

238. C. Paal und Wilhelm Leuze: Ueber die rothe und blaue Modification des colloidalen Kupfers.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 9. April 1906; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Die Darstellung des colloidalen Kupfers wurde zuerst von Lottermoser¹⁾ versucht, der durch Reduction einer alkalisch-weinsauen Lösung von Kupferchlorid mit einer eben solchen von Zinnchlorür ein wenig beständiges, zinnhaltiges, röthlichbraunes Hydrosol bekam. Billitzer²⁾ erhielt ein braunes Hydrosol des Kupfers durch Zerstäubung auf elektrischem Wege. A. Gutbier³⁾ stellte das flüssige Hydrosol des Kupfers in sehr verdünnter Lösung (1:3000) dar, unter Anwendung der zuerst von dem Entdecker des Hydrazins, Th. Curtius, beobachteten Eigenschaft, dass gewisse Schwermetallsalze durch Hydrazin zu den betreffenden Metallen reducirt werden.

Das Gutbier'sche Hydrosol stellt eine im reflectirten Licht kupferfarbige, im durchfallenden Licht blaue, sehr wenig beständige und leicht oxydable Flüssigkeit dar. Durch Zusatz von arabischem Gummi als Schutzcolloïd gelang es, dem Hydrosol eine etwas grössere Beständigkeit gegen die Gelbildung zu verleihen.

Nachdem der Eine von uns sich schon vor einigen Jahren von der Möglichkeit, das Hydrosol des Kupfers bei Gegenwart von protalbin- oder lysalbin-saurem Alkali durch Reduction mit Hydrazinhydrat darzustellen, überzeugt hatte, haben wir in neuerer Zeit diese Versuche wieder aufgenommen⁴⁾. Es ist uns gelungen, nicht nur die von A. Gutbier (l. c.) beschriebene und von dem Einen von uns seinerzeit beobachtete blaue, sondern auch die bisher unbekannte, beständige, rothe Modification des colloidalen Kupfers zu erhalten. Die nahen Beziehungen des Kupfers zum Gold treten nun auch bei den colloidalen Formen dieser Elemente hervor. Von beiden Metallen kennt man nun eine beständige rothe und eine minder stabile blaue, colloïdale Form.

Mit der Auffindung des rothen, colloidalen Kupfers kann aber auch die Frage nach der Natur des färbenden Bestandtheils im Kupferrubinglas und im Hämatinon (Porporino) als entschieden betrachtet werden.

¹⁾ Anorganische Colloïde (Stuttgart 1901), S. 61.

²⁾ Diese Berichte 35, 1929 [1902].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 355; 44, 227.

⁴⁾ Ein Theil dieser Untersuchung ist im Wintersemester 1903/04 ausgeführt worden (siehe auch W. Leuze: »Zur Kenntniss colloïdaler Metalle und ihrer Verbindungen«; Dissertation, Erlangen 1904).

Während bisher vielfach Kupferoxydul oder ein Cuprosilicat als Träger der Farbe angesehen wurden¹⁾, dürfte nun nicht mehr zu bezweifeln sein, dass auch im Kupferrubinglas die rothe Modification des colloidalen Kupfers die Ursache der Färbung ist, wie dies für die rothe Form des colloidalen Goldes beim Goldrubinglas mit Sicherheit durch O. Zsigmondy nachgewiesen wurde.

Die Darstellung des rothen Kupferhydrosols geschah in ähnlicher Weise wie die schon beschriebene des colloidalen Platins²⁾, Palladiums³⁾ und Tellurs⁴⁾. Während aber bei diesen Colloïden überschüssige Natronlauge zur Zerlegung des betreffenden Metallsalzes zugesetzt wurde, die sich dann mittels Dialyse wieder entfernen liess, ist diese Methode zur Darstellung des colloidalen Kupfers mit Rücksicht auf seine leichte Oxydirbarkeit nicht anwendbar.

Wir gingen von den in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen, reinen Kupferoxydpräparaten aus, die mit etwas mehr als der zur Reduction erforderlichen Menge Hydrazinhydrat in der Wärme behandelt wurden.

Von besonderem Einfluss ist die Concentration der angewandten, colloidalen Kupferoxydlösung. Geht man von concentrirten Lösungen aus, so entsteht fast immer nur die blaue, sehr unbeständige Form, und zwar meist schon ohne Anwendung von Wärme. Erhitzt man dann die Mischung, so scheidet sich elementares Kupfer theils als Gel, theils als prächtig glänzender Metallspiegel ab. Erst von einer gewissen Verdünnung ab, wobei dann die Reduction langsamer vor sich geht, erhält man die stabile, rothe Modification. Als sehr vortheilhaft hat sich der Zusatz von etwas Ammoniak erwiesen. Die einmal gebildeten rothen Lösungen des Kupferhydrosols sind recht beständig. Sie erscheinen im reflectirten Licht schwarz, im durchfallenden Licht prächtig roth gefärbt. Ihre Farbe unterscheidet sich von der des rothen Goldhydrosols ebenso, wie die des Kupferrubinglases von der des Goldrubinglases. Erstere ist mehr braunstichig, letztere mehr blaustichig.

Als Zwischenproduct der Reduction bemerkt man regelmässig das Auftreten des colloidalen Kupferoxyduls⁵⁾. In diesem Stadium erscheint die Flüssigkeit als graugelbe Milch, die im durchfallenden

¹⁾ Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie 4, 1, S. 259. — Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie 4, 701. — Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie (1. Aufl.) 2, 398. — Lecrenier, Chem. Centralbl. 1905, II, 935.

²⁾ Diese Berichte 37, 124 [1904]

³⁾ Diese Berichte 38, 1398 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 534 [1905].

⁵⁾ Ueber das colloïdale Kupferoxydul soll demnächst berichtet werden.

Licht klar und intensiv orange gefärbt ist. Bei weiterem Erwärmen tritt dann mehr oder minder rasch Reduction zu colloïdalem Kupfer unter Farbumschlag nach Roth hin ein.

Die so erhaltenen flüssigen Kupferhydrosole lassen sich auf dem Wasserbade eindampfen und in feste Form überführen. Reoxydation durch den Luftsauerstoff tritt während des Eindampfens nicht ein, wenn noch etwas unverbrauchtes Hydrazinhydrat vorhanden ist. In festem Zustand kann man das rothe Hydrosol jahrelang unverändert aufbewahren, wenn es vor Oxydation geschützt wird. Auch das flüssige Hydrosol lässt sich bei Ausschluss des Luftsauerstoffs längere Zeit aufbewahren, ehe Sedimentation eintritt. Der Luft ausgesetzt, färben sich die Lösungen erst grün, dann orange (Cu_2O) und nehmen schliesslich die Farbe des Ausgangsproducts (colloïdales Kupferoxyd) wieder an.

Gegen Elektrolyte ist das rothe, colloïdale Kupfer ziemlich empfindlich; es wird dadurch in das Gel der blauen Form übergeführt. Nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen erhält man auch das Gel der rothen Modification (s. u.).

Während es ohne Schwierigkeit gelingt, hochprocentige Adsorptionsverbindungen von Silber, Gold, Platinmetallen, Selen, Tellur mit den Alkalisalzen der beiden Eiweisspaltungsproducte darzustellen, erhält man, ausgehend von den vorstehend beschriebenen, colloïdalen Kupferoxydpräparaten, die rothen Kupferhydrosole nur mit dem, den Ausgangsmaterialien entsprechenden Kupfergehalt, der 25 pCt. nicht übersteigt (s. u.). Doch kann man auch zu hochprocentigen Kupferhydrosolen gelangen durch Fällung der Adsorptionsverbindungen von Kupferhydrosol mit lysalbinsaurem Natrium.

Diese Fällung, die gegen 80 pCt. Kupfer enthält, ist auch in trockenem Zustande haltbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkali, wobei die Combination von viel Kupferhydrosol mit wenig lysalbinsaurem Alkali zurückgebildet wird.

Eine bemerkenswerthe Bildungsweise der rothen; colloïdalen Kupfermodification auf trockenem Wege konnten wir ebenfalls beobachten. Vor einem Jahre beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit Conrad Amberger (l. c.) die Darstellung des colloïdalen Palladiumwasserstoffs, der durch Erhitzen der Adsorptionsverbindungen von colloïdalem Palladium im Wasserstoffstrom entsteht. Nach dieser Methode gelangt man auch zur rothen Kupfermodification. Als Ausgangsmaterialien dienen colloïdales Kupferoxyd und protalbin- und lysalbin-saures Kupfer. Die Reduction zu colloïdalem Kupfer tritt erst bei 190—200° ein, wobei die organische Componente schon etwas zersetzt wird. Diese Veränderung ist jedoch so geringfügig, dass sie

die Eigenschaften des rothen Kupferhydrosols nicht erheblich zu beeinflussen vermag.

Während sich somit auf nassem und trockenem Wege die rothe, colloïdale Form des Kupfers mit Leichtigkeit in festem und haltbarem Zustande gewinnen lässt, gelingt es nur schwierig, die blaue Modification anders als in Lösung zu erhalten. Allerdings ist die Concentration unseres flüssigen Hydrosols weit grösser als bei den von anderen Chemikern beschriebenen Kupferhydrosolen (s. o.). Die bei dieser Modification besonders ausgesprochene Neigung zur Gelbildung wird aber auch durch das organische Schutzcolloïd nicht soweit eingeschränkt, dass es gelingt, das feste Hydrosol in längere Zeit haltbarer Form zu erhalten.

Darstellung der rothen Modification des colloïdalen Kupfers auf nassem Wege.

a) Colloïdales Kupfer mit protalbinsaurem Natrium.

I. 1 g der Adsorptionsverbindung von colloïdalem Kupferoxyd mit protalbinsaurem Natrium (mit 7 pCt. Kupfer) wurde in 100 g Wasser gelöst und einige Tropfen Ammoniak und etwas mehr als die zur Reduction erforderliche Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Schon in der Kälte tritt Reduction ein, kenntlich an dem Hellerwerden der Lösung und an der Gasentwicklung. Die in einem Kölbchen befindliche Mischung wird auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Nach einiger Zeit nimmt die Flüssigkeit die Beschaffenheit einer graugelben, im durchfallenden Licht orangefarbig Milch an. Der Träger dieser Färbung ist das intermediär entstehende, colloïdale Kupferoxydul. Bei weiterem Erhitzen färbt sich die Lösung immer dunkler und erscheint im durchfallenden Licht feurig roth. Wenn die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt, wird die nunmehr im reflectirten Licht schwarze Flüssigkeit in flachen Schalen auf dem Wasserbade unter Zusatz eines Tropfens Hydrazinhydrat bis zum dünnen Syrup eingedampft und in vacuo zur Trockne gebracht.

Das Präparat bildet spröde, glänzende, schwarze Lamellen mit purpurnem Oberflächenschimmer, leicht löslich in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften. Beim Stehen der Lösung an der Luft tritt Oxydation zu colloïdalem Oxyd ein. Vor Zutritt der Luft geschützt, hatte das feste Präparat seine Eigenschaften über ein Jahr fast unverändert bewahrt. Auch Erhitzen auf 100° in vacuo beeinflusste die Substanz nicht.

0.3057 g Sbst.: 0.0267 g CuO, 0.0325 g Na₂SO₄.

Gef. Cu 6.96, Na 3.33.

II. Als Ausgangsmaterial diente das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Kupferoxyd-Präparat III (mit 11.96 pCt. Kupfer). Die Reduction geschah in der oben angegebenen Art.

Die feste Substanz glich in ihren Eigenschaften dem vorstehenden Präparat I.

0.2044 g Sbst.: 0.0312 g CuO. Gef. Cu 12.20.

Die wässrige Lösung der beiden Präparate wird auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in dunkelrothen, groben Flocken gefällt, die aus dem festen, rothen Kupferhydrosol mit freier Protalbinsäure bestehen. Natronlauge regenerirt das flüssige Hydrosol.

Versetzt man die wässrigen Lösungen der beiden Präparate mit dem 3-fachen Volumen 10-procentiger Chlornatriumlösung, so schlägt die Farbe von roth in olivgrün um, und beim Erwärmen fallen dunkle Flocken des Gels aus.

Gesättigte Kochsalzlösung erzeugt schon in der Kälte eine olivenfarbige Suspension.

Giebt man zur Lösung der beiden Präparate einen Ueberschuss 10-procentiger Chlorcalciumlösung, so fällt ein dunkelrothes, flockiges Gel aus, setzt man aber die Lösung tropfenweise zu, so erfolgt erst ein Farbumschlag in grün und dann flockige Ausscheidung. Im ersteren Falle wird durch die überschüssige Chlorcalciumlösung die organische Componente sofort in das Gel verwandelt, welches das rothe Kupferhydrosol einhüllt, niederschlägt und vor der weiteren Einwirkung des Elektrolyten schützt. Im anderen Falle wird das Kupferhydrosol in das Gel der anderen Modification übergeführt, bevor die Ausflockung der organischen Componente erfolgt. Letztere wird erst auf weiteren Zusatz von Chlorcalcium in das Gel verwandelt, das nun mit dem adsorbirten und bereits veränderten Kupfergel ausfällt.

Ein auffallendes Verhalten zeigte das in der vorstehenden Mittheilung mit I bezeichnete Präparat. Es gelang nicht, es durch Reduction mit und ohne Zusatz von Ammoniak in das rothe Kupferhydrosol überzuführen. Die Reduction trat zwar ein, aber es entstand kein rothes, sondern ein braunes Hydrosol. Ob dieses in Beziehung zu den von Lottermoser und Billitzer erhaltenen Hydrosolen steht (l. c.), muss dahingestellt bleiben. Als zur Lösung ein paar Tropfen Natronlauge zugesetzt wurden, entstand jedoch ganz glatt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat das charakteristische, rothe Kupferhydrosol.

b) Colloïdales Kupfer mit lysalbinsaurem Natrium.

III. Wurde durch Reduction der 1-procentigen, wässrigen Lösung des in der vorhergehenden Mittheilung angeführten Kupferoxyd-Hydrosols IV mit Hydrazin in der oben angegebenen Weise dargestellt und glich in seinen Eigenschaften den schon beschriebenen Präparaten.

0.2528 g Sbst.: 0.0308 g CuO, 0.0478 g Na₂SO₄

Gef. Cu 9.74, Na 6.13.

IV. Als Ausgangsmaterial verwandten wir Präparat V der voranstehenden Mittheilung. Darstellung und Eigenschaften des Kupferhydrosols wie oben angegeben.

0.2828 g Sbst.: 0.0366 g CuO, 0.0608 g Na₂SO₄

Gef. Cu 10.34, Na 6.97.

V. Zur Darstellung wurde das in der vorhergehenden Mittheilung angeführte, den höchsten Kupfergehalt zeigende Präparat VIII verwendet. Da in 1-proc. Lösung bei der Reduction noch Abscheidung von unlöslichem Kupfer erfolgte (z. Th. als Metallspiegel), so wurde es in 0.8-proc. Lösung reducirt. In dieser Verdünnung nahm die Reaction nach Zusatz von 1–2 ccm Ammoniak einen glatten Verlauf.

Das Präparat besass die schon angegebenen Eigenschaften.

0.2363 g Sbst.: 0.075 g CuO. Gef. Cu 25.47.

Die wässrigen Lösungen der Präparate III–V werden durch verdünnte Essigsäure in dunkelrothen Flocken gefällt, die sich langsam absetzen und nach mehrstündigem Stehen noch in Alkali lösen. Die regenerirte Lösung zeigt die ursprünglichen Eigenschaften.

Neutralsalze verwandeln die rothen Hydrosole in das Gel der blauen Modification. So entsteht auf Zusatz des dreifachen Volums 10-proc. Chlornatriumlösung sofort Trübung, und die Lösung erscheint nun im durchfallenden Licht blau. Die so in Form einer sehr feinen Suspension in der Flüssigkeit vorhandene Adsorptionsverbindung von blauem Gel mit der organischen Componente setzt sich erst nach einiger Zeit in schwarzen Flocken ab. Ebenso wirken schon kleine Mengen gesättigter Chlornatriumlösung und 10 proc. Calciumchlorid-Lösung.

c) Colloïdales Kupfer mit freier Lysalbinsäure.

VI. 1 g des Kupferoxyd-Präparats VIII (siehe die voranstehende Mittheilung) wurde, wie bei obigem Präparat V angegeben, in das rothe Kupferhydrosol übergeführt, die Lösung durch kurzes Erwärmen in einer flachen Schale vom zugesetzten Ammoniak grösstentheils befreit und die erkaltete Lösung tropfenweise unter Umschütteln so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch Fällung eintrat. Die Adsorptionsverbindung von rothem Kupferhydrosol mit Lysalbinsäure schied sich in fast schwarzen Flocken ab, die auf dem Filter gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und in vacuo getrocknet wurden.

Das Präparat bildete eine glanzlose, leicht zerreibliche, dunkelbraunrothe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich bei gelindem Erwärmen in sehr verdünntem, wässrigem Alkali. Die Farbe der so erhaltenen, colloïdalen Lösung war im durchfallenden Licht roth mit violetter Nuance, was darauf hindeutet, dass ein geringer Theil der rothen Modification sich in die blaue umgewandelt hatte.

0.1092 g Sbst.: 0.1076 g CuO. Gef. Cu 78.73.

Durch die Fällung mit Essigsäure hatte somit eine enorme Anreicherung an colloïdalem Kupfer (von 25 pCt. auf fast 80 pCt.) stattgefunden. Die durch Alkali erhaltenen Lösungen sind wenig be-

ständig und beginnen nach kurzer Zeit zu sedimentiren. Nach 24 Stunden hatte sich das Kupfer zu Kupferoxydul oxydirt, das theils als colloïdale Lösung, theils als gelbes Gel vorhanden war.

Darstellung auf trockenem Wege.

Zur Darstellung der rothen Modification des colloïdalen Kupfers auf trockenem Wege wurde über die feingepulverten, in einem U-Rohr befindlichen, colloïdalen Kupferoxydpräparate reiner, trockner Wasserstoff geleitet und das U-Rohr sammt Substanz im Paraffinbade erhitzt. Bei 150—170° gab eine Probe die charakteristische Lösung von colloïdalem Kupferoxydul. Als dann die Temperatur bis 200° gesteigert wurde, färbte sich die Substanz dunkelbraun und löste sich nun beim Erwärmen mit schön rother Farbe in Wasser. Diese Lösung glich vollkommen in der Färbung den oben beschriebenen, rothen, flüssigen Hydrosolen. Sowohl die protalbin- wie lysalbin-saures Alkali enthaltenden Präparate zeigten das gleiche Verhalten.

Die festen Reductionsproducte stellten braune, glanzlose Massen dar, die sich in Wasser erst bei längerem Erwärmen zu den flüssigen Hydrosolen lösten, und unterschieden sich dadurch ein wenig von den auf flüssigem Wege gewonnenen Substanzen.

Die durch Fällung der Alkalisalze der Protalbin- und Lysalbin-Säure mit Kupfersulfat erhaltlichen Kupferverbindungen lassen sich auf diesem Wege ebenfalls reduciren und gehen dabei in die Adsorptionsverbindungen des rothen Kupferhydrosols mit den freien Eiweisspaltungsproducten über.

1 g lysalbinsaures Kupfer wurde als feines, trocknes Pulver im Wasserstoffstrom erhitzt (Temperatur des Paraffinbades 195—200°). Das Reductionsproduct bildete ein dunkelbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, das beim Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge in das flüssige, rothe Kupferhydrosol überging.

0.09 g Sbst.: 0.0118 g CuO. Gef. Cu 10.48.

Blaue Modification des colloïdalen Kupfers.

Concentrirtere, wässrige Lösungen von colloïdalem Kupferoxyd mit protalbin- und lysalbin-saurem Natrium werden durch Hydrazinhydrat, nach einigem Stehen in der Kälte, rasch bei vorsichtigem Erwärmen, in das flüssige Hydrosol der blauen Kupfermodification übergeführt. Die Lösungen zeigen die von Guthier (l. c.) angegebenen Eigenschaften, nur sind unsere Lösungen in Folge der höheren Concentration intensiver gefärbt. Versuche, die flüssigen, blauen Hydrosole durch Eindunsten in haltbarem Zustande darzustellen, scheiterten an ihrer Unbeständigkeit. Es findet allzu schnell Gelbildung statt.

Dagegen ist es gelungen, das blaue Hydrosol in Combination mit freier Protalbinsäure durch vorsichtige Fällung mit verdünnter Schwefelsäure in fester Form zu erhalten. Der Niederschlag bildete dunkelkupferfarbige Flocken, welche, um die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffs möglichst auszuschliessen, unter einer

Glasglocke im Kohlendioxydstrom abfiltrirt, ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurden. Der noch feuchte Niederschlag löste sich in verdünntem Alkali mit den ursprünglichen Eigenschaften zu einer im reflectirten Licht trüben, kupferrothen, im durchfallenden Licht tiefblauen Flüssigkeit. In trockenem Zustande bildete die Substanz eine dunkelbraunrothe, glanzlose Masse, die sich ebenfalls mit den oben angegebenen Eigenschaften in Wasser löste. Bei längerer Aufbewahrung unter Luftabschluss trat Gelbildung, an der Luft Oxydation ein.

0.1322 g Sbst.: 0.0234 g CuO. Gef. 14.14.

Das flüssige Hydrosol schied auf Zusatz überschüssiger, gesättigter Chlornatriumlösung und 10-proc. Calciumchlorid-Lösung das Gel in kupferrothen Flocken ab. 10-proc. Chlornatriumlösung und 10-proc. Dinatriumphosphat-Lösung sind bei Zimmertemperatur ohne Wirkung.

Hrn. E. Weidenkaff sagen wir für die Ausführung einiger Analysen auch an dieser Stelle besten Dank.

239. J. Herzig und J. Tichatschek: Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methyrest mittels Diazomethan.

(Eingegangen am 9. April 1906.)

In unserer früheren dieses Thema betreffenden Publication¹⁾ haben wir Versuche mit der Acetylgruppe am Stickstoff in Aussicht gestellt. Zwei seither studirte Reactionen haben gezeigt, dass die Acetylgruppe am Stickstoff sich vollkommen resistent erweist.

I. Acetanilid (Schmp. 112—114°), mit einem Ueberschuss von Diazomethan behandelt, gab nach 24 Stunden unverändertes Acetanilid zurück, wie der Schmelzpunkt und die nahezu negativ ausgefallene Bestimmung des Methyls nach Herzig-Meyer zeigten.

II. Phenacetin, durch 80 Stunden mit Diazomethan stehen gelassen, lieferte nach dem Abdestilliren der ätherischen Diazomethanlösung einen krystallisirten Rückstand, dessen Schmelzpunkt bei 134—135° lag. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial wurde bei der gleichen Temperatur beobachtet.

Mit der Einwirkung von Diazomethan scheint also eine Reaction gegeben, welche die Unterscheidung zwischen der am Stickstoff oder am Sauerstoff haftenden Acetylgruppe möglich macht. Mit Rücksicht darauf haben wir noch zwei weitere Acetylsauerstoffäther untersucht, und zwar *p*- und *m*-Acetoxybenzoësäure.

¹⁾ Diese Berichte 39, 268 [1906].