explosive Flocken, die unter dem Mikroskop als Metall erkennbar waren.

¹⁾ Curtius und Rissom, J. pr. [2] 58, 269 [1898]; die Methode ist bei AgN_3 und HgN_3 sehr genau von uns befunden worden. Bei PbN_3 treten Verwicklungen auf.

²⁾ Leider ist für die Wiedergabe der Bilder das Papier der Berichte nicht geeignet.

Die gleiche Beschleunigung der Zersetzung wie durch Licht erfährt das Azid durch Kochen der wäßrigen Suspension im Dunkeln; die Substanz wird grau, das Filtrat ist lila durch Hydrosol gefärbt, das sich wie beschrieben verhält. N_3H wird dabei nicht hydrolytisch abgespalten, da vorgelegtes rotes Phenolphthalein nicht farblos wurde.

Bei der anzunehmenden spontanen Zersetzbarkeit eventuellen Subazids war eine einwandfreie Beurteilung seiner Zwischenbildung in größerem Maße nur durch eine physikalische Eigenschaft des normalen Azids möglich, welche zwar durch größere Beimengungen an Metall oder dem fraglichen Subazid, nicht aber schon durch kleine Mengen beeinflusst wird. Als solche wurde die Empfindlichkeit gegen Schlag oder gegen Temperaturerhöhung gefunden; denn es hatte sich gezeigt, daß beispielsweise Bleiazid durch Mischung selbst mit 2 Mol. Bleioxyd seine Empfindlichkeit gegen Schlag nicht ändert, während das basische Bleiazid, $PbO \cdot PbN_6$, ganz abweichende Konstanten ergab. Die Schlag-Empfindlichkeit wurde mit dem früher¹⁾ beschriebenen Fallpendel bestimmt, dessen Aufhängung mit Stahlspitzen-Achsen in Stahl lagert; Fallgewicht 600 g. Die konische Spitze des Schlagstiftes von gehärtetem Silberstahl war zu einer Kreisfläche von 1.7 mm Durchm. abgefeilt worden, sie wurde für jeden neuen Stift mit Knallquecksilber als Standard-Material kontrolliert. Die Empfindlichkeit vermindert sich stark mit Vergrößerung der Schlagfläche. Die senkrechte Fallhöhe in reziproken Millimetern, das Maß der Empfindlichkeit, ist nicht nur abhängig von der Stofflichkeit des Explosivs, sondern auch von seiner physikalischen Beschaffenheit, der Elastizität, und naturgemäß um so mehr, je empfindlicher der Stoff an sich ist. Nur gleichmäßig feinkrystalline Stoffe also und in solchen Mengen, daß ihr Volumen gleich ist, zu möglichst geringer gleichmäßiger Höhe durch Druck zusammengepreßt, gestatten den Vergleich. Größere Krystalle zeigen geringere Elastizität und daher größere Sensibilität, abgesehen von den Krystall-Spannungen, die bei hochempfindlichen Substanzen, wie beispielsweise bei Mercuriazid, sogar zur freiwilligen Detonation während der Krystallisation führen.

Für den vorliegenden Vergleich gestalteten sich die Bestimmungen besonders einfach, weil die benutzten unlöslichen Azide kalt gefällt gleichmäßig feinpulverig ausfallen, ihre Dichte ferner nicht sehr verschieden ist und vor allem, weil stets nur dieselbe Substanz vor und nach der Belichtung geprüft wurde. Es wurden daher je 0.05 g Substanz, durch ein 0.1 mm dickes Kupferblatt bedeckt, mit 400 kg für die Stempelfläche von 4.55 mm Durchm. ($=2460 \text{ kg/cm}^2$) g·preßt²⁾, in einem kleinen Messinghütchen von 5 1/2 mm Durchm.

¹⁾ Z. Ang. 21, 2093 [1911].

²⁾ L. Wöhler, Z. Schieß- und Sprengw. 2, 244 [1907].

und 2 1/2 mm Höhe aus 0.8 mm dickem Blech, und nun die Fallhöhe mit jeweils neuer Substanz um je 5 mm erhöht, bis Explosion eintrat. Der Schlagstift von etwa 7 mm Durchm. läuft einseitig konisch zu bis zur ebenen kleinen Schlagfläche, um einerseits für den Schlag stark genug zu sein und andererseits nicht jeweils bei der Explosion der brisanten Stoffe verletzt zu werden, wie das der Fall ist, wenn er das Hütchen ganz ausfüllt, die Detonation nicht frei nach den Seiten erfolgen kann.

Der reziproke Wert der Fallhöhe (h) als Proportionalitäts-Faktor der auslösenden Arbeit (p das Schlaggewicht) pro Flächeneinheit der Schlagfläche ($= \frac{h \cdot p \cdot g}{r^2 \pi}$) gilt als Maß der Schlagempfindlichkeit. In der Tat haben wir diesen Wert unter gleichen Bedingungen bei den untersuchten Aziden (siehe unten) und vielen anderen Explosivstoffen gut konstant gefunden.

Die benötigte Wärmezufuhr als auslösende Arbeit ist ebenfalls abhängig von der Substanzmenge, so daß bei Benutzung der Detonationstemperatur nach der gleichen Erhitzungszeit als Maß der Empfindlichkeit die gleiche Wärmekapazität der angewandten Menge verschiedener Stoffe Voraussetzung ist. Hierin liegt wohl der Hauptgrund für den sonst oft beobachteten Mangel an Übereinstimmung der Parallelität von Empfindlichkeit gegen Schlag und Temperaturerhöhung. Bei großer Anfangsgeschwindigkeit des Zerfalls eines Explosivstoffes, z. B. bei Aziden, wird ferner infolge längerer Erhitzung die Substanz zersetzt sein, bevor gesteigerte Zerfallsgeschwindigkeit infolge der Wärmeentwicklung beim Zerfall zur Detonation führt, und man wird daher die konventionelle Zeit der Erhitzung kurz wählen (5 Sek.) zur Steigerung der zu vergleichenden Temperatur und damit zugleich der geringen Anfangsgeschwindigkeit, wie sie z. B. Knallquecksilber zeigt¹⁾. Aus dem gleichen Grunde muß für jeden Erhitzungsversuch neue Substanz benutzt werden, deren Menge nicht zu gering zu wählen ist.

Für den vorliegenden Vergleich ein und derselben Substanz vor und nach dem Belichten, wurde die gleiche stets erneuerte Menge, 5 mg, in versilberter dünnwandiger Kupferblatt-Hülse von 65 mm Länge und 8 mm Dmr. im Rose-Metallbad genau je 5 Sekunden auf die gewünschte konstante Temperatur erhitzt, die von 5 zu 5° gesteigert wurde. Die Hülse tauchte halb ein in das Metall und war durch Asbest verschlossen, um die Strahlung nach außen zu vermindern.

Es zeigte sich nun, daß das nahezu hälftig im Licht zersetzte Silberazid genau wie unbelichtetes sich verhält gegen

¹⁾ L. Wöbler, Z. Ang. 24, 2095 [1911]; an anderer Stelle soll ausführlich über die Beziehung zwischen Menge und Entzündungstemperatur bzw. -zeit berichtet werden.

Schlag sowohl wie gegen Temperaturerhöhung. Bei 315 mm Fallhöhe und 600 g Pendelgewicht waren beide Stoffe beständig, um erst bei 315 mm Höhe, der Grenze des Apparates, und 640 g Pendelgewicht zu detonieren. Bei 295° war das unbelichtete noch beständig und explodierte bei 300°, das belichtete Präparat erst bei 305°, also mit kaum nennenswertem Unterschied und mit ähnlicher Brisanz wie zuvor, die an der Zertrümmerung der Kupferkapsel erkennbar wird. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß das Belichtungsprodukt kein Subazid ist, sondern ein Gemisch von unverändertem Azid und zum Teil kolloidem metallischem Silber. Carey-Lea hat Silber in allen möglichen Farben erhalten, kolloides Gold ist in roter und blauer Farbe bekannt, wie das Kupfer. Auch das Platin ist unlängst¹⁾ als rotes Kolloid erhalten. Dazu weiß man, daß in minimalen Mengen Kolloide, insbesondere fein verteilter Metalle, Gläser und andere feste Lösungen zu färben vermögen. Bei Aufhebung der Bedingungen der Verschiedenfarbigkeit, nämlich der Adsorption, welche Teilchen- und Komplexgröße bestimmt, durch Isolierung des metallischen Silbers mittels Ammoniak oder Thiosulfat findet Annäherung und Vergrößerung der Teilchen nach dem Suspensionsgebiete zu und damit Änderung der Farbe statt.

Mercurio-azid.

Die käsig, weiße, kalomel-ähnliche Substanz färbt sich in der Sonne fast augenblicklich gelb an, dann wird die Farbe orange, rotbraun, schokoladefarben, tiefdunkelbraun, fast schwarz, endlich metallisch grau. Der Vorgang der Färbung ist nicht derselbe wie beim Kalomel und anderen Mercurverbindungen, ein Zerfall in die Seitenstufen: $2 \text{HgN}_3 = \text{HgN}_2 + \text{Hg}$. Denn das bis zur Bildung deutlich sichtbarer Metalltropfen im Lichte unter Wasser zersetzte Präparat hatte nur 0.0048 g Metall an 25 ccm Wasser abgegeben. Dies entspricht nur der von uns bestimmten Löslichkeit des Mercurioazids von 0.25 g pro Liter, während Mercuriazid analog dem Sublimat recht löslich ist.

Der Zerfall des Mercurioazids findet vielmehr wie beim Silberazid unter Stickstoffentwicklung statt, die am Manometer im Vakuum verfolgt wurde und schneller als beim Silberazid vor sich geht. Ohne Schütteln verändert sich aber nur die Oberfläche, und unter der braunen Decke bleibt das Azid weiß, auch trotz andauernder Belichtung, wie beim Silberchlorid, so daß weder analytisch eine Änderung der Zusammensetzung noch eine Änderung der explosiven Eigenschaften wahrzunehmen ist. Im Dunkeln bleiben die Azide selbst:

¹⁾ L. Wöhler, Kolloidz. 7, 243 [1910].

unter Wasser Monate hindurch unverändert; und auch durch Gaslicht erfolgte höchstens lichtgelbe Färbung in 24 Stunden, wie sie in Sekunden-Bruchteilen vom Sonnenlicht erzeugt wird.

Ein unter Wasser während mehrerer Wintermonate häufig zersetztes Azid, unter der Annahme von Subazidbildung, war tief dunkelbraun und zeigte u. d. M. viel bewegliche Quecksilbertröpfchen, welche die Metallbildung durch Belichtung besonders deutlich machen.

Die elektrolytisch kathodische Metall- und die N_3H -Bestimmung durch Destillation ergab folgende Zahlen für das Produkt:

HgN_3 .	Ber.	Hg	82.65,	N	17.35.
Hg_2N_3 .	»	»	90.51,	»	9.49.
	Gef.	»	86.74,	»	12.89.

Die Tropfen waren übrigens auch schon sichtbar in einem Präparat, das nur 3—4 Minuten belichtet war, so daß auch die Primärbildung von Metall wahrscheinlich wird. Kolloides Quecksilber ist von Billitzer¹⁾ in der Tat als gelbe bis dunkelbraune Flüssigkeit durch Zerstäubung erhalten, indessen so unbeständig, daß die schnelle Bildung von Tropfen auch beim Belichten von Azid verständlich wird. Es ist daher auch nicht möglich, etwa durch Verreiben mit Metall das weiße Mercuroazid anzufärben. Deshalb führt auch die analoge Beschleunigung der freiwilligen Zersetzung beim Kochen unter Wasser im Dunkeln nur zu grauem, nicht zu gelbem oder orange-farbigem Produkt, weil allgemein Temperaturerhöhung Teilchenvergrößerung und Flockung der Kolloide bedingt. Stickstoffwasserstoffsäure bildet sich nicht hierbei, wie die Vorlage erkennen ließ, wie ja auch nach obiger Analyse kein basisches Azid beim Belichten entsteht.

Ein noch weiter zersetztes schwarzbraunes Mercuroazid mit makroskopischen Quecksilbertropfen, das daher nicht analysiert wurde, aber jedenfalls über die Zusammensetzung von Subazid hinaus sich verändert hatte, zeigte sich nicht unempfindlicher gegen Schlag als reines Azid, das durch das 600 g-Gewicht in 1.49 mm Schichtdicke bei 200 mm Fallhöhe detonierte; das belichtete hatte durch Metallbildung unter gleichem Druck nur 1.21 mm Schichtdicke und detonierte daher schon bei 180 mm Fallhöhe. Die Empfindlichkeit gegen Temperaturerhöhung auf 330° wird hier nicht vergleichbar mit der von unbelichtetem (295°); sie ist um 35° größer, weil die Verdampfung des Metalls die Explosion verzögert.

Man kann übrigens die Zersetzung am Licht unter Metallbildung vollkommen gestalten. Ein rein graues Präparat, das 5 Monate unter Wasser auf der Schüttelmaschine belichtet war, zeigte beim Zünden nur noch stellenweise ein Aufblitzen blauer Fünkchen, die letzten Spuren von Azid.

¹⁾ B. 35, 1931 [1902].

Trocken und im Vakuum verändert sich im Dunkeln Mercur-azid auch nicht in 24 Stunden bei 120–140°. Bei höherer Temperatur explodiert es nach längerer Zeit.

Blei-azid.

Noch schneller als Mercur-azid zersetzt sich am Licht trocknes Bleiazid, und der Stickstoffdruck im evakuierten Quarzgefäß stieg durch Belichtung mit der Quecksilberlampe in 6 Tagen unter Schütteln bis auf 177 mm. Die Färbung wird graugelb bis graubraun, unter Wasser aber kanariengelb bis chamoisfarben und auch orange bis rotbraun, je nach der gebotenen Oberfläche.

Zur Prüfung des Zersetzungsprodukts gegen Schlag und Temperaturerhöhung wurde 0.5 g trocknes Bleiazid im Sonnenlicht zersetzt bis zur Entwicklung von 45.38 ccm Stickstoff, aus dem Volumen des Reaktionsraumes und der Druckentwicklung berechnet, so daß es zu $\frac{3}{4}$ in das fragliche Sub-azid hätte umgewandelt sein müssen. Trotzdem war die Schlaghöhe bei der Explosion durch das 600 g-Gewicht bei unbelichtetem und dem dunkelbraunen belichteten Produkt 210 bzw. 205 mm, d. h. identisch, die Entzündungstemperatur bei beiden völlig identisch 345°, die Brisanz, soweit an den zerrissenen Hütchen zu schätzen ist, unverändert groß.

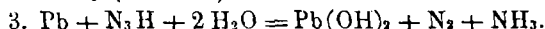
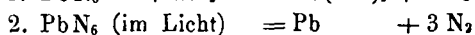
An der Luft oder unter Wasser tritt gleichzeitig Oxydation des Bleis ein, wie die Analysen ergaben, unter Bildung von basischem Bleiazid, wie auch sein Verhalten zeigte.

PbN ₆ .	Ber.	Pb 71.13,	N ₂ 28.87.
PbN ₃ .	»	83.14,	» 16.86.
Gef. (nach 43 Tagen)	»	83.58,	» 11.92.
» x 62	»	84.78,	» 8.96.

Die letzte Substanz enthielt hiernach noch 6.26% Sauerstoff und Wasserstoff. Bleiazid krystallisiert wasserfrei, zudem waren die explosiven Eigenschaften des Bleiazids völlig verändert, obwohl nach dem Stickstoffgehalt noch 31% Azid hätten vorhanden sein müssen. Selbst bei 315 mm Fallhöhe trat durch das Gewicht von 600 g noch keine Explosion ein, anstatt bei 210 mm, und erst bei 450° anstatt bei 345° entzündete es sich, aber mit gelbem Rauch und ohne Knall. Da basisches Bleiazid, PbO.PbN₆ (siehe Anhang), das aus Bleioxydhydrat und Bleiazid beim Erhitzen unter Wasser entsteht, durch Schlag bei einer Höhe von 280 mm und beim Erhitzen auf 390° detoniert, so zeigt dies Resultat, daß Bildung basischen Bleiazids bei den ähnlichen Versuchsbedingungen eingetreten ist, das durch feinverteiltes Bleioxydhydrat in seinen explosiven Eigenschaften modifiziert ist.

Demgemäß enthält das Filtrat, anders als beim Silber- und Quecksilberazid, nach dem Belichten viel Stickstoffwasserstoffsäure und Spuren Blei, reagiert aber auffallenderweise stark alkalisch und riecht

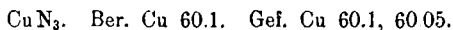
deutlich nach Ammoniak, auch wenn das Filtrat jeweils nach der Analyse durch frisches Wasser ersetzt und die Substanz von neuem belichtet wurde. Von Curtius und Rissom¹⁾ ist schon gefunden, daß bei der Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure durch längeres Kochen mit Mineralsäure neben Stickstoff Ammoniak entsteht. Auffallend ist nur, daß die Bildung von Ammoniak aus Bleiazid ohne Säure und schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Wir fanden nun, daß eine 2-prozentige Lösung von Ammoniak, im evakuierten Glasrohr eingeschmolzen, im Sonnenlicht nach einem Monat noch keine Spur Ammoniak bildete, daß Bleiazid im Dunkeln unter Wasser geschüttelt nach 4 Wochen noch kein Ammoniak zeigte, dagegen der Vergleichsversuch schon nach 30 Stunden im Sonnenlicht, zugleich mit viel Ammoniak und nur Spuren Blei im Filtrat. Daraus folgt, daß drei gleichzeitige nicht gekuppelte Vorgänge die Ammoniakbildung bedingen:



Im Dunkeln auf 115° erwärmt, bleibt trocknes Bleiazid in 24 Stunden so gut wie völlig unverändert; bei 170° erst verlor 1.25 g in 24 Stunden 0.05 g an Gewicht.

Cupro-azid.

Cupriazid ist im Vergleich zu Cuprichlorid schwer löslich und von Curtius²⁾ beschrieben. Cuproazid dagegen ist noch nicht bekannt. Es verlangt eine andere Darstellung als Cuprochlorid, da saure Azidlösungen nicht beständig sind, Cupriazid als Ausgangsstoff zu schwer löslich und empfindlich gegen Schlag und Wärme ist. Wir stellten Cuproazid dar durch Einfließenlassen einer konzentrierten Lösung von Kaliumsulfid in überschüssiges konzentriertes Kupfersulfat, Zugabe von Essigsäure bis eben zur Lösung des Kupfersulfids und darauf einer Lösung von Natriumazid tropfenweise und unter Umrühren. Der hellgraugrüne Niederschlag wird kalt dekantiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.



Seine Empfindlichkeit gegen den Schlag des 600 g-Gewichts entspricht bei den gegebenen Vergleichsbedingungen der Fallhöhe von 190 mm. Seine Entzündungstemperatur liegt bei 220°.

Es ist lichtempfindlich wie Cuprochlorid, doch färbt es sich nicht wie dieses im Sonnenlicht grün, sondern tief dunkelrot mit

¹⁾ J. pr. [2] 58, 262 [1898]; s. a. Loew, B. 24, 2953 [1891].

²⁾ J. pr. [2] 58, 295 [1898].

violettem Einschlag, ähnlich dem violetten Caput mortuum, auch hier wie bei den anderen unter Stickstoffentwicklung, die am Manometer verfolgt wurde. Man sieht danach u. d. M. im auffallenden Lichte eine große Menge glänzender undurchsichtiger Teilchen, die reflektierenden Flächen entstandenen Metalls.

Anhang: Über basisches Blei- und Cupri-azid.

Beim Erhitzen der für $\text{PbO} \cdot \text{PbN}_6$ berechneten Menge von Bleiazid (0.5 g) und Bleihydroxyd im Druckrohr unter Wasser auf 140° 12—15 Stunden hindurch hatten die Nadeln des neutralen Azids sich zum größten Teil in sechsseitige, doppelbrechende Blättchen verwandelt, die durch Abschlämmen von den unveränderten spezifisch schwereren Nadeln des Bleiazids zu entfernen waren. Sie verpufften nur noch schwach im Gegensatz zu den schwereren Nadeln. Die Analyse der Blättchen sowie ihre Empfindlichkeit erwies sie als basisches Azid.

PbN_6 . Ber. Pb 71.13; $\text{PbO} \cdot \text{PbN}_6$. Ber. Pb 80.5.

Gef. leichtestes Produkt Pb 80.04; schwerstes Produkt Pb 77.88.

Schlagempfindlichkeit des leichtesten Produkts: Gef. 275 mm; PbN_6 hat 235 mm. Temperaturempfindlichkeit: Gef. 390° ; PbN_6 hat 350° .

Beim langsamen Abkühlen der auf 140° erhitzten Lösung kann indessen das noch unveränderte neutrale Azid in so großen Nadeln krystallisieren, daß sie durch ihre hohe Empfindlichkeit besonders gefährlich sind, da sie bei einer freiwilligen Explosion die ganze Masse durch Initiierung zur Detonation bringen können. Man vermeidet dies bei einer zweiten Methode der Darstellung, nämlich durch Einleiten von kohlenstofffreier Luft in siedende Azidsuspension, bis die abgetriebene Menge Stickstoffwasserstoffsäure die berechnete Menge vorgelegten Barytwassers gerade neutralisiert hat (mit Phenolphthalein als Indicator). Das rückständige Produkt war homogen, die zwei Schlammprodukte zeigten mikroskopisch und analytisch keinen Unterschied von einander, sie verpufften nur schwach und zeigten die gleiche Empfindlichkeit wie das basische Azid des ersten Versuchs.

Leichtestes Produkt Pb 79.67; schwerstes Produkt Pb 79.87. Schlag-sensibilität: 280 mm; Temperatursensibilität 390° .

Die beste Methode der Darstellung ist aber eine dritte durch Erhitzen von Bleiazid, 1—2 g, mit der berechneten Menge frisch gefällten Bleihydroxyds unter Wasser im langhalsigen Kolben unter häufigem Schütteln während 20 Stunden auf siedendem Wasserbade. Nach dem Filtrieren und Trocknen bei 90° zeigte Analyse und Sensibilität des Produkts das gleiche beschriebene Resultat basischen Azids.

Gef. Pb 80.3; Sensibilität gegen Schlag 280 mm; Entzündungstemperatur: 390° .

Ein der Zusammensetzung basischen Azids entsprechendes äquimolekulares, inniges Gemenge von Bleioxyd und Bleiazid (I) zeigt dagegen die unveränderliche Sensibilität gegen Schlag und Wärme von reinem Azid.

Übrigens ist auch interessanterweise die Sensibilität gegen Schlag bei feuchtem Bleiazid mit 30 % Wasser nicht verschieden von derjenigen trocknen Azids, und nur sehr scharf durch langes Erhitzen getrocknetes ist ein wenig — um 20 mm Fallhöhe — schlagempfindlicher. Auch die Empfindlichkeit von feuchtem Mercurio-azid wurde kaum nennenswert geringer gefunden, als die von trockenem, im Gegensatz zu Knallquecksilber, das feucht deutlich unempfindlicher ist als trocknes.

Erst die Zumischung von 2 Molekülen Bleioxyd auf ein Azid (II) ändert ein wenig die Entzündungstemperatur, erst die von 3 und 4 Mol. Oxyd (III und IV) auch die Schlagempfindlichkeit.

I. 235 mm bezw. 350°	III. 265 mm bezw. 405°
II. 235 » » 375°	IV. 295 » » 415°

Damit ist die Einheitlichkeit des Produkts der drei Darstellungen und ihre Identität als basisches Azid, PbO, PbN_6 , erwiesen.

Basisches Cupri-azid.

Beim Erwärmen von Cupri-azid mit Kupferhydroxyd unter Wasser resultiert unter Entwicklung von N_2H nur Hydroxyd. Dagegen bildet sich das basische Azid $\text{CuO} \cdot \text{CuN}_6$, etwas wasserhaltig, beim Erhitzen des neutralen Azids (1 g) unter Wasser (100 ccm) im indifferenten Luftstrome auf dem Wasserbade bei 70—80° bis zur Neutralisation des berechneten vorgelegten Baryts in etwa 3—5 Stunden.

CuO, CuN_6 . Ber. Cu 55.99.	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuN}_6$. Ber. Cu 51.88.
CuN_6 . Ber. » 43.09.	CuN_3 . Ber. » 60.1.
Gef. Vers. I 54.46, Vers. II 54.45, Vers. III 54.34.	

Die gelbe Substanz verpuffte bei 315—320 mm Fallhöhe, entzündete sich bei 245°, normales Cupri-azid bei annähernd 110 mm bzw. bei 215°.

Basisches Mercuri-azid läßt sich, analog etwa wie basisches Bleiazid aus Azid und Oxyd, durch Erwärmen einer Lösung freier Säure mit überschüssigem Mercurioxyd nicht erhalten, beim Hindurchleiten von Luft wird neutrales Mercuriazid nicht verändert.

Infolge der größeren Löslichkeit des Mercuriazids krystallisieren aber beim Erkalten so große Krystalle, daß jedesmal — in zwei Versuchen nach dem Durchleiten von Luft und in zwei andren ohne Durchleiten von Luft — die ganze Masse im Kolben freiwillig detonierte. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Größe der Krystalle war direkt am Mercuriazid zu be-

stimmen, dessen 3 mm lange Krystalle von 0.25 mm Dicke beim Zerschlagen oder Berühren mit der Federfahne wie Jodstickstoff detonierten, während kleinere Krystalle von 0.1 mm Durchmesser aus konzentrierten Lösungen von Sublimat und NaN_3 gewonnen, erst bei 65 mm Fallhöhe, ein in einer Kältemischung ausgefälltes, fein krystallines Pulver erst bei 200 mm Fallhöhe detonierte. Das Cupriazid ist in großen Krystallen ähnlich empfindlich und detoniert zuweilen schon beim Berühren, sehr oft jedenfalls beim Pressen in den Hütchen. Silberazid, das besonders unempfindlich ist im Vergleich zu den anderen genannten, zeigt an den großen, dicken, $2\frac{1}{2}$ cm langen Nadeln — aus der Lösung in Ammoniak gewonnen — zwar etwas größere Empfindlichkeit als gewöhnlich, aber keine spontane Explosion. Beim Bleiazid konnten durch ähnliche Änderung der Fällungsbedingungen Empfindlichkeitsunterschiede festgestellt werden, abhängig von der Dicke und Länge der Krystalle, zwischen 160—250 mm Fallhöhe, während die Entzündungstemperatur, hier wie bei den anderen Aziden, nur unwesentlich mit der Krystallgröße variierte, zwischen 320 und 345° beim Bleiazid, beim Mercuriazid zwischen 220 — 230° . Beim Auflösen und langsamen Krystallisieren des schwer löslichen Bleiazids aus siedender Suspension indessen wurde eine freiwillige Zersetzung unter Detonation der ganzen Masse bei mehr als hundert Versuchen doch fünfmal beobachtet, stets dann, wenn durch Salzzusatz, insbesondere Natriumacetat, die Löslichkeit des Bleiazids stark vergrößert wurde. In reinem Wasser beträgt die Löslichkeit bei 18° 0.232 g/l, bei 70° 0.9012 g/l; in $\frac{1}{10}$ -n. Natriumnitrat-Lösung bei 18° 1.247 g/l, bei 80° 4.87 g/l; in $\frac{1}{10}$ -n. Natriumacetat-Lösung dagegen bei 18° 15.42 g/l, bei 80° 20.2 g/l. Das spezifische Gewicht des normalen Bleiazids ist $d_{16.5^\circ/16.5^\circ} = 4.7969$.

Bei den letztbeschriebenen Sensibilitäts- und Löslichkeitsversuchen erfreuten wir uns der ausgezeichneten Mitarbeit des Hrn. Obersten Prof. Dr. Solonina von der St. Petersburger Artillerie-Akademie.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde gefunden, daß Silberazid, wie von Blei- und Mercuriazid schon bekannt war, in hohem Grade lichtempfindlich ist, und daß die mannigfaltige Färbung der genannten Azide im Sonnen- oder Quecksilberlicht mit Stickstoffentwicklung verknüpft ist.

2. Die Sensibilität der Belichtungsprodukte gegen Schlag und Temperaturerhöhung zeigt, daß sie nicht aus einem neuen Subazid bestehen, vielmehr aus einem Gemisch von unverändertem Normalazid mit fein verteiltem Metall kolloider Natur.

3. Das im Licht abgeschiedene Metall ist mikroskopisch wahrzunehmen und mikrophotographisch objektiv erkennbar, besonders die Quecksilbertröpfchen des Mercuriazids.

4. Cuproazid wurde erstmals dargestellt und beschrieben, seine Lichtempfindlichkeit analog derjenigen der genannten Azide gefunden.

5. Das belichtete Bleiazid bildet unter Wasser beträchtliche Mengen Ammoniak infolge gleichzeitiger Hydrolyse und Reduktion der Säure durch metallisches Blei.

6. Die Resultate legen mit einer gewissen Beschränkung den Analogieschluß nahe für den photochemischen Vorgang im Silberhaloid der photographischen Platte, wonach die damit verknüpfte Änderung der Eigenschaften bedingt ist, durch eine Absorptionsverbindung von fein verteiltem Metall und unverändertem Haloid, nicht aber durch mehrere Subhaloide verschiedener Farben.

7. Es wurde ein basisches Bleiazid, PbO, PbN_6 , und basisches Cupriazid, CuO, CuN_6 , dargestellt, ihre Homogenität durch ihr abweichendes Verhalten von dem eines Gemenges ihrer Komponenten dargetan; einige neue Eigenschaften der normalen Azide des Bleis, Quecksilbers und Kupfers wurden dazu beschrieben.