

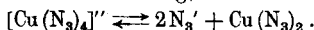
Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. IV Anlagerungsverbindungen (Cuprate¹⁾)

VON M. STRAUMANIS UND A. CIRULIS

Die Eigenschaften der Azidocuprate

Das Kupferazid löst sich in einer Reihe von in Wasser löslichen Aziden mehr oder minder leicht und vollständig unter Ausbildung von Anlagerungsverbindungen auf. Die Farbe der Lösung ist dabei so intensiv dunkel rotbraun, daß sie undurchsichtig erscheint. Die gebildeten Verbindungen können in den meisten Fällen kristallisiert erhalten werden: rotbraune oder braune Nadeln, auch grünliche und violette Kristalle kommen vor.

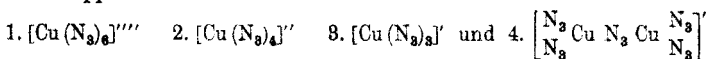
Die gebildeten Verbindungen sind zwar stabiler als die entsprechenden Chloride (z. B. $[\text{CuCl}_4]'$), doch zersetzen auch sie sich leicht beim Verdünnen durch Verschieben des Gleichgewichts nach rechts:



Das Vorliegen eines Cuprates ist deshalb an dem Ausfallen des dunklen $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ zu erkennen, während sich dieses bei den Einlagerungsverbindungen und den Nichtelektrolyten entweder überhaupt nicht oder nur nach langdauernder Wassereinwirkung bildet.

Alle Verbindungen dieser Gruppe leiten den elektrischen Strom gut. Daß es sich hierbei nicht um die Leitfähigkeit der Zerfallsprodukte handelt, konnte am Beispiel des $\text{Na}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$ bewiesen werden. Dieses löst sich in Methanol und die Lösung leitet den Strom gut, während die Ausgangsstoffe NaN_3 und $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ in Methanol unlöslich sind. Die Dicuprate (vgl. weiter unten) besitzen allerdings eine sehr geringe Leitfähigkeit; sie stimmen aber in den übrigen Eigenschaften mit den anderen Verbindungen überein. Fast alle Cuprate detonieren sehr stark.

Die dargestellten Verbindungen lassen sich nach den Anionenformeln in 4 Gruppen teilen:



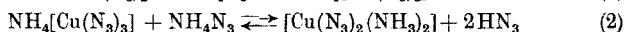
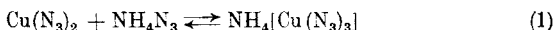
Die Verbindungen der ersten beiden Gruppen sind in konzentrierten wäßrigen Lösungen beständig, die der 3. Gruppe nur in alkoholischen Lösungen; die der 4. zersetzen sich sogar in Alkohol, sie sind aber in

¹⁾ III. Mitteilung, Nichtelektrolyte mit organischen Basen, A. CIRULIS u. M. STRAUMANIS, J. prakt. Chem. **162** (1943), 307; II. Mitteilung, Nichtelektrolyte, Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943), 341.

Anwesenheit eines Überschusses von Aminiumazid oder Stickstoffwasserstoffsäure beständig.

Nicht immer gelingt es, die Anlagerungsverbindungen durch Auflösen von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ in den entsprechenden löslichen Aziden zu erhalten; in vielen Fällen erleiden die Produkte unmittelbar nach ihrer Bildung eine Umlagerung in Einlagerungsverbindungen oder Nichtelektrolyte. Beispielsweise soll hier die Umlagerung des $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$ betrachtet werden:

$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ löst sich sehr leicht, besonders beim Erwärmen, in konzentriertem NH_4N_3 mit dunkel rotbrauner Farbe, die zweifelsohne dem Anion $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$ gehört. Zugleich macht sich ein starker HN_3 -Geruch bemerkbar. Gibt man zu der noch heißen Lösung viel Methanol, so kristallisiert beim Erkalten nicht das $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$, sondern der schon bekannte Nichtelektrolyt $\text{Cu}[(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^{\text{I}}$:



Beim Kochen der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht (2) nach rechts, wodurch die Umlagerung in den Nichtelektrolyten gefördert wird. Versetzt man jetzt die Lösung mit Alkohol, so scheidet sich das schwerlösliche $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ aus²⁾.

I. Verbindungen mit dem Anion $[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]^{4-}$

1. Lithiumhexazidocuprat: $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$

Aus dieser Gruppe gelang nur die Darstellung einer einzigen Verbindung, die des Lithiumsalzes.

Das Salz entsteht beim vollständigen Auflösen von 3 g trockenem $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und 6,5 g $\text{LiN}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 20 cm³ absolutem Alkohol bei Siedehitze. Aus der undurchsichtig rotbraunen Lösung kristallisiert zunächst nichts. Beim Stehen im Exsikkator über konz. Schwefelsäure erscheinen nach einigen Tagen auf dem Boden des Gefäßes eine Menge brauner, seidenartig glänzender Kristallnadeln. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 5 g (Tabelle 1, Verb. 1, Präp. 1). Nach der Analyse liegt das Hydrat $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vor. Die Nadeln sind sehr hygroskopisch und verwandeln sich an der Luft in einen braunen Brei. Bei 120° C verlieren sie das Kristallwasser und gehen in das wasserfreie schwarzbraune hygroskopische Präparat $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$ über (Tabelle 1, Präp. 2).

Beide Präparate lösen sich in wenig Wasser mit rotbrauner Farbe. In viel Wasser sowie beim Begießen der Kristalle mit Wasser zersetzt sich

²⁾ Eine ähnliche Umwandlung in eine Einlagerungsverbindung ist von F. FOERSTER, Ber. deutsch. chem. Ges. 25 (1892), 3416 beobachtet worden.

der Komplex unter Abscheidung von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$. Dasselbe beobachtet man beim Hinzufügen von Schwermetallkationen zur Lösung: es scheiden sich die schwerlöslichen Azide neben basischem Kupferazid aus³⁾. Das Lithiumsalz löst sich ferner in Alkohol und Methanol, nicht aber in Äther, Chloroform und Benzol.

Das wasserhaltige Präparat brennt in der Flamme knisternd und färbt diese rot. Beim Hämmern explodiert es nur teilweise. Das wasserfreie Präparat ist dagegen äußerst explosiv und detoniert sogar noch stärker als $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ selbst. Beim Einwerfen des Präparates in einen vorgewärmten Block⁴⁾ explodiert es bei 224—225° C mit einem so scharfen Knall, daß sogar schon einige Milligramm sehr unangenehm aufs Gehör wirken. Die wasserfreie Verbindung besitzt sehr starke initiale Eigenschaften.

Tabelle 1
 Analysenergebnisse für die Cuprate 1—3
 Me bedeutet das Kation der Verbindungen

Verbindung		% Me	% Cu	% Azid-N	% H ₂ O
1. $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ber.:	6,98	15,99	63,44	13,59
	gef.: Präp. 1	6,67	16,34	64,10	14,90
1. $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$	ber.:	8,08	18,51	73,41	—
	gef.: Präp. 2	8,30	18,75	74,03	—
2. $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ber.:	33,92	15,70	41,50	8,89
	gef.: Präp. 1	34,18	15,45	41,37	8,46
2. $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$	ber.:	37,23	17,23	45,54	—
	gef.: Präp. 2	37,59	17,28	44,93	—
3. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$	ber.:	27,83	19,63	51,92	—
	gef.: Präp. 1	27,57	19,57	51,76	—
	„ 2	27,60	19,69	51,85	—

II. Verbindungen mit dem Anion $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$

2. Bariumtetrazidocuprat(II): $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$

Das Salz kann durch Auflösen von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ bis zur Sättigung in siedender konzentrierter Bariumazidlösung dargestellt werden. Beim Erkalten scheiden sich braune Kristallnadeln aus, die sich nach Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuumexsikkator als Dihydrat erwiesen

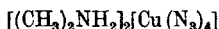
³⁾ A. CIRULIS u. M. STRAUMANIS, Z. anorg. allg. Chem. 251 (1943), 332.

⁴⁾ Wenn künftig der Explosionspunkt erwähnt wird, so bedeutet es, daß die Explosionstemperatur beim Einwerfen des Präparates in den schon vorgewärmten Metallblock bestimmt wurde.

(Tabelle 1, Verb. 2, Präp. 1). Beim Trocknen bei 120° gehen die Kristalle in das dunkelbraune, wasserfreie Salz über (Präp. 2).

Die wasserhaltigen Kristalle knistern in der Flamme, sie explodieren heftig beim langsamen Erhitzen und sind gegen Schlag empfindlich. Das wasserfreie Pulver ist äußerst explosiv. Detonationspunkt: 208—209°. Es besitzt hervorragende initiale Eigenschaften.

3. Dimethylaminium-tetrazido-cuprat(II):



Ausgangsstoffe: 5 g Dimethylaminazid⁵⁾ in 10 cm³ Wasser, 2,5 g Cu(N₃)₂. Beim Erkalten kristallisieren schöne, glänzende rotbraune Täfelchen. Ausbeute: 4,5 g (Tabelle 1, Verb. 3, Präp. 1).

Statt des Cu(N₃)₂ kann auch das harmlose Cu(NO₃)₂·3H₂O verwandt werden; jedoch muß sich das Dimethylaminiumazid in der Lösung in großem Überschuß befinden, da sonst die Verbindungen 16 oder 20 (vgl. S. 16 und 18) auskristallisieren. Die Lösung muß immer rotbraun sein und darf ihre Farbe nicht nach grünlich ändern (Präp. 2).

Die Kristalle lösen sich nur in kleinen Wassermengen unzersetzt; in Alkohol sind sie viel weniger löslich, in Äther unlöslich. In der Flamme brennen sie knisternd; sie detonieren bei einer Höhe des 1 kg schweren Fallhammers von 95 cm; Explosionspunkt 210°.

4. und 5. n-Butylaminium- und Isobutylaminium-tetrazido-cuprat (II): (C₄H₉NH₂)₂[Cu(N₃)₄]

Beim Auflösen von Cu(N₃)₂ in den Aziden der aliphatischen Amine findet leicht die in der Einleitung erwähnte Umlagerung in Nichtelektrolyte statt. Diese kann vermieden werden, wenn man fast äquivalente Mengen in möglichst kleinen Methanolmengen zur Reaktion bringt.

Ausgangsstoffe: 3 g trockenes Cu(N₃)₂, 4,8 g Butyl- bzw. Isobutylaminiumazid⁵⁾ in 20 cm³ Methanol. Das Auflösen erfolgt leicht schon in der Kälte. Zur vollständigen Auflösung muß 5—10 Minuten gekocht werden (Rückflußkühler!). Wird heiß vom Niederschlag abfiltriert, so kristallisieren beim Erkalten die Verbindungen 4 bzw. 5 in dunkelbraun-grünlichen Kristallen⁶⁾. Ausbeute 3 g (Tabelle 2, Verb. 4 und 5, Präp. 1 und 2, letzteres wurde in konz. wäßriger Lösung dargestellt).

Im Feuer verbrennt die Verbindung 4 knisternd, explodiert unter leichtem Knall bei 178—180° C und ist gegen Schlag empfindlich; Verb. 5 explodiert bei 203° ziemlich stark; Schmelzpunkt 125°.

⁵⁾ A. CIRULIS u. M. STRAUMANIS, J. prakt. Chem. 161 (1942), 65.

⁶⁾ Die grünliche Farbe könnte auch von geringen Mengen oberflächlich haftender Nichtelektrolyte [vgl. Anm. 1, II. Mitt.] stammen.

Tabelle 2
 Analysenergebnisse für die Cuprate 4—6

Verbindung		% Me	% Cu	% Azid-N	% H ₂ O
4. (C ₄ H ₇ NH ₂) ₂ [Cu(N ₃) ₄]	ber.:	38,50	16,74	44,26	—
	gef.:	38,90	16,51	43,75	—
5. (iso-C ₄ H ₇ NH ₂) ₂ [Cu(N ₃) ₄]	gef.: Präp. 1	39,77	16,63	43,10	—
	„ 2	40,23	16,24	43,21	—
6. Na[Cu(N ₃) ₃]·2H ₂ O	ber.:	9,25	25,57	50,70	14,50
	gef.: Präp. 1	9,40	25,36	50,47	14,40
	„ 2	9,50	26,03	49,32	14,10
Na[Cu(N ₃) ₃]	ber.:	10,81	29,90	59,30	—
	gef.: Präp. 3	11,46	28,98	59,20	—

III. Verbindungen mit den Anion [Cu(N₃)₃]

6. Natrium-triazido-cuprat (II): Na[Cu(N₃)₃]

Diese Verbindung läßt sich leicht durch Auflösen von Cu(N₃)₂ (10 g) in konz. NaN₃-Lösung (5 g NaN₃ in 20 cm³ Wasser) darstellen; auch basisches Azid³⁾ kann verwandt werden. Nach Abfiltrieren des Rückstandes und Zugabe von 50 cm³ Methanol zur heißen Lösung erstarrt diese nach einiger Zeit zu einer braunen Kristallmasse. Ausbeute: 15 g. Das Präparat enthält 2 Moleküle Wasser (Tabelle 2 Verb. 6, Präp. 1 und 2).

Bei 120° entweicht das Wasser vollständig und die braunen Kristallnadeln werden schwarzbraun (Präp. 3). Die Verbindungen sind nicht hygroskopisch, lösen sich etwas in Methanol, sie sind unlöslich in Äther, Benzol oder Chloroform.

Auch die wasserhaltige Verbindung explodiert ziemlich heftig in der Flamme und beim Aufschütten auf eine heiße Eisenplatte, ist aber gegen Schlag ziemlich unempfindlich ($h = 20$ cm des 1 kg-Fallhammers). Die wasserfreie ist dagegen in allen Fällen äußerst explosiv: $h = 2$ cm. Explosionspunkt 216—223° unter lautem Knall.

7. Ammonium-triazido-cuprat (II): NH₄[Cu(N₃)₃]

Auf die Darstellung dieser Verbindung mußte viel Mühe verwendet werden. Die Cuprate primärer Amine mit kleinem Molekulargewicht besitzen nämlich eine besonders große Neigung, sich in die Nichtelektrolyte umzulagern (vgl. S. 10). Aus der braunroten Lösung von Cu(N₃)₂ in NH₄N₃-Lösung bildete sich daher entweder grünes [Cu(N₃)₂](NH₃)₂ oder es schied sich schwarzes Cu(N₃)₂ aus. Die Synthese gelang aber in Methanol,

in dem sich die Ausgangsstoffe sehr wenig lösen, das gebildete $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ aber ziemlich gut.

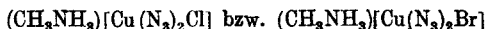
3 g trockenes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und 2 g NH_4N_3 wurden mit 50 cm³ Methanol übergossen und bis zur vollständigen Sättigung des Alkohols gekocht. Der in der Hitze abfiltrierte Rückstand wurde von neuem mit 50 cm³ Methanol behandelt usw. Nach dem Vereinigen der Filtrate wurde die Flüssigkeit etwa 3 Tage lang in offenem Gefäß stehen gelassen, so daß der Alkohol teilweise verdunstete. Am Boden des Gefäßes erschienen dann dunkle Kristalle. Ausbeute 2 g (Tabelle 3, Verb. 7).

In trockenem Zustande besitzen die Kristalle eine dunkel grünviolette Farbe, die an diejenige des $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ erinnert. Daß man es aber mit dem Cuprat zu tun hat, dafür sprechen alle Eigenschaften (vgl. S. 9). Ferner ist das Cuprat zum Unterschied vom Nichtelektrolyten äußerst explosiv. Explosionspunkt 189—194°, wobei eine besonders kräftige Detonation eintritt.

Tabelle 3
Analysergebnisse für die Cuprate 7—10
Am: das entsprechende Amin als Kation, X-Halogen

Verbindung	% Am	% Cu	% Azid-N	% X
7. $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$	ber.: 8,19 gef.: 9,27	30,61 30,32	60,70 60,16	— —
8. $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Cl}]$	ber.: 14,43 gef.: Präp. 1 13,98 " " 2 14,50	29,55 29,67 29,95	39,07 39,60 39,38	16,48 15,95 16,14
9. $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Br}]$	ber.: 11,96 gef.: 12,15	24,49 23,97	32,38 33,10	30,78 30,82
10. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Cl}]$	ber.: 19,66 gef.: 20,10	27,74 28,16	36,68 36,19	15,47 16,12

8. und 9. Methylaminium-diazido-chloro- und -bromocuprat (II):

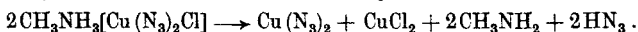


Es gelang nicht, in $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ Halogen einzuführen, da nach dem Eindampfen in Gegenwart von NH_4Cl nur die grünen Kristalle des $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ auskristallisieren (NH_4N_3 verflüchtigt sich). Entsprechend reagiert NH_4Br . NH_4J bewirkt Reduktion zu CuN_3 und CuJ , wobei nach einiger Zeit aus der dunklen Lösung dunkle, tafelförmige Kriställchen komplizierter Zusammensetzung auskristallisieren.

Die Synthese halogensubstituierter Verbindungen gelingt aber mit Methylamin als Kation, wenn in möglichst konzentrierten alkoholischen Lösungen gearbeitet wird.

Zu diesem Zweck wurden 5 g trockenes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und 2,8 g $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ oder $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ in 20 cm³ abs. Alkohol etwa 2 Minuten lang gekocht und die undurchsichtige rotbraune Lösung stehengelassen. Nach einiger Zeit erscheinen viele dunkle, glänzende Kristalle (Tabelle 3, Verb. 8, Präp. 1 und 2, Verb. 9). Ausbeute 6 bzw. 4 g. Bei längerem Kochen bildet sich, ähnlich wie oben, das $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2[\text{CuCl}_4]$.

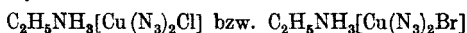
Die reine Verbindung 8 kristallisiert in dunkelvioletten, glänzenden Kristallen und besitzt einen scharfen Schmelzpunkt von 150° (Verbindung 9 = 116°). Bei andauerndem Erhitzen erfolgt aber allmähliche Zersetzung:



In viel Wasser findet ebenso wie bei allen anderen Cupraten Ausscheidung von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ statt.

In der Flamme verbrennt die Verbindung 8 zischend, mit grüner Farbe; sie detoniert bei der Schlagprobe unvollständig (Verbindung 9 detoniert leicht). Infolge der Zersetzung beim Erwärmen konnte kein Explosionspunkt festgestellt werden.

10 und 11. Äthylaminium-diazido-chloro- und -bromocuprat (II):



Läßt sich ebenso erhalten wie Verbindungen 8 und 9. Ausgangsstoffe: 5 g $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, 3,3 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}$ oder 5,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}$, 20 cm³ abs. Alkohol; die erhaltenen Kristalle sind schnell mit Äther zu waschen und im Exsikkator zu trocknen; Ausbeute 7 g (Tabelle 3, Verb. 10; Tabelle 4, Verb. 11). Schmelzpunkt 139° C (Verb. 10).

Verbindung 10 kristallisiert in dunkelvioletten, glänzenden, sehr hygroskopischen Nadeln, Verbindung 11 in dunklen, violetten, weniger hygroskopischen Würfeln. Bei höherer Temperatur dürfen diese nicht getrocknet werden, da sie schnell HN_3 verlieren. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther und Benzol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt vollständige Auflösung, mit Basen dagegen Verflüchtigung des Amins.

Die Kristalle verbrennen in der Flamme zischend mit grünem Schein und sind gegen Schlag wenig empfindlich.

Tabelle 4
Analysergebnisse für die Cuprate 11–15

Verbindung		% Am	% Cu	% Azid-N	% X
11. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Br}]$	ber.:	16,47	23,24	30,73	29,20
	gef.:	16,92	22,80	30,34	30,45
12. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Cl}]$	ber.:	19,66	27,74	36,68	15,47
	gef.:	20,15	27,89	36,52	16,25
13. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Br}]$	ber.:	16,47	23,24	30,73	29,20
	gef.:	16,96	23,01	30,15	29,80
14. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{CuN}_3\text{Cl}_2]$	ber.:	20,24	28,56	18,88	31,85
	gef.:	19,98	28,61	18,03	32,34
15. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{CuN}_3\text{Br}_2]$	ber.:	14,46	20,41	13,49	51,42
	gef.:	14,01	20,51	13,20	52,28

12. und 13. Dimethylaminium-diazido-chloro- und -bromo-
cuprat (II): $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Cl}]$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Br}]$

Ausgangsstoffe: 5 g $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, 8,3 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ oder 8,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$ 50 cm³ abs. Alkohol oder 30 cm³ Methanol. Das Kochen muß auf einige Minuten beschränkt werden, da sich sonst die Stickstoffwasserstoffsäure verflüchtigt. Beim Stehen im Exsikkator kristallisieren aus den roten Lösungen die Verbindungen 12 oder 13 in schönen glänzenden, dunkelvioletten Kristallen, die in verschlossenen Gefäßen gut haltbar sind. Ausbeute 6 g (Tabelle 4, Verb. 12 und 13), Schmelzpunkt 141° bzw. 138°. Die Verbindung 12 riecht nach Dimethylamin, löst sich in Alkohol und Methanol, die Lösung zersetzt sich aber allmählich, beim Einwirken von Wasser erfolgt sofortige Zersetzung. In der Flamme brennt Verbindung 12 knisternd; sie zersetzt sich beim langsamen Erhitzen ohne Explosion und detoniert schwach unter dem Schläge (Verbindung 13 detoniert nicht).

14 und 15. Dimethylaminium-azido-dichloro- und -dibromo-
cuprat (II): $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{CuN}_3\text{Cl}_2]$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{CuN}_3\text{Br}_2]$

Beim Auflösen des $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ in einem Überschuß von Dimethylaminiumchlorid entsteht nicht die erwartete Verbindung 14, sondern das komplexe $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{CuCl}_2]$. Zum Ziel gelangt man aber auf folgendem Wege: 10 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder 10 g wasserfreies CuBr_2 werden in 30 cm³ (50 cm³) siedendem Methanol gelöst und dann 5,3 g (4,5 g) Dimethylaminiumazid in 10 cm³ Methanol hinzugefügt. Aus der entstandenen grünlich-braunen Lösung (bei Verbindung 15 dunkelrot) scheiden sich nach einiger Zeit (über Nacht) braune Kristalle aus. Ausbeute 8 und 12 g (Tabelle 4, Verb. 14 und 15). Schmelzpunkt 169° bzw. 150°. Durch viel Wasser werden die Kristalle zersetzt. Im Feuer brennen sie zischend; sie sind gegen Schlag unempfindlich.

16. und 17. Dimethylaminium- und Diäthylaminium-
diazido-nitrato-cuprat (II): $\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{NO}_3]$

Während als Endprodukt bei der Umsetzung zwischen $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und den primären Aminiumnitraten in der Hitze stets Kupfernitrat entstand, wobei sich die Stickstoffwasserstoffsäure verflüchtigte, gelingt diese Umsetzung mit den sekundären aliphatischen Aminen ohne weiteres nach mehreren Methoden.

Gibt man zu einer heißen konz. Dimethylaminiumazidlösung (0,4 Mol) in Methanol allmählich eine konz. Kupfernitratlösung in Methanol, so wird folgendes beobachtet: schon die ersten Tropfen färben die ganze Flüssigkeit rotbraun; bei 0,1 Mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kann Verbindung 3 (vgl. S. 12) das $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$ auskristallisiert werden. Bei weiterem Hinzufügen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,16 Mol) scheidet sich nach dem Erkalten (Verb. 20, S. 18) das $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]$ aus. Werden jedoch 0,2 Mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hinzugefügt, so bilden sich schon in der Wärme die grünen Kristalle der Verbindung 16, wobei die ganze Flüssigkeit dickflüssig wird (Tabelle 5, Verb. 16, Präp. 2):

$$2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \cdot \text{N}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{NO}_3] + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$$

Bei noch größerem Überschuß von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ füllt sich der ganze Inhalt des Gefäßes mit $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$; dasselbe geschieht auch beim Verdünnen der Lösung.

Verbindung 17 erhält man beim Auflösen einer $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ -Suspension in Methanol (ohne Kochen!) in konz. Diäthylaminiumnitrat (Tabelle 5, Verb. 17, Präp. 2).

Die Darstellung der Verbindungen 16 und 17 gelingt aber am besten mit folgenden Ausgangsstoffen: 5 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{-N}_3$ (bzw. 10 g Diäthylaminumazid) in 20 cm³ heißem Methanol, 6,75 g (bzw. 10,4 g) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 30 cm³ Methanol. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Verbindungen dürfen nicht mit Methanol gewaschen werden, da sie sich dann zersetzen (Schwärzung). Ausbeute 6,5 g (bzw. 10 g, Verb. 17) Tabelle 5, Verb. 16, Präp. 1, Verb. 17, Präp. 1.

Recht bequem ist auch das Auflösen des feuchten $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ in einem Überschuß von konz. Dimethylaminumnitratlösung unter lebhaftem Umrühren. Um Explosionen zu vermeiden, muß mit einem Holzstäbchen gerührt werden. Schon nach einigen Minuten wird das schwarze Azid grün; nach 2 Stunden kann filtriert werden (Tabelle 5, Verb. 16, Präp. 3). Dieselbe Verbindung kann auch in schönen Kristallen beim Kochen (3 Minuten) der beiden Ausgangsstoffe erhalten werden (Präp. 4).

Tabelle 5
Analyseergebnisse für die Cuprate 16—19

Verbindung	% Am	% Cu	% Azid-N	% HNO_3 *)
16. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)]$ ber.: gef.: Präp. 1 " 2 " 3 " 4	17,62	24,86	32,88	24,64
	17,37	25,15	32,98	24,38
	17,64	24,69	32,50	24,90
	17,92	24,51	32,56	23,90
	18,09	24,28	31,90	25,20
17. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)]$ ber.: gef.: Präp. 1 " 2	25,76	22,41	29,63	22,21
	26,65	22,08	29,00	21,31
	25,20	22,50	29,73	21,90
18. $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ ber.: gef.:	—	19,88	39,43	—
	—	19,53	39,46	—
19. $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ ber.: gef.:	Gesamt-N in %			
	53,10	24,10	47,79	—
	53,50	24,04	48,10	—

*) Bestimmt durch Fällung mit Nitron.

Die Verbindung 16 besitzt in feinkristallinem Zustande eine gelblich-grüne Farbe (Verbindung 17 ist grünlich-braun), in grobkristallinem (Nadeln) jedoch eine dunkelgrüne. Durch Wasser und viel Alkohol zersetzen sie sich, wie alle übrigen Cuprate.

Kleinere Mengen (einige Milligramm der Verbindung 16) knistern, ins Feuer gebracht und springen weg, größere dagegen (0,2 g) explodieren sehr heftig. Eine besonders starke Detonation erfolgt auch bei schnellem Erhitzen; Explosionspunkt 215°. Gegen Schlag sind beide Verbindungen ziemlich unempfindlich. Im Gegensatz zu anderen komplexen Aziden findet aber eine Explosion beim Begießen von einigen Milligramm mit konz. Schwefelsäure statt. Diese ist dabei so heftig, daß das Probierröhrchen in Scherben zerbricht. Die Verbindung 17 entwickelt beim Brennen schwarzen Rauch; bei 214° erfolgt eine schwache Explosion. Das Diäthylamin wirkt somit, im Vergleich zum Dimethylamin, explosionshemmend, da sich ja der Azidgehalt gegenüber der Verbindung 16 nur wenig vermindert hat.

18. Diisobutylaminium - triazido - cuprat(II):



Ausgangsstoffe: 5 g $Cu(N_3)_2$, 8,7 g Diisobutylaminiumazid, 30 cm³ wasserfreies Methanol. Beim Kochen erfolgt die Auflösung leicht mit braunroter Farbe. Nach zweitägigem Stehen und teilweisem Verdampfen des Methanols sind am Boden des Gefäßes dunkle Nadeln sichtbar. Ausbeute 8 g (Tabelle 5, Verb. 18).

In trockenem Zustande sind die Kristalle dunkelgrün, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und zersetzen sich durch Wasser; brennen knisternd in der Flamme, detonieren aber vom Schläge nicht. Explosionspunkt 195–196°.

Trotz aller Bemühungen gelang es nicht, eine ähnliche komplexe Verbindung mit n-Butylamin darzustellen.

19. Tetramethylammonium-triazido-cuprat (II): $(CH_3)_4N[Cu(N_3)_3]$

5 g Tetramethylammoniumazid wurden in 20 cm³ siedendem Alkohol gelöst, 4,9 g $Cu(N_3)_2$ hinzugefügt und so lange gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Beim Erkalten der rotbraunen Lösung kristallisierte dann das Präparat in feinen braunen, glänzenden Nadelchen aus. Ausbeute: 6 g (Tabelle 5, Verb. 19). Schmelzpunkt 135°.

Die Verbindung besitzt keine großen explosiven Eigenschaften, brennt aber in der Flamme knisternd.

IV. Verbindungen mit den Anion $[N_3CuN_3CuN_3]$

20, 21 und 22. Dimethyl-, Diäthyl- und Trimethylaminium-pentazido-dicuprate: $Amin \cdot H[(N_3)_2CuN_3Cu(N_3)_2]$

Die Bildungsmöglichkeit der Verbindung 20 ist schon auf S. 16 erwähnt worden.

Darstellung: 5,4 g Dimethylaminiumazid werden in 20 cm³ kaltem Methanol gelöst und 5,8 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in dem gleichen Volumen Methanol hinzugefügt. Schon bald erscheinen dunkle Nadeln. Ausbeute 4 g (Tabelle 6, Verb. 20).

Verbindung 21: 5 g Diäthylaminiumazid, 4,2 g $Cu(N_3)_2$, 20 cm³ wasserfreies Methanol. Nach Aufkochen und Einengen auf dem Wasserbad zur Hälfte und Stehen im Exsikkator erscheinen schließlich dunkelbraune Kristalle. Ausbeute 3 g (Tabelle 6, Verb. 21).

Tabelle 6
Analysenergebnisse für die Cuprate 20–23

Verbindung		% Am	% Cu	% Azid-N	% Cl
20. $(CH_3)_2NH_2[Cu_2(N_3)_5]$	ber.:	11,76	33,16	54,81	—
	gef.:	11,70	33,31	54,62	—
21. $(C_2H_5)_2NH_2[Cu_2(N_3)_5]$	ber.:	17,73	30,84	50,97	—
	gef.:	17,35	30,97	50,98	—
22. $(CH_3)_3NH[Cu_2(N_3)_5]$	ber.:	14,87	32,00	52,88	—
	gef.: Präp. 1	14,87	31,61	52,61	—
	„ 2	15,01	31,99	52,70	—
23. $C_2H_5OHNH_2[Cu_2(N_3)_4Cl]$	ber.:	—	33,13	43,91	9,26
	gef.:	—	33,41	44,34	10,21

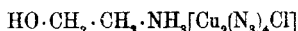
Verbindung 22: 10 cm³ Trimethylaminumazid (konz. wäßrige Lösung) wurden in der Hitze mit Cu(N₃)₂ (etwa 5 g) gesättigt. Beim Erkalten dunkle Nadeln. Ausbeute 4 g (Tabelle 6, Verb. 22, Präp. 1 u. 2). Riecht stark nach Trimethylaminumazid.

Die Kristalle der Verbindung 20 brennen knisternd; bringt man sie in größeren Mengen in die Flamme, so explodieren sie heftig, ebenso beim Aufschütten auf eine heiße Eisenplatte; dasselbe geschieht auch schon beim leichten Schlag. Explosionspunkt 201° (ohne vorheriges Schmelzen). Die Verbindung 20 ist somit ein ziemlich gefährlicher Stoff, was auch angesichts des hohen N₃-Gehaltes nicht verwunderlich ist.

Verbindung 21 detonierte in der Flamme heftig; Explosionspunkt 184—186° C. Auch gegen Schlag ist sie sehr empfindlich.

Obleich der Azidgehalt der Verbindung 22 hoch ist, besitzt sie nur schwache explosive Eigenschaften; sie brennt im Feuer knisternd, explodiert aber beim Schlag kaum ($h = 15$ cm mit 1 kg Fallhammer). Explosionspunkt 201°. Triäthylaminium- und chlosubstituierte Komplexe konnten nicht erhalten werden.

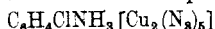
23. Monoäthanolaminium-tetrazido-chloro-dicuprat (II):



Beim Hinzufügen von 25 g einer 30%igen wäßrigen Monoäthanolaminumazidlösung zu 5 g CuCl₂·2H₂O in 20 cm³ heißem Methanol wird die Lösung dunkelbraunrot; aus ihr scheidet sich während des Abkühlens ein rotbrauner, amorpher Niederschlag aus. Ausbeute 5 g (Tabelle 6, Verb. 23). Das Präparat schmilzt und explodiert nicht, verbrennt aber in der Flamme mit grünem Feuer.

Auch im Tetramethylammoniumchlorid löst sich Cu(N₃)₂ sehr gut; schöne braune Kristallnadeln kristallisieren aus, deren Zusammensetzung jedoch nicht bestimmt wurde.

24. und 25. o- und m-Chloranilinium-pentazido-dicuprate(II):



Es gelang nicht, die Verbindungen aus Kupfernitratlösungen auszukristallisieren. Sie konnten aber folgendermaßen erhalten werden:

Zu 3 g CuCl₂·2H₂O in 50 cm³ Methanol wurden 2,25 g o-Chloranilin (oder m-Chloranilin) hinzugefügt, die dunkelgrüne Lösung bis zum Sieden erhitzt und dann 4,6 g NaN₃ in 10 cm³ heißem Wasser hinzugesetzt. Nach 2 Stunden kristallisierte aus der braunroten Lösung die Verbindung 24 (bzw. 25) in hellbraunen Kristallnadeln. Ausbeute 2,5—3 g (Tabelle 7, Verb. 24 und 25).

Die Verbindungen lösen sich in den gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln wenig und werden durch Wassereinwirkung augenblicklich schwarz. Eine Schwärzung wird auch, infolge des Entweichens der Base, beim Erwärmen der Kristalle bis auf 80° beobachtet.

Die explosiven Eigenschaften der Verbindungen sind sehr ähnlich: der Explosionspunkt liegt bei etwa 210—213°, bei unreinen Präparaten ist er dagegen niedriger; die Präparate detonieren in der Flamme heftig und sind gegen Reiben und Schlag empfindlich.

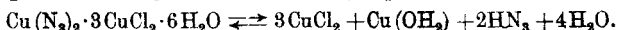
Tabelle 7
 Analysenergebnisse für die Cuprate 24—25 und das Azidchlorid

Verbindung	% Cu	% Azid-N	% Cl	% H ₂ O
24. o-C ₆ H ₄ ClNH ₃ [Cu ₃ (N ₃) ₆] ber.:	27,30	45,11	—	—
gef.: Präp. 1	27,61	45,79	—	—
„ 2	27,51	45,14	—	—
„ 3	27,70	45,40	—	—
25. m-C ₆ H ₄ ClNH ₃ [Cu ₃ (N ₃) ₆] gef.:	27,20	44,90	—	—
26. Cu(N ₃) ₂ ·3CuCl ₂ ·6H ₂ O ber.:	38,57	12,75	32,27	16,41
gef.: Präp. 1	38,59	13,17	31,85	18,76
„ 2	38,61	12,50	32,23	—
Cu(N ₃) ₂ ·3CuCl ₂ ber.:	46,13	15,25	38,59	—
gef.: Präp. 3	46,86	6,10	38,86	—
„ 4	46,21	4,72	39,75	—
„ 5	45,61	14,65	39,59	—

26. Azidchlorid: Cu(N₃)₂·3CuCl₂·6H₂O bzw. Cu(N₃)₂·3CuCl₂

Diese Verbindung fällt außerhalb des Rahmens der hier gewählten Systematik. Doch schließt sie sich wegen der leichten Zersetzlichkeit durch Wasser den Cupraten an.

In einer 7 g CuCl₂·2H₂O enthaltenden alkoholischen, konzentrierten heißen Lösung wurden 2 g trockenes Cu(N₃)₂ gelöst. Beim Erkalten erstarrte alles zu einer dunklen Masse. Das Hydrat ist in trockenem Zustande gelb, sehr fein kristallin, wasserhaltig und riecht nach HN₃ (Tab. 7, Verb. 26, Präp. 1 und 2). Beim Entwässern zersetzte es sich unter HN₃- und H₂O-Entwicklung und wurde braun (Präp. 3 und 4):



In gut schließenden Gefäßen aufbewahrt, ist die Verbindung haltbar.

Es gelang, ein fast wasserfreies Präparat beim Arbeiten in absolutem Alkohol bei Verwendung von wasserfreiem CuCl₂ zu gewinnen (Tabelle 7, Präp. 5).

Wasser zersetzt die Verbindungen augenblicklich in CuCl₂ und Cu(N₃)₂; NaOH scheidet in der Kälte Cu(OH)₂, in der Wärme CuO aus. In konz. Ammoniak und Äthylendiamin lösen sich die Verbindungen leicht.

Der Explosionspunkt liegt bei etwa 207—208°; bei langsamem Erwärmen erfolgt keine Detonation, da die Präparate inzwischen schon den größten Teil des HN₃ verlieren.

Auch wasserfreies CuBr₂ reagiert mit Cu(N₃)₂ in alkoholischer Lösung, doch schied sich aus der rotbraunen Flüssigkeit keine Verbindung außer Cu(OH)₂ aus.

Folgerungen

Weiter wurden noch 18 Verbindungen mit Piperidin, Aminocyclohexan, Benzylamin, Methylanilin, Dimethylanilin, Äthylanilin, Diäthylanilin,

1,3,2-Xylidin, Pyrrol, Chinaldin und 8-Methylchinolin dargestellt, die sich den hier beschriebenen Verbindungen vollständig anschließen und an anderer Stelle beschrieben sind⁷⁾. Außerdem bildeten sich noch Komplexe mit Monoäthanolaminumazid und CuBr_2 , Äthylendiaminiumazid und CuCl_2 , Guanidiniumazid und $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, deren Zusammensetzung jedoch keiner bestimmten Formel entsprach. In Cholinumazid löst sich das $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ sehr gut, eine Verbindung konnte aber nicht auskristallisiert werden. Mit einer Aminoguanidiniumazidlösung reagiert das $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ heftig unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung eines dunklen Niederschlages, der nicht als Cuprat identifiziert werden konnte. In Äthylendiaminium-, Triäthanolaminum- und Pyridiniumchlorid löst sich $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ überhaupt nicht; bei längerem Kochen entweicht die Stickstoffwasserstoffsäure.

Es ist weiter bemerkenswert, daß isomere Amine oft verschieden reagieren: so liefern z. B. das p-Chlor- und p-Bromanilin Nichteлектроlyte¹⁾, das o- und m-Chloranilin dagegen Cuprate (Verb. 24, 25, S. 19).

Auch die Stufe der Substitution der Amine spielt eine Rolle; während die primären aromatischen Amine mit Kupfersalz und NaN_3 Nichteлектроlyte bilden, entstehen mit den sekundären und tertiären die entsprechenden Cuprate. Die substituierten Amine reagieren jedoch nicht eindeutig: es erfolgt die Bildung eines Cuprats z. B. mit Trimethylaminumazid, nicht aber mit Triäthylaminumazid.

Die von uns vorgenommene Untersuchung mit sehr verschiedenen Basen führte uns zu der Überzeugung, daß eine wesentlich größere Anzahl komplexer Azidocuprate, als hier beschrieben, nicht existiert. Teilweise ist dies darauf zurückzuführen, daß die Cuprate mit aliphatischen Aminen, besonders mit den niedrigeren, sehr unbeständig sind und sich meistens in Nichteлектроlyte umlagern (vgl. S. 10). So konnte das $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ nur mit großen Schwierigkeiten durch einen Kunstgriff erhalten werden (Verb. 7, S. 13). Die Bildung der entsprechenden Cuprate mit Methyl-, Äthyl- und Propylaminumazid läßt sich zwar beobachten, doch wurde nicht versucht, die Verbindungen zu isolieren. Verbindungen mit Dimethylamin, Diäthylamin usw. lassen sich dagegen schon ohne Schwierigkeiten herstellen. Zusammenfassend läßt es sich sagen, daß die Stabilität der Cuprate (Ausbleiben der Umlagerung) mit dem Molekulargewicht und Dissoziationsgrad des aliphatischen Amins zunimmt.

Leichter gelingt es dagegen, halogensubstituierte Cuprate zu synthetisieren, wie das $\text{CH}_3\text{NH}_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Cl}]$ usw. (Verb. 8 und 10). Das $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{Cl}]$ konnte jedoch nicht dargestellt werden, obgleich die Verbindung in der Lösung, nach deren Farbe zu urteilen, existenzfähig sein müßte. Im all-

⁷⁾ A. CÍRLIS u. M. STRAUMANIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 1943 (im Druck).

gemeinen verhindert das Halogenion, falls es in der erforderlichen Menge vorhanden ist, die Umlagerung in Nichtelektrolyte.

Die Zahl der N_3 -Liganden am Cu-Zentralion hängt zweifellos von der Natur bzw. Größe desamins ab. Das bezieht sich natürlich auf die festen, kristallisierten Salze; welche Zusammensetzung das Anion in den Lösungen besitzt, wurde nicht untersucht. Als höchste Koordinationszahl ergab sich hier 6; nämlich bei der Lithiumverbindung $Li_4[Cu(N_3)_6]$; 4 konnte in den Verbindungen $Ba[Cu(N_3)_4]$, $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[Cu(N_3)_4]$ u. a. erreicht werden; in den übrigen Fällen ergab sich die Koordinationszahl 3, z. B. in $Na[Cu(N_3)_3]$, $NH_4[Cu(N_3)_3]$ usw. Trotz aller Bemühungen gelang es hier nicht, die Zahl der Liganden des Anions zu vergrößern; besonders sorgfältige Versuche wurden mit dem $(C_2H_5)_2NH_2 \cdot N_3$ angestellt; es gelang jedoch nicht, die Verbindung $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[Cu(N_3)_4]$ darzustellen. Geht man schließlich von noch größeren organischen Aminmolekülen aus, so erhält man Komplexe, bei denen 1 Amin auf 2 Cu-Zentralionen kommt, z. B. im $(CH_3)_3NH[(N_3)_2CuN_3Cu(N_3)_2]$.

Allerdings gibt es auch solche Amine, die mit zwei verschiedenen Anionen kristallisieren können, z. B. im $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[Cu(N_3)_4]$ und im $(CH_3)_2NH_2[(N_3)_2CuN_3Cu(N_3)_2]$. Durch Einführen der Cl-, Br- oder NO_3 -Ionen in das Anion kann der Gehalt des Komplexes an Amin vergrößert werden. Soläbt sich beispielsweise außer dem $(C_2H_5)_2NH_2[(N_3)_2CuN_3Cu(N_3)_2]$ auch das $(C_2H_5)_2NH_2[Cu(N_3)_2NO_3]$ darstellen, nicht aber das $(C_2H_5)_2NH_2[Cu(N_3)_3]$.

Im allgemeinen besitzen die Cuprate wegen des höheren Gehaltes an Azidstickstoff stärkere explosive Eigenschaften als die übrigen komplexen Kupferazide. Es macht sich auch hier die Tatsache bemerkbar, daß mit dem Steigen des Molekulargewichts desamins meist eine abnehmende Brisanz der komplexen Verbindung verbunden ist. Dies ist zunächst eine Folge der Abnahme des Prozentgehaltes an N_3 . In manchen Fällen ist jedoch auch noch eine spezifische, brisanzhemmende Wirkung des eingeführtenamins feststellbar, z. B. im Falle der Verbindungen 2 und 19 mit $Ba(N_3)_2$ und $(CH_3)_4N \cdot N_3$: trotz des höheren Azidgehaltes des letzteren Komplexes (47,8%) ist dieser viel weniger brisant, während das $Ba[Cu(N_3)_4]$ mit 45,5% N sich als äußerst explosiv erweist. Dasselbe läßt sich auch bei den übrigen aliphatischen Aminen beobachten: der Komplex 22 mit Trimethylaminazid und 59% Azid-N [reines $Cu(N_3)_2$ enthält 56,9% N] ist im Vergleich zum $Cu(N_3)_2$ ein verhältnismäßig schwacher Explosivstoff; noch schwächer ist Verb. 3, das $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[Cu(N_3)_4]$ mit ebenfalls hohem N_3 -Gehalt (51,9%). Ähnlich betätigt sich auch das Äthylamin.

Schließlich verhalten sich die isomeren Verbindungen nicht ganz gleich: das Isobutylaminium-tetrazido-cuprat (Verb. 5) explodiert beim

Erhitzen viel stärker als die Verbindung 4 mit n-Butylamin. Auch in den Explosionspunkten ist ein Unterschied vorhanden.

Es ergibt sich somit, daß die explosiven Eigenschaften der komplexen Kupferazide nicht nur vom Gehalt an Azidstickstoff und von den Bildungswärmen der Verbindungen und deren Zersetzungsprodukten abhängen; es kommen vielmehr den eingeführten Basen, besonders den Methyl- und Äthylaminen, brisanzhemmende Wirkungen zu⁸⁾.

Zusammenfassung

Es wurden folgende Azidocuprate dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben:

1. Verbindungen der Formel $\text{Me}^1[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$:
Lithium-hexazido-cuprat mit $3\text{H}_2\text{O}$ und wasserfrei.
2. Verbindungen der Formel $\text{Me}^2[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$:
Barium-tetrazido-cuprat mit $2\text{H}_2\text{O}$ und wasserfrei, Dimethylammonium-, n-Butylaminium- und Diiso-butylaminium-tetrazido-cuprat.
3. Verbindungen der Formel $\text{Me}^3[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$:
Natrium- und Ammonium-triazido-cuprat; Methylammonium-, Äthylammonium-Dimethylammonium-diazido-chloro- und bromo-cuprat; Dimethylammonium-azidodichloro- und -dibromo-cuprat; Dimethyl- und Diäthylammonium-diazido-nitrato-cuprat; Diisobutylammonium- und Tetramethylammonium-triazido-cuprat.
4. Verbindungen der Formel $\text{Me}^4[(\text{N}_3)_2\text{CuN}_2\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$:
Dimethyl-, Diäthyl- sowie Trimethylammonium-pentazido-dicuprat; Monoäthanolaminium-tetrazido-chloro-dicuprat; o- und m-Chloranilinium-pentazido-dicuprat und schließlich Azidchlorid, wasserhaltig und wasserfrei.

Diese Verbindungen sind meist braun oder grünlichbraun gefärbt. Mit Ausnahme der Dicuprate leiten sie den elektrischen Strom gut. Beim Auflösen in viel Wasser scheiden sie schwarzes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ aus.

Mit diesen 26 und weiteren 13 hier nicht beschriebenen Verbindungen ist wohl die Mehrzahl der überhaupt möglichen komplexen Azidocuprate erfaßt.

Die Cuprate mit aliphatischen Aminen, besonders den niedrigeren, erleiden eine Umlagerung in Nichtelektrolyte.

Ferner wird über die Besonderheiten der Bildung der Anlagerungsverbindungen des Kupferazids sowie über die explosiven Eigenschaften berichtet.

⁸⁾ Wie sich geringe Mengen von Verunreinigungen auf die explosiven Eigenschaften auswirken, wurde nicht untersucht.

Riga, (Lettland). Analytisches Laboratorium der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1943)