

Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. II¹⁾ Nichtelektrolyte

VON A. CĪRULIS UND M. STRAUMANIS

Einlagerungsverbindung oder Nichtelektrolyt?¹⁾

Ob man der von DENNIS und ISHAM²⁾ entdeckten Verbindung $\text{CuN}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ die Formel I oder II zuzuschreiben hat, ist nicht ohne



weiteres zu entscheiden. Obgleich STRECKER und SCHWINN³⁾ diese und die Verbindung $\text{CuN}_6 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ als Einlagerungsverbindungen betrachten, so sind wir trotzdem geneigt, diese als Nichtelektrolyte anzusehen, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Alle die von uns hergestellten ähnlichen Verbindungen (52 an der Zahl) mit zwei oder weniger Aminmolekülen sind in Wasser nahezu unlöslich. Auch andere Nichtelektrolyte, wie $[\text{X}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{X}_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{X}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{X}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]$ u. a. sind schwerlöslich. In neutralen organischen Lösungsmitteln sind unsere Komplexe sehr schwer löslich. In organischen Basen lösen sie sich meistens gut, doch kann der Ausgangsstoff durch Kristallisation nicht zurückgewonnen werden (Anlagerung weiterer Aminmoleküle).

2. Die elektrische Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen in Wasser oder in Methanol ist äußerst gering, was durch die geringe Löslichkeit nur zum Teil erklärt werden kann.

3. Während die Einlagerungsverbindungen keine große Stabilität aufweisen, so sind die hier als Nichtelektrolyte angesehenen Verbindungen gegen die Einwirkung von Wasser äußerst beständig: sie ändern ihre Farbe nicht und zersetzen sich erst beim Behandeln mit heißem Wasser.

¹⁾ I. Mitteilung M. STRAUMANIS u. A. CĪRULIS, vgl. dieses Heft S. 335.

²⁾ L. M. DENNIS u. H. ISHAM, J. Amer. chem. Soc. **29** (1907), 18.

³⁾ W. STRECKER u. E. SCHWINN, J. prakt. Chem. (2) **152** (1939), 209, 211.

4. Die Farbe der nach II formulierten Verbindungen ist meistens grün, auch bräunlich, während die Einlagerungsverbindungen (allerdings sind dabei alle 4 Koordinationsstellen durchs Amin ersetzt) eine blauviolette Farbe besitzen¹⁾. Da die Anlagerungsverbindungen vom Typ $(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$ braun bis rotbraun gefärbt sind²⁾, so besitzen die Nichteletkrolyte die Übergangsfarbe zwischen beiden Gruppen.

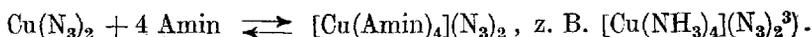
5. Es ist wenig wahrscheinlich, daß nach I zwei unbesetzte Koordinationsstellen am zentralen Cu^{++} frei bleiben: vielmehr ist anzunehmen, daß die N_3^- -Ionen in die innere Sphäre des Komplexes einwandern und hier vom Cu^{++} festgebunden werden. Dies ist um so wahrscheinlicher, als der Raumbedarf des N_3^- -Ions kleiner zu sein scheint als der des NH_3 -Moleküls; hierauf deutet z. B., daß es wohl ein $[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]^{4-}$ -Ion (im $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$) gibt, während ein komplexes Azid mit $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{+}$ nicht dargestellt werden konnte.

Aus diesen Gründen formulieren wir auch die weiter unten beschriebenen komplexen Azide als Nichteletkrolyte, wenn auch vielleicht in manchen Fällen keine so scharfe Grenze zwischen den Nichteletkrolyten und den Einlagerungsverbindungen gezogen werden kann.

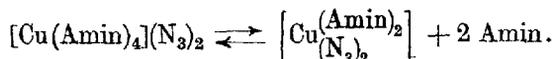
Die Bildungsreaktionen der Nichteletkrolyte

Die Bildung der Nichteletkrolyte kann auf 3 Wegen erfolgen:

1. Wird trocknes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ in die Lösung des entsprechendenamins gebracht, so erfolgt meist zuerst Blaufärbung, da sich die entsprechende Einlagerungsverbindung bildet:



Diese befindet sich im Gleichgewicht mit dem Nichteletkrolyten:



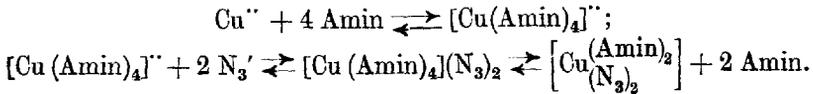
Wird jetzt die Konzentration des freienamins durch Hinzufügen von Säure vermindert oder wird die Lösung mit Methanol oder Äther versetzt, worin der Nichteletkrolyt sehr schwer löslich ist, so scheidet sich dieser aus.

2. Löst man ein Kupfersalz im entsprechenden Amin auf und fügt dann NaN_3 -Lösung hinzu, so finden folgende Umsetzungen statt:

¹⁾ Vgl. M. STRAUMANIS u. A. CĪRULIS, dieses Heft S. 335.

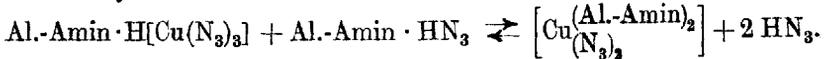
²⁾ Die Beschreibung dieser Verbindungen erfolgt im IV. Teil der Arbeit.

³⁾ Statt der 4 Moleküle desamins können sich auch 2 Moleküle eines Diamins in den Komplex einlagern.



Die Abscheidung des Nichtelektrolyten kann dabei mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgen.

3. Cu prate der Formel Al.-Amin¹⁾ · H[Cu(N₃)₃], z. B. NH₄[Cu(N₃)₃], lagern sich bei einer Verminderung der Aminkonzentration in Nichtelektrolyte um:



Es ist bemerkenswert, daß diese Umlagerung nur bei aliphatischen Aminen stattfindet. Die erhaltenen Lösungen riechen tatsächlich stark nach Stickstoffwasserstoffsäure. Diese Umsetzung, die in einer späteren Mitteilung näher betrachtet werden soll, wurde zur Darstellung von Nichtelektrolyten häufig benutzt.

Die einzelnen Komplexe

1. Diammindiazidokupfer: [(N₃)₂Cu(NH₃)₂]

Da die Verbindung schon im Jahre 1907 von DENNIS und ISHAM und 1939 von STRECKER und SCHWINN beschrieben worden ist²⁾, so sollen hier nur weitere Darstellungsmethoden gegeben werden.

a) Cu(N₃)₂ wird in konzentriertem Ammoniak aufgelöst und zur blau-violetten Lösung so lange verdünnte Essigsäure hinzugefügt, bis die Lösung grün wird. Es kristallisiert dann das Diammin beim Stehen in schönen, dunkelgrünen Blättchen aus (Tabelle 1, Verb. 1, Präp. 1). Statt der Essigsäure kann auch die Lösung zur Hälfte des Volumens mit Methanol verdünnt und dann offen stehen gelassen werden, damit das NH₃ verdampfen kann (Tabelle 1, Präp. 2). Auf diese Weise konnten z. B. beim langsamen Eindampfen nach 2 Monaten schöne, glänzende, bis zu 1 g schwere Kristalle erhalten werden (Präp. 3).

b) In einer siedenden Ammoniumazidlösung wird Cu(N₃)₂ bis zur Sättigung gelöst. Es entwickelt sich hierbei freie HN₃, die teilweise entweicht. Dann wird die rotbraune Lösung vom noch nicht gelösten Azid abgossen, die Lösung mit Methanol auf das dreifache verdünnt und stehen gelassen. Aus der braunen Lösung kristallisiert bald das Diammin in dunkelgrünen Blättchen. Diese werden abgesaugt, einmal mit Wasser übergossen, dann mit Methanol und Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet (Tabelle 1, Verb. 1, Präp. 4). Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man von CuN₃ ausgeht und bei Luftzutritt arbeitet.

c) Zu 2,5 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, die in 30 ccm heißen Methanols gelöst sind, werden 7 g Acetaldehydammoniak (in 20 ccm Methanol aufgenommen) hinzu-

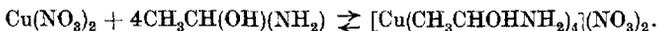
¹⁾ „Al.-Amin“ = Aliphatisches Amin.

²⁾ Vgl. Anm. 2 u. 3 S. 341.

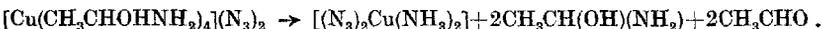
Tabelle 1
 Analysenergebnisse für $[(N_3)_2Cu(NH_3)_2]$, $[(N_3)_2Cu(CH_3NH_2)_2]$ und
 $[(N_3)_2Cu(C_2H_5NH_2)_2]$

Präparat	Cu in %	Azid-N in %	Amin in %
1. $[(N_3)_2Cu(NH_3)_2]$ ber.:	34,99	46,26	18,75
„ „ gef.: Präp. 1	34,57	46,00	18,56
„ „ „ 2	34,80	46,36	18,65
„ „ „ 3	35,02	46,10	18,60
„ „ „ 4	34,46	46,30	18,80
„ „ „ 5	34,93	45,72	18,73
2. $[(N_3)_2Cu(CH_3NH_2)_2]$ ber.:	30,32	40,09	29,61
„ „ gef.: Präp. 1	29,97	40,05	29,75
„ „ „ 2	30,15	39,95	29,56
3. $[(N_3)_2Cu(C_2H_5NH_2)_2]$ ber.:	26,74	35,36	37,90
„ „ gef.: Präp. 1	26,50	35,40	38,10
„ „ „ 2	26,66	34,90	37,82

gefügt. Die Lösung wird zuerst blau, da sich die Einlagerungsverbindung bildet und unter Umständen ausscheidet (blauer Niederschlag):



Dann wird die Lösung aufgeköcht und 2 g NaN_3 in 5 cem siedenden Wassers hinzugefügt:



Nach 24 Stunden ist das grüne Diammin auskristallisiert (Ausbeute: 2,5 g; Präp. 5); es enthält kein Acetaldehyd mehr.

Das Diammindiazidokupfer ist in größeren Kristallen dunkelgrün, in zerriebenem Zustande aber viel heller. Es ist unlöslich in neutralen organischen Lösungsmitteln, in kaltem Wasser und in Methanol. Eine Zersetzung setzt sehr langsam ein. In siedendem Wasser wird dagegen NH_3 abgespalten, und man erhält das basische Azid $Cu(N_3)_2 \cdot 2Cu(OH)_2^1$. Beim Kochen in Natrium- oder Ammoniumazidlösungen löst sich das Diammin mit brauner Farbe, etwas kristallisiert aber beim Abkühlen wieder aus.

In der Flamme brennt das Präparat nicht, knistert aber. Es explodiert unter dem 1 kg-Fallhammer bei $h = 5-10$ cm, je nach der Größe der Kristalle; Explosionspunkt im vorgeheizten Block $202^\circ C$ (unter scharfem Knall). Es kann leicht durch Detonatoren zur Explosion gebracht werden; die Brisanz ist aber geringer als die des reinen $Cu(N_3)_2$.

¹⁾ A. CĪRULIS u. M. STRAUMANIS, dieses Heft S. 332.

2. Di-methylamin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2 Cu (CH_3NH_2)_2]$

Die Darstellung dieser Verbindung ist schwierig, da sich mit Vorliebe die Einlagerungsverbindung bildet¹⁾ oder CuO ausscheidet. Die Synthese gelingt aber folgendermaßen:

In eine wäßrige Lösung von 33%igem Methylamin (15 g) werden 5 g trockenes $Cu(N_3)_2$ geschüttet und bei 50° C gelöst. Dann fügt man 15 cm³ Methanol und 30 cm³ Äther hinzu und läßt stehen. Nach mehreren Tagen sind am Boden des Gefäßes grüne Kristallnadeln zu sehen, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 3 g (Tabelle 1, Verb. 2, Präp. 1).

Eine verhältnismäßig reine Verbindung erhält man auch beim Lagern der Tetramin-Verbindung¹⁾ an der Luft (Präp. 2).

Die erhaltenen Kristalle sintern bei 84° und schmelzen bei 126 bis 128° C; sie riechen etwas nach Methylamin, lassen sich jedoch in gut geschlossenen Gefäßen aufbewahren. Unlöslich in neutralen organischen Lösungsmitteln, gut löslich in basischen, z. B. Pyridin, Nikotin, Äthylendiamin usw. In Wasser löst sich die Verbindung zwar nicht, sie zersetzt sich aber langsam unter Abscheidung von $Cu(OH)_2$ oder basischen Cu-Salzen. Durch Einwirkung verdünnter Säuren werden die Kristalle schwarz, da sich $Cu(N_3)_2$ ausscheidet. Bei höheren Temperaturen verlieren die Kristalle schnell das Amin, Kupferazid bleibt zurück.

Die Verbindung brennt unter Knistern in der Flamme und explodiert beim Aufschütten auf eine heiße Platte mit scharfem Knall. Explosionspunkt 180—190° C (vorgeheizter Block). Unempfindlich gegen Reiben und Schlag. Offensichtlich wird die Empfindlichkeit des $Cu(N_3)_2$ gegen Schlag durch Einführung des Methylamins viel stärker verringert als durch Ammoniak.

3. Di-äthylamin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2 Cu (C_2H_5NH_2)_2]$

Die Darstellung gelang auf demselben Wege wie die des vorausgegangenen Komplexes. 3 g Kupferazid wurden unter Erwärmen in 15 g 33%igem Äthylamin gelöst. Zur blauen Lösung wurden dann 20 cm³ Methanol und ebensoviel Äther hinzugefügt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit kristallisierte die Verbindung in schönen grünen Kristallen aus. Ausbeute: 3 g (Tabelle 1, Verb. 3, Präp. 1). Die Verbindung bildete sich auch beim Auflösen des $Cu(N_3)_2$ in wasserfreiem $C_2H_5NH_2$, wobei keine Tetramin-Verbindung entsteht (Präp. 2).

Die Verbindung brennt unter Knistern; sie explodiert beim Aufschütten auf eine heiße Platte, nicht jedoch beim langsamen Erwärmen. Unempfindlich gegen Reiben und Schlag.

¹⁾ M. STRAUMANIS u. A. CĪRULIS, dieses Heft S. 337.

4. Di-n-propylamin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2Cu(CH_3CH_2CH_2NH_2)_2]$

3 g $Cu(N_3)_2$ wurden unter Sieden in 10 g wasserfreiem n-Propylamin gelöst. Die Auflösung erfolgte nicht mit blauer, sondern sofort mit dunkelgrüner Farbe. Nach Hinzufügen von 20 cm³ Methanol und ebensoviel Äther kristallisierte ein feines grünes Kristallpulver aus; Ausbeute: 3 g (Tabelle 2, Verb. 4).

Tabelle 2

Analysenergebnisse für $[(N_3)_2Cu(C_3H_7NH_2)_2]$, $[(N_3)_2Cu(C_4H_9NH_2)_2]$ und $[(N_3)_2Cu(C_4H_9NH_2\ iso)_2]$

Präparat	Cu in %	Azid-N in %	Amin in %
4. $[(N_3)_2Cu(C_3H_7NH_2)_2]$ ber.:	23,83	31,51	44,66
„ „ gef.:	24,08	31,35	44,63
5. $[(N_3)_2Cu(C_4H_9NH_2)_2]$ ber.:	21,64	28,60	49,76
„ „ gef.: Präp. 1	22,02	28,70	49,30
„ „ „ 2	21,80	28,54	49,50
6. Mit Isobutylamin, „ „ 1	21,81	28,73	49,17
„ „ „ „ 2	21,30	28,35	49,82

Das trockne Präparat schmilzt zuerst in der Flamme (Schmelzpunkt 109–110°), verbrennt dann aber mit einem Geräusch. Explosionspunkt 187° C (vorgewärmter Block). Gegen Reiben und Schlag sehr unempfindlich.

5. Di-n-butylamin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2Cu(C_4H_9NH_2)_2]$

Dieses Präparat konnte nach zwei Methoden erhalten werden:

a) 3 g trocknes $Cu(N_3)_2$ wurden in einer siedend heißen Mischung von 10 g n-Butylamin und 10 cm³ Methanol vollständig gelöst. Die Anwesenheit des letzteren ist unbedingt notwendig, weil sich die Komplexverbindung in reinem Amin schwer löst. Beim Abkühlen kristallisieren aus der Lösung in geringer Menge grüne Kristalle (Blättchen), deren Zahl sich nach Hinzufügen von 20 cm³ Äther zur Lösung erheblich vergrößert. Nach einigen Stunden wird filtriert, die Kristalle mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4 g (Tabelle 2, Verb. 5, Präp. 1).

b) 4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ wurden bei Siedehitze in 20 cm³ Methanol gelöst und so viel n-Butylamin (15 g) hinzugefügt, bis der sich gebildete Niederschlag aufgelöst hatte. Zur heißen Lösung wurden dann 4,4 g NaN_3 , die in 10 cm³ heißem Wasser gelöst waren, hinzugefügt. Die anfangs blaue Flüssigkeit nahm jetzt eine dunkelgrüne Farbe an, und nach dem Erkalten kristallisierte die Verbindung in grünen Blättchen aus; Ausbeute: 4 g (Präp. 2).

Die Kristalle sind in Methanol schwer löslich, ebenso in Äther und Wasser. Durch letzteres werden sie aber unter Ausscheidung von $Cu(OH)_2$ und CuO zersetzt, allerdings vollständig erst nach 2 Tagen.

In der Flamme verhält sich die Verbindung ebenso wie das vorhergehende Präparat. Schmelzpunkt 113—114° C; Zersetzungspunkt 196° C (Verpuffung); unempfindlich gegen Reiben und Schlag.

Die Verbindung ist insofern interessant, als sie fast denselben Gehalt an Azidstickstoff besitzt wie das $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (28,86%). In der Brisanz besteht aber ein großer Unterschied, da die Butylaminverbindung fast nicht mehr als Sprengstoff angesehen werden kann. Den Aminen kommt also eine sehr starke brisanzhemmende Wirkung zu.

6. Di-isobutylamin-diazido-kupfer: $[(\text{N}_3)_2 \text{Cu} (\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{iso})_2]$

Dieses Präparat wurde ebenso hergestellt wie das eben beschriebene. Ausgangsstoffe: Methode a): 3 g $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und 10 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (iso), Ausbeute: 4,5 g (Tabelle 2, Verb. 6, Präp. 1). — Methode b): 4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (iso) und 5 g NaN_3 . Ausbeute: 3 g (Präp. 2).

Die grünen, nicht hygroskopischen Kriställchen sind in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich, werden aber von letzterem unter Ausscheidung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zersetzt. Beim Benetzen mit verdünnter Säure überziehen sich die Kristalle mit schwarzem $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

Das Präparat schmilzt in der Flamme (Schmelzpunkt 139—140° C) und verbrennt mit Geräusch. Explosionspunkt 198—200°. Gegen Reiben und Schlag unempfindlich.

7. Äthylendiamin-diazido-kupfer: $[(\text{N}_3)_2 \text{Cu} (\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$

10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 cm³ heißem Wasser gelöst und 6,2 g Äthylendiaminiumhydroxyd hinzugefügt. Nach Aufkochen der violetten Lösung wurden 6,5 g NaN_3 in 15 cm³ Wasser zugegossen, wobei die Farbe der Flüssigkeit dunkelgrün wurde. Nach dem Erkalten kristallisierte das Salz in großen grünen Nadeln, die mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Ausbeute: 5 g (Tabelle 3, Verb. 7, Präp. 1). Ein Überschuß des NaN_3 ist notwendig, da sich sonst während der Darstellung das violette $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ ausscheidet.

Ein zweites Präparat wurde über das Äthylendiaminiumcuprat erhalten: 3 g $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ wurden in konzentrierter wäßriger Äthylendiaminiumazidlösung so lange gekocht, bis vollständige Auflösung erfolgte. Zuerst erschien die für die Cuprate charakteristische dunkelbraune Färbung, beim Abkühlen kristallisierten aus der Lösung die dunkelgrünen Kristalle des Nichtelektrolyten, die dann wie üblich weiter bearbeitet wurden. Ausbeute: 3 g (Tabelle 3, Verb. 7, Präp. 2)¹⁾.

Die dunkelgrünen Nadeln der Verbindung sind in Alkohol und Äther unlöslich; wenig löslich in kaltem Wasser (mit grüner Farbe),

¹⁾ Versuche, das reine Cuprat herzustellen, mißlingen.

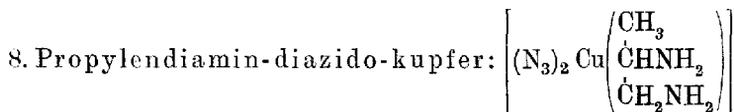
Tabelle 3

Analyseergebnisse für $[(N_3)_2Cu(en)]$, $[(N_3)_2Cu(pn)]$ und $[Cu(N_3)_2(C_5H_5N)_2]$

Präparat		Cu in %	Azid-N in %	Ges. N in %
7. $[(N_3)_2Cu(en)]$	ber.:	30,61	40,47	53,96
	gef.: Präp. 1	30,49	40,38	53,57
	„ „ 2	30,71	40,57	53,60
8. $[(N_3)_2Cu(pn)]$	ber.:	28,67	37,91	50,56
	gef.: „ 1	29,10	38,20	49,91
	„ „ 2	28,51	37,99	50,20
	„ „ 3	28,90	37,80	—
9. $[(N_3)_2Cu(C_5H_5N)_2]$	ber.:	20,80	27,50	36,66
	gef.: „ 1	20,70	27,43	} Wurde nicht bestimmt
	„ „ 2	20,90	27,70	
	„ „ 3	21,10	27,60	

auch in NaOH (mit violetter Farbe). Beim Aufkochen der beiden letztgenannten Lösungen erfolgt Zersetzung unter CuO-Ausscheidung.

In der Flamme brennt und knistert die Verbindung. Schmelzpunkt $175-177^\circ C$, Explosionspunkt $210^\circ C$ (im vorgewärmten Block); die Explosion ist schwach. Unter dem 1 kg Fallhammer erfolgte die Detonation bei $h = 25$ cm.



Zu 4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 15 cm³ Wasser wurden 10 g 70%ige Propylendiaminlösung hinzugegossen, die violette Flüssigkeit aufgekocht und dann 5,5 g NaN_3 in 20 cm³ Wasser hinzugefügt. Beim Erkalten der nunmehr grünen Flüssigkeit kristallisierte die Verbindung in grünen Kristallnadeln aus, die nach Absaugen 3 Tage lang im Exsikkator getrocknet wurden. Mit Wasser dürfen die Kristalle nicht gewaschen werden, da sie leicht das Amin verlieren und schwarz werden. Ausbeute: 3,5 g (Tabelle 3, Verb. 8, Präp. 1).

Die Darstellung des Präparats ist bequemer, wenn man 3 g $Cu(N_3)_2$ in einem Überschuß von 70%iger Propylendiaminlösung auflöst. Nach Hinzufügen des gleichen Volumens Methanol zur grünen Flüssigkeit und Stehenlassen kristallisiert die Verbindung in grünen Nadeln; Ausbeute: 3,2 g (Tab. 3, Verb. 8, Präp. 2).

Wird zum gleichen Zweck konzentrierte Propylendiaminiumazidlösung gebraucht, so bildet sich eine dunkelbraune Lösung (Cuprat), aus der dann beim Abkühlen die Verbindung in feinen grünen Kriställchen kristallisiert (Präp. 3).

Das reine Präparat ist in neutralen Lösungsmitteln unlöslich; Schmelzpunkt $163-164^\circ C$. Schmilzt in der Flamme und verbrennt knisternd; in einem auf 225° vorgeheizten Block verbrennt es ohne zu explodieren; unempfindlich gegen Schlag.

9. Di-pyridin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2 Cu (C_5H_5N)_2]$

Die Verbindung wurde bereits von DENNIS und ISHAM¹⁾ dargestellt. Durch Umkristallisieren aus Pyridin erhielten diese Autoren außer der grünen Verbindung noch braune Kristallnadeln derselben Zusammensetzung. Bei der Nachprüfung erhielten wir die braunen Kristalle nur einmal. Auch die diesbezüglichen Versuche von STRECKER und SCHWINN²⁾ blieben erfolglos. Mit ziemlicher Sicherheit kann man die grüne und die braune Modifikation folgendermaßen darstellen:

Grüne Kristalle. Zu 15 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 20 cm³ Wasser werden 20 g Pyridin hinzugefügt und die Masse so lange gerührt, bis sich der Niederschlag löst; dann werden 10 g NaN_3 in 30 cm³ heißem Wasser hinzugefügt. Nach dem Erkalten werden die in ziemlich großer Menge entstandenen grünen Kristallnadeln abgesaugt, mit 10 cm³ Wasser, dann mit ebensoviel Methanol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 15 g (Tabelle 3, Verb. 9, Präp. 1). Das Präparat enthält kein Kristallwasser. Beim Umkristallisieren aus Pyridin erhält man Kristalle derselben Farbe zurück (Präp. 2).

Die dunkelgrünen, glänzenden Nadeln schmelzen bei 138° C; sie explodieren ziemlich heftig bei 205° (im vorgewärmten Block). Bei Temperaturen über 100° verlieren sie Pyridin und gehen in schwarzes $Cu(N_3)_2$ über.

Braune Kristalle. Es wurde beobachtet, daß beim Auflösen des $Cu(N_3)_2$ in wasserfreiem Pyridin eine braune Lösung (Thermotrophieerscheinung) entsteht, aus der dann beim schnellen Abkühlen eine braune Verbindung kristallisiert.

5 g reines trocknes $Cu(N_3)_2$ werden in wasserfreiem Pyridin (10 g) unter Erwärmen bis zur Sättigung gelöst. Dann gießt man vom Rückstand ab und fügt sofort 50 cm³ bis auf 0° abgekühlten absoluten Alkohol hinzu (Vorsicht!), was eine fast momentane Kristallisation zur Folge hat. Nach 10 Minuten wird das Präparat abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: 6 g (Tabelle 3, Verb. 9, Präp. 3).

Beide Modifikationen sind in Wasser sehr schwer löslich und unterscheiden sich außer der Farbe nicht merklich voneinander. Durch Kochen in Alkohol wird ein Pyridinmolekül abgespalten (vgl. Verbindung 10, S. 350). Der Farbunterschied scheint auf einem Oberflächeneffekt zu beruhen, ähnlich wie das beim dunkelbraunen und dem grünen Kupferazid³⁾ der Fall ist; denn beide Modifikationen liefern dieselben Pulverdiagramme und besitzen zerrieben dieselbe braune Farbe.

¹⁾ L. M. DENNIS u. H. ISHAM, J. Amer. chem. Soc. **29** (1907), 18.

²⁾ W. STRECKER u. E. SCHWINN, J. prakt. Chem. (2) **152** (1939), 209, 211.

³⁾ M. STRAUMANIS u. A. ČIRULIS, dieses Heft S. 322; vgl. auch M. STRAUMANIS u. C. STRENK, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933), 301.

Die dünnen, langen dunkelbraunen Kristallnadeln schmolzen bei 138° C und explodierten bei 203—205°; sie verbrannten in der Flamme unter Knistern und detonierten ziemlich heftig beim Aufschütten auf eine heiße Eisenplatte. Explosion bei $h = 20$ cm unter einem 1 kg-Fallhammer.

10. Pyridin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2Cu \cdot C_5H_5N]$

Von den schwereren organischen Verbindungen wird vom $Cu(N_3)_2$ nur ein Molekül fest gebunden, indem sich Nichtelektrolyte mit der Koordinationszahl 3 bilden. Von den vielen möglichen Verbindungen seien hier nur solche mit Pyridin und Anilin beschrieben.

Wie schon eben erwähnt, bildet sich die Verbindung beim Kochen von $[(N_3)_2Cu(C_5H_5N)_2]$ in Methanol: 10 g des Dipyridinkomplexes wurden mit 50 cm³ Methanol übergossen und 3 Minuten gekocht. Die grünen Kristalle änderten dabei ihre Farbe in Braun (Tabelle 4, Verb. 10, Präp. 1 und 2). Die Verbindung kann nicht durch Behandeln der Dipyridinverbindung mit Wasser oder durch Erhitzen auf 110° erhalten werden, da man so zu Produkten unbestimmter Zusammensetzung kommt. Auch bei längerem Kochen in Methanol wird weiteres Pyridin abgespalten.

Daß mit der Verminderung der Menge des organischen Bestandteiles die explosiven Eigenschaften der Verbindungen gesteigert werden, ist besonders gut an den Pyridinverbindungen zu sehen: die

Tabelle 4
Analyseergebnisse für $[(N_3)_2CuC_5H_5N]$ und $[(N_3)_2Cu \cdot H_2NC_6H_5]$

Präparat	Cu in %	Azid-N in %
9. $[(N_3)_2Cu \cdot (C_5H_5N)_2]$ ber.:	20,80	27,50
10. $[(N_3)_2Cu \cdot C_5H_5N]$ ber.:	28,04	37,08
„ „ gef.: Präp. 1	27,94	36,50
„ „ „ 2	27,74	36,50
11. $[(N_3)_2Cu \cdot H_2NC_6H_5]$ ber.:	26,42	34,93
„ „ gef.: Präp. 1	26,37	34,85
„ „ „ 2	26,45	34,97
„ „ „ 3	26,31	34,75

Monoverbindung ist schon gegen Reiben und Schlag empfindlich; sie detoniert bei einer Höhe $h = 2$ cm des 1 kg schweren Fallhammers. Sonst unterscheidet sie sich nicht wesentlich von der Di-Verbindung. Sie brennt in der Flamme unter Knistern und explodiert ziemlich heftig bei 202—203° C.

11. Anilin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2Cu \cdot H_2NC_6H_5]$

Kupferazid löst sich in einer alkoholischen Anilinlösung nur wenig mit rotbrauner Farbe und unter Gasentwicklung. Die Darstellung des Präparats gelang jedoch folgendermaßen:

4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden in 75 cm³ Methanol bei höchstens 50° gelöst, zuerst 3,5 g Anilin in 25 cm³ Methanol und dann zur nunmehr dunkel gelbgrünen Lösung noch 3,3 g NaN_3 in 10 cm³ heißem Wasser hinzugefügt. Es scheiden sich fast momentan grünbraune Kristallnadeln aus, die bald das ganze Flüssigkeitsvolumen ausfüllen. Die Nadeln wurden sorgfältig abgesaugt, mit einigen Kubikzentimetern Wasser und Methanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: 3,5 g (Tabelle 4, Präp. 1 und 2).

Geht man statt vom Kupfernitrat vom Chlorid aus, so ist das Präparat nicht ganz chlorfrei (Tabelle 4, Verb. 11, Präp. 3).

Werden die Ausgangsstoffe in anderen Verhältnissen zur Reaktion gebracht, so bildet sich ein dunkelgrüner amorpher Niederschlag unbestimmter Zusammensetzung.

Anilindiazidokupfer kristallisiert in dunklen grünbraunen, feinen, glänzenden Kriställchen, die in neutralen Lösungsmitteln unlöslich sind. Sie lösen sich rückstandslos in verdünnten Säuren, wodurch man auch einen Anhaltspunkt über die Reinheit des Präparats erhalten kann. Auch in Äthylendiamin lösen sich die Kriställchen ohne dunklen Rückstand, es bleibt aber ein Tropfen Anilin übrig. In der Flamme brennt das Präparat unter zischendem Geräusch; es detoniert durch Schläge nur schwer ($h = 10$ cm mit dem 1 kg-Fallhammer) und besitzt einen Explosionspunkt von 169° C.

12. p-Chloranilin-diazido-kupfer: $[(\text{N}_3)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}]$

Zu einer siedenden Lösung von 4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 30 cm³ Methanol wurden 3 g p-Chloranilin in 20 cm³ heißem Methanol hinzugefügt. Zur dunkelgrün gefärbten Lösung wurden 3,3 g NaN_3 in 10 cm³ Wasser gegeben. Nach dem Erkalten kristallisierte die Verbindung in langen, dunkelgrünen, glänzenden Nadeln. Ausbeute: 3 g (Tabelle 5, Präp. 1).

Auch aus dem Chlorid erhält man die Verbindung, wenn man die Ausgangsstoffe in folgenden Mengen zur Reaktion bringt: 3 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 3 g p-Chloranilin in 80 cm³ Methanol und 3,4 g NaN_3 in 10 cm³ Wasser. Ausbeute: 3 g (Präp. 2).

Das Präparat enthält kein Kristallwasser; in kaltem Wasser löst es sich nicht und zersetzt sich auch nicht, im Gegensatz zu den o- und m-Chloranilincupraten. Dagegen löst es sich beim Kochen in verdünnter Schwefelsäure. Durch Lösen in Äthylendiamin oder in Ammoniak bleibt weißes p-Chloranilin zurück. Bei 105° entweicht das Amin aus dem Komplex noch nicht merklich.

In der Flamme brennt das Präparat knisternd unter Entwicklung schwarzer, sehr giftiger Dämpfe, die schnell starke Kopfschmerzen hervorrufen. Beim Schlagen detoniert die Verbindung schwer. Explosionspunkt 135—136° (im vorgeheizten Block).

Tabelle 5

Analysenergebnisse für $[(N_3)_2Cu \cdot (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Cl)]$, $[(N_3)_2Cu \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Br]$
und $[(N_3)_4Cu_2 \cdot H_2NCH_2 \cdot CH_2OH]$

Präparat	Cu in %	Azid-N in %
12. $[Cu \cdot (H_2NC_6H_4Cl)]$	ber.: 23,11	30,55
„ „	gef.: Präp. 1 23,10	30,41
„ „	„ „ 2 23,30	29,61
13. $[Cu \cdot (H_2NC_6H_4Br)]$	ber.: 19,89	26,30
„ „	gef.: Präp. 1 20,14	26,33
„ „	„ „ 2 19,73	26,49
14. $[Cu_2 \cdot (H_2NCH_2 \cdot CH_2OH)]$	ber.: 35,69	47,19
„ „	gef.: Präp. 1 35,11	45,97
„ „	„ „ 2 35,42	46,50

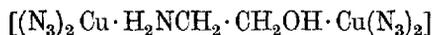
13. p-Bromanilin-diazido-kupfer: $[(N_3)_2Cu \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Br]$

3 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ wurden in 30 cm³ Methanol gelöst und zu der noch heißen Flüssigkeit 4 g p-Bromanilin hinzugefügt. Die grünbraune Farbe ging nach Hinzufügen von 3,4 g NaN_3 in 10 cm³ Wasser in Dunkelbraun über. Nach dem Abkühlen kristallisierte die Verbindung in grün-grauen Nadeln ohne Kristallwasser. Ausbeute: 3,2 g (Tabelle 5, Verb. 13, Präp. 1 und 2).

Die Nadeln lösen sich in neutralen Lösungsmitteln und in Wasser nicht und sind gegen Wasser beständig. Beim Auflösen in Äthylen-diamin bleibt weißes p-Bromanilin zurück. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt vollständige Auflösung unter Braunfärbung.

Die trocknen Nadeln brennen knisternd in der Flamme; sie explodieren aber nicht durch Schlag, detonieren jedoch unerwartet heftig in einem vorgewärmten Block bei 117–118° C.

14. Monoäthanolamin-tetrazido-kupfer:



Es gelingt, komplexe Azido-Nichteletkrolyte darzustellen, die eine noch geringere Molekülzahl der organischen Base enthalten. Als Beispiel sei hier ein zweikerniger Komplex mit Monoäthanolamin beschrieben.

$Cu(N_3)_2$ löst sich in Monoäthanolamin mit violetter Farbe; wird jedoch die Menge des Azids gesteigert, so schlägt die Farbe zunächst in Dunkelgrün um, später in Rotbraun. Aus der stark konzentrierten Lösung kristallisieren im Exsikkator über konz. Schwefelsäure nach längerer Zeit dunkelgrüne Kristallnadeln, die etwa der genannten Formel entsprechen (Tabelle 5, Verb. 14, Präp. 1 und 2).

Die Ausbeute ist sehr schlecht. Die Analysen stimmen nicht gut überein (kleine Einwaage!), doch ist zweifelsfrei, daß ein Mol Monoäthanolamin auf 2 Mole $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ kommt. Die beiden Kupferkerne werden offenbar durch 1 Molekül Monoäthanolamin zusammengehalten. Explosionspunkt 186° (im vorgewärmten Block).

Weitere Untersuchungen

Zur näheren Erforschung der Eigenschaften der Komplexverbindungen des Kupferazids wurden noch folgende Nichtelektrolyte mit organischen Basen dargestellt, die alle die geschilderten Eigenschaften der Nichtelektrolyte besitzen:

Mit der Koordinationszahl 4 konnten Komplexe der Formel $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Amin})_2]$ mit Allylamin, Benzylamin, Tetrahydro- β -naphthylamin, Bornylamin, β -Picolin, 2,6-Dimethylpyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin, Piperidin, Aminocyclohexan, 2-Aminothiazol, Isochinolin, 6-Methylchinolin und 7-Methylchinolin erhalten werden.

Komplexverbindungen der Koordinationszahl 3 der Formel $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Amin})]$ ließen sich darstellen mit o-Toluidin, m-Toluidin, p-Toluidin, o-Anisidin, 1,4,5-Xylidin, 1,3,4-Xylidin, Pseudocumidin, Benzidin, o-Tolidin, o-Dianisidin, p-Nitrosodimethylanilin, α -Picolin, β -Picolin, 2,4-Dimethylpyridin, Chinolin, Piperazin, Benzimidazol und Nikotin.

Verbindungen mit noch geringerem Amingehalt der Formel $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Amin})\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ wurden erhalten mit Hexamethylentetramin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Brucin¹⁾.

Schließlich sei noch bemerkt, daß — ebenso wie im Falle der Einlagerungsverbindungen²⁾ — die Synthese von Nichtelektrolyten mißlingt, wenn als Base die sekundären oder tertiären aliphatischen Amine verwandt werden; statt der erwarteten Einlagerungsverbindungen oder der Nichtelektrolyte entstehen stets Anlagerungsverbindungen der allgemeinen Formel $(\text{Amin}\cdot\text{H})_n[\text{Cu}(\text{N}_3)_{2+n}]$, $(\text{Amin}\cdot\text{H})_n[(\text{N}_3)_2\text{Cu}\text{X}_n]$ oder $(\text{Amin}\cdot\text{H})\cdot[(\text{N}_3)_2\text{Cu}\cdot\text{N}_3\cdot\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$.

Zusammenfassung

Auf Grund umfangreichen Materials werden die Gründe angeführt, weshalb die bisher als Einlagerungsverbindungen formulierten kom-

¹⁾ Beschreibung der Darstellungsmethoden und der Eigenschaften dieser Verbindungen vgl. J. prakt. Chem. (2) 162 (1943), 307.

²⁾ M. STRAUMANIS u. A. CĪRULIS, dieses Heft S. 335.

plexen Azide $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ als Nichtelektrolyte angesehen werden müssen.

Zu derselben Klasse gehören weitere 50 neu dargestellte Verbindungen. Von diesen werden für 14 Komplexe mit Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin, Pyridin, Anilin, p-Chloranilin, p-Bromanilin und Monoäthanolamin als Liganden Darstellungsvorschriften gegeben und die Verbindungen beschrieben.

Bei den ersten 9 Basen besitzt das Kupfer die Koordinationszahl 4 (allgemeine Formel $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Amin})_2]$ oder $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Diamin})]$).

In den übrigen Fällen kommt dem Kupfer die Koordinationszahl 3 zu mit einem Aminmolekül auf ein $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ oder sogar nur 1 Molekül auf 2 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$: $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Amin})]$ und $[(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{Amin})\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$.

Im allgemeinen fällt die Koordinationszahl mit steigendem Molekulargewicht der Base; auch nimmt die komplexbildende Fähigkeit ab, wenn die Dissoziationskonstante der Base fällt. Es kommen aber auch Ausnahmen vor.

Nichtelektrolyte bilden sich nur mit den primären Aminen; mit sekundären und tertiären aliphatischen Aminen entstehen Cuprate der Formel $(\text{Amin} \cdot \text{H})_n[\text{Cu}(\text{N}_3)_{2+n}]$, $(\text{Amin} \cdot \text{H})_n[\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{X}_n]$ oder $(\text{Amin} \cdot \text{H}) \cdot [(\text{N}_3)_2\text{Cu}(\text{N}_3)\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$.

Ebenso konnten Nichtelektrolyte nur mit p-Chlor- oder p-Bromanilin erhalten werden, nicht aber mit den o- oder m-Basen, bei denen sich stets zweikernige Cuprate ausbilden.

Die beschriebenen Nichtelektrolyte sind grün oder bräunlich. Sie sind verhältnismäßig beständig, in Äther, Alkohol oder Wasser sehr wenig löslich und werden von Wasser erst nach längerer Zeit zersetzt. In heißem Wasser erfolgt die Zersetzung viel schneller, ebenso in alkalischen Lösungen. Leicht löslich sind die Verbindungen in verdünnten (heißen) Säuren, wobei sich intermediär $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ ausscheidet; viele von ihnen lösen sich auch in Ammoniak mit blauer Farbe.

Die explosiven Eigenschaften der Verbindungen sind um so geringer, je mehr Aminmoleküle sich im Komplex befinden und je größer deren Molekulargewicht ist.

Riga, Lettland, Analytisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1943.