

schen Bestimmung auf etwa p_H 7 eingestellt werden. Der Salzgehalt der Lösung hat Einfluß auf die Beständigkeit der Farbe. Deshalb wurden die Vergleichslösungen (meist 167 γ Aminosäure/ccm) analog zu den Probelösungen bereitet. Je 1.0 ccm beider Lösungen wurden dann mit 2.5 ccm *m*/15 Phosphatpuffer von p_H 6.9, 1.0 ccm Wasser und 0.5 ccm 1-proz. wäßr. Ninhydrinlösung versetzt und im leicht verstopften Reagensglas 30 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 15 Min. Abkühlen erfolgte der Farbvergleich mit dem Eintauchcolorimeter. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte (Tafel 2) waren weniger genau als die nach van Slyke gefundenen.

Tafel 2.
Colorimetrische Analysen.

Analyselösung		Gef.	
Glutaminsäure (mg)	Asparaginsäure (mg)	Glutaminsäure (mg)	Asparaginsäure (mg)
5.0	10.0	5.6	10.4
5.0	10.0	5.4	9.4
10.0	5.0	9.9	4.8
7.0	7.0	6.6	6.9
10.0	5.0	10.4	4.8

125. A. Cirulis und M. Straumanis: Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids, V. Mitteil.: Kuproate mit organischen Kationen.

[Aus d. Analyt. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]
(Eingegangen am 28. Mai 1943.)

Versuche zeigten¹⁾, daß sich das Kupferazid in vielen wasserlöslichen Aziden mehr oder minder leicht unter Bildung von Anlagerungsverbindungen, den Kuproaten, auflöst.

Es wurden im ganzen 38 neue Verbindungen isoliert, womit wohl der größte Teil der möglichen Kuproate erfaßt ist. Bisher sind 25 derartige Verbindungen mit Aziden rein anorganischen oder überwiegend anorganischen Charakters beschrieben worden¹⁾.

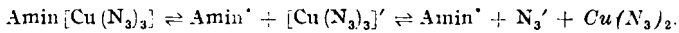
Hier soll über die Kuproate mit organischen Aminen als Kationen berichtet werden.

Die Auflösung des Kupferazids in den löslichen Aziden erfolgt ausnahmslos mit so dunkelrotbrauner Farbe, daß die Lösungen undurchsichtig erscheinen. Die gebildeten Verbindungen können auch in den meisten Fällen krystallisiert erhalten werden, und zwar als rotbraune oder braune, mitunter auch grünliche und violette Nadeln.

Das Vorliegen eines Kuproates kann schon daran erkannt werden, daß die Salze beim Behandeln mit Wasser durch Ausscheidung von $Cu(N_3)_2$ schwarz werden; Schwärzung tritt auch beim Verdünnen der Lösungen ein, im Gegensatz zu dem Verhalten der Einlagerungsverbindungen und der Nicht-

¹⁾ IV. Mitteil. über Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids (Kuproate) s. M. Straumanis u. A. Cirulis, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., im Druck [1943].

elektrolyte: Letztere werden durch Wasser entweder überhaupt nicht oder erst nach längerer Zeit zersetzt. Die Zersetzung der Kuproate läßt sich folgendermaßen formulieren:



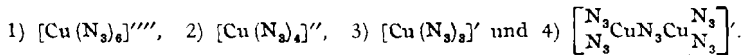
Beim Verdünnen der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

Die Ausscheidung von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ erfolgt natürlich auch durch verdünnte Säuren. Im Überschuß einer starken Säure, besonders in der Wärme, löst sich das schwarze $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ wieder auf.

Die in Wasser löslichen Kuproate leiten den elektrischen Strom gut. Wegen des höheren Gehalts an Azid-Stickstoff sind die Kuproate stärkere Sprengstoffe als die entsprechenden Einlagerungsverbindungen oder Nichtelektrolyte.

Alle diese Eigenschaften, nämlich die Löslichkeit, die dunkelbraune Farbe der Lösungen, die Leitfähigkeit, die $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ -Ausscheidung beim Verdünnen und die erhöhte Explosivität deuten in Übereinstimmung mit den Analysen darauf hin, daß in den erhaltenen Verbindungen zweifelsohne Kuproate vorliegen.

Nach der Koordinationszahl des komplexen Anions konnten alle dargestellten Verbindungen entsprechend den folgenden 4 Anionformeln eingeteilt werden:



Als Vertreter der 1. Gruppe konnte nur das $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$ isoliert werden¹⁾; von den zu den übrigen Gruppen gehörenden Verbindungen sind mehrere weiter unten beschrieben.

Die Verbindungen der ersten 2 Gruppen sind in konzentrierten wäßrigen Lösungen beständig, die dritten nur in alkoholischen Lösungen und die der vierten zersetzen sich sogar in Alkohol, sind aber in Anwesenheit eines Überschusses des Aminazids und der Stickstoffwasserstoffsäure beständig.

Es gelingt nicht immer, die Kuproate glatt durch Auflösen von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ in den entsprechenden löslichen Aminaziden zu erhalten, denn in vielen Fällen erleiden die schon gebildeten Produkte eine Umlagerung in Einlagerungsverbindungen oder Nichtelektrolyte. Am leichtesten erfolgt das mit den niedrigeren aliphatischen Aminen, weshalb Kuproate mit den Aziden des Ammoniums, des Methyl-, Äthyl- und Propylamins nur schwer darzustellen sind. Verbindungen mit Dimethylamin, Diäthylamin usw. können dagegen leicht synthetisiert werden²⁾.

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

1) Dipiperidin-tetrazido-kuproat: Eine Mischung von 2 g trockenem $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und 4 g Piperidinazid³⁾ wird mit 10 ccm Methanol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in schönen, dunklen, glänzenden Plättchen. Ausb. 3 g.

In wenig Wasser lösen sich diese rotbraun und zersetzen sich beim weiteren Verdünnen in die Komponenten. In der Flamme schmelzen sie (Schmp. 125°)

²⁾ Einzelheiten s. Fußn. 1.

³⁾ A. Cirulis u. M. Straumanis, Journ. prakt. Chem. [2] **161**, 65 [1942].

und verbrennen dann knisternd; Explosionspunkt 200—205° (beim Einwerfen in den vorgewärmten Block⁴⁾); sehr unempfindlich gegen Schlag (h = 100 ccm, 1 kg schwerer Fallhammer).

$C_5H_{12}N_2[Cu(N_3)_4]$.	Ber. Cu 15.74,	Azid-N 41.62.	Ges. nit-N 48.56.
	Gef. „ 16.80, 16.38,	„ 40.99, 40.60,	„ 47.90.

2) Bis-[aminocyclohexan]-tetrazido-kuproat: 3 g trocknes $Cu(N_3)_2$ und 6 g Aminocyclohexanazid³⁾ wurden durch Kochen (5 Min.) mit 10 ccm Methanol möglichst gelöst. Nach Filtrieren und Erkalten der rotbraunen Lösung krystallisierten grüne Plättchen, mit Äther gewaschen und getrocknet 5 g.

Diese Verbindung ist wie die übrigen Kuproate primärer Amine grün, vielleicht nur infolge eines Oberflächeneffektes, löst sich aber in wenig Wasser rotbraun. Schmp. 146—147°. Verbrennt ruhig in der Flamme und ist gegen Schlag sehr unempfindlich (explodiert bei h = 100 ccm noch nicht).

$(C_6H_{14}N)_2[Cu(N_3)_4]$.	Ber. Cu 14.72,	Azid-N 38.92,	Gesamt-N 45.40.
	Gef. „ 15.03, 14.96,	„ 38.33, 38.70,	„ 44.90.

II) Verbindungen mit dem Anion $[Cu(N_3)_3]'$.

3) Benzylamin-triazido-kuproat: Darstellung wie die unter 1) und 2) beschriebenen Verbindungen aus 5 g Benzylaminazid³⁾, 3.3 g $Cu(N_3)_2$, 20 ccm wasserfreiem Methanol. Nach 2-tägigem Stehenlassen im Exsiccator krystallisierten aus der rotbraunen Lösung dunkle, in trockenem Zustande grünviolette Krystalle. Ausb. 3 g.

Schmilzt bei 180° noch nicht, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen ohne Explosion. Verbrennt im Feuer ruhig und detoniert durch Schlag nicht.

$C_7H_{10}N[Cu(N_3)_3]$.	Ber. Cu 21.35, Azid-N 42.35.	Gef. Cu 21.10, Azid-N 42.50.
---------------------------	------------------------------	------------------------------

4) Piperidin-triazido-kuproat: Darstellung aus 5 g Piperidinazid, 5 g $Cu(N_3)_2$, 20 ccm wasserfreiem Methanol. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert die Verbindung in dunkelbraunen Krystallen. Nach dem Waschen mit Äther 8 g.

Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; explodiert bei 178—180° ziemlich heftig, verbrennt in der Flamme knisternd, ist aber gegen Schlag ziemlich unempfindlich (h = 100 ccm, 1 kg Fallhammer).

$(C_5H_{12}N)[Cu(N_3)_3]$.	Ber. Cu 23.05, Azid-N 45.73, Gesamt-N 50.81.
	Gef. „ 23.45, „ 45.50, „ 50.20.

5) Piperidin-diazido-chlor-kuproat: 5 g Piperidinhydrochlorid wurden in möglichst wenig siedendem wasserfreiem Methanol (nicht Äthanol) gelöst, 5.7 g $Cu(N_3)_2$ bis zur vollständigen Sättigung zugesetzt und die dunkle Flüssigkeit heiß filtriert. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in glänzenden, dunkelbraunen Nadeln. Ausb. 7 g.

Die Krystalle zersetzen sich sofort in feuchter Luft. Im Feuer verbrennen sie ruhig, desgl. beim Aufschütten auf eine heiße Platte. Schmp. 140°. Unempfindlich gegen Schlag.

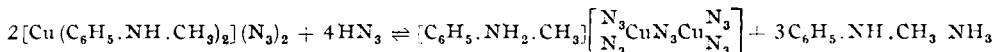
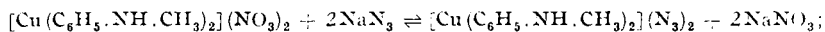
$(C_5H_{12}N)[Cu(N_3)_2Cl]$.	Ber. Cu 23.61, Azid-N 31.23, Cl 13.17, Gesamt-N 36.42.
	Gef. „ 23.20, „ 31.18, „ 12.94, „ 36.00.

⁴⁾ Der Explosionspunkt wurde immer auf diese Art festgestellt.

III) Verbindungen mit dem Anion $\left[\begin{array}{c} \text{N}_3 \\ \text{Cu} \\ \text{N}_3 \end{array} \text{Cu} \begin{array}{c} \text{N}_3 \\ \text{N}_3 \end{array} \right]'$

6) Methylanilin-pentazido-dikuproat: 4.1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ccm heißem Methanol gelöst und 2 g Methylanilin in 30 ccm Methanol hinzugefügt. Es bildet sich die blaue Verbindung $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2](\text{NO}_3)_2^5)$. Es wird dann bis fast zum Sieden erwärmt, eine Lösung von 4.4 g NaN_3 in 10 ccm heißem Wasser zugefügt und die noch heiße, dunkelrotbraune Lösung filtriert. Beim Erkalten entsteht eine dunkle Krystallmasse. Um das Auskrystallisieren von NaNO_3 zu verhindern, wird schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. abgesaugt, nur einmal — um die Zersetzung der Krystalle zu verhindern — mit 20 ccm Methanol, dann mit ebensoviel Äther gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 2 g.

Nach dem Zufügen des Natriumazids zur blauen Lösung erfolgt die Umlagerung in das Kuproat:



Die notwendige freie HN_3 entsteht durch Hydrolyse der Azide in der siedenden Lösung, wie durch starken HN_3 -Geruch bestätigt wird⁶⁾.

In trockenem Zustande feine braune Nadeln mit Seidenglanz. Durch Wasser werden diese sofort schwarz, lösen sich leicht in siedenden Säuren, durch Basen wird Methylanilin frei. Löst sich auch in wenig Methanol, schwärzt sich jedoch bei stärkerem Verdünnen, ebenso wie bei Zusatz von Wasser. Beim Erwärmen auf 80° verliert das Präparat Methylanilinazid und wird ebenfalls schwarz; es besitzt dann denselben Explosionspunkt wie reines $\text{Cu}(\text{N}_3)_2^7)$ (203⁰) und detoniert sehr stark. Dies geschieht auch beim Aufschütten auf eine heiße Eisenplatte.

$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_3]$.	Ber. Cu 28.54,	Azid-N 47.18.
	Gef. „ 28.84, 28.28,	„ 47.50, 47.33.

7) Dimethylanilin-pentazido-dikuproat: Wurde ebenso dargestellt wie das Präparat 6 aus 4.1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 3.1 g Dimethylanilin in je 30 ccm Methanol, 4.4 g NaN_3 in 10 ccm heißem Wasser. Ausb. 2.5 g braune Nadeln (Präp. I).

Statt des Nitrats kann auch Kupferchlorid verwandt werden: 3 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.2 g Dimethylanilin, 4.6 g NaN_3 , Verarbeitung wie oben. Ausb. 2 g (Präp. II).

Die rotbraunen, seidenglänzenden Kryställchen verhalten sich ganz wie die unter 6) beschriebene Verbindung. Explosionspunkt 174° .

$(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_3]$.	Ber. Cu 27.68, Azid-N 45.74.
	Gef. (I) „ 27.08, „ 45.68.
	Gef. (II) „ 27.32, „ 44.72.

⁵⁾ Der blauen Farbe wegen ist es möglich, daß 4 Methylaniline um das central-Cu⁺⁺ lagern; Analysen des Produkts wurden nicht vorgenommen.

⁶⁾ S. auch M. Straumanis u. A. Cirulis, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., im Druck [1943].

⁷⁾ A. Cirulis, Ztschr. Schieß- Sprengstoffwesen 38, 42 [1943]; M. Straumanis u. A. Cirulis, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., im Druck [1943].

8) Äthylanilin-pentazido-dikuproat: Dieses Präparat konnte nicht ganz rein erhalten werden. Darstellung wie unter 6) und 7) bei Anwendung von 3 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 30 ccm Methanol, 3.2 g Äthylanilin (Überschuß vermeiden!) und 4.6 g NaN_3 in 10 ccm heißem Wasser. Feine, braune Kryställchen (in trockenem Zustande) mit Seidenglanz. Ausb. 2.5 g.

In Methanol etwas löslich, unlöslich in Äther. Zersetzt sich sofort in Wasser. Leicht löslich in heißen Säuren, zersetzlich in siedender Natronlauge unter Abscheidung von CuO und Äthylanilin.

Verbrennt in der Flamme knisternd und detoniert beim Schlag. Explosionspunkt mit starkem Knall bei etwa 187—189°.

$(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$. Ber. Cu 27.68, Azid-N 45.74.
Gef. „ 26.96, „ 45.08.

9) Diäthylanilin-pentazido-dikuproat: Aus 3 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Methanol, 3.1 g Diäthylanilin; nach dem Erhitzen bis fast zum Sieden wurden zu der olivgrünen Flüssigkeit 4.6 g NaN_3 in 10 ccm heißem Wasser, gegeben. Beim Erkalten der rotbraunen Lösung — Ausscheidung von 3.7 g feiner brauner, seidenglänzender Nadeln. Seltr leicht durch Wasser zersetzlich. Kleine Mengen (1 mg) verbrennen knisternd in der Flamme, größere Mengen (0.1 g) detonierend. Explosion bei 198—199° unter starkem Knall.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$. Ber. Cu 26.08, „ Azid-N 43.11.
Gef. „ 26.13, 26.50, „ 43.87, 43.50.

10) *vic.-m.*-Xylidin-pentazido-dikuproat: Das *vic.-m.*-Xylidin liefert im Gegensatz zu seinen Isomeren Kuproate, nicht aber Nichtelektrolyte.

Die auf 50° erwärmten Lösungen von 4.1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Methanol und 1.5 g *vic.-m.*-Xylidin in 50 ccm Methanol werden zusammengegossen, wobei sich eine grünblaue Lösung bildet; dann gibt man 3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser zu. Innerhalb 2 Stdn. scheiden sich 2 g rotbraune, seidenglänzende Krystalle ab. Sie sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, werden aber von Wasser augenblicklich zersetzt.

Die Verbindung detoniert in der Flamme und beim Schlag unter starkem Knall und großem Lichteffect. Eine sehr heftige Explosion erfolgt bei 185° bis 186°.

$(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$. Ber. Cu 27.68, Azid-N 45.74.
Gef. „ 27.66, „ 44.89.

11) Pyrrol-pentazido-dikuproat: Zu der bis zum Sieden erhitzten grünbraunen Lösung von 4.1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Methanol und 4.6 g Pyrrol werden 4.4 g NaN_3 in 10 ccm heißem Wasser hinzugefügt. Beim Abkühlen erstarrt die rotbraune Lösung. Ausb. nach Absaugen, Waschen und Trocknen 3 g. Brauner krystalliner Stoff, der nach Pyrrol riecht. Löslich in heißen verd. Säuren; heiße Alkalien zersetzen die Verbindung unter Ausscheidung von CuO und Bildung von Pyrrol. Wird durch Wasser sofort schwarz.

Detoniert sehr stark beim Erhitzen, in der Flamme, beim Reiben und Hämmern. Explosionspkt. 155—162°.

$(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$. Ber. Cu 31.36, Azid-N 51.83.
Gef. „ 30.69, „ 51.27.

12) Chinaldin-pentazido-dikuproat: Aus 4.1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Methanol und 3 g Chinaldin. Zur dunkelgrünen Flüssigkeit wurden

4.4 g NaN_3 in 10 ccm Wasser gegeben. Nach 24 Stdn. Ausscheidung von 4.5 g brauner Krystalle aus der rotbraunen Lösung (I).

Die Verbindung kann auch aus dem Chlorid erhalten werden: 3 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.1 g Chinaldin, 4.4 g NaN_3 . Ausb. 3 g an etwas chlorhaltigem Präparat (II).

Die hellbraunen Krystallnadeln werden durch Wasser sofort zersetzt, knistern in der Flamme, sind gegen Schlag empfindlich und explodieren bei 190—197°.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N})[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$. Ber. Cu 26.41. Azid-N 43.65.
Gef. (I) .. 26.75. (II) 25.72. .. (I) 44.21. (II) 42.42.

13) 8-Methyl-chinolin-pentazido-dikuproat: Aus 3 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Methanol und 3.6 g 8-Methyl-chinolin. Zur braunen Lösung wurden 4.6 g NaN_3 in 10 ccm Wasser von 50° gegeben. Nach 1 Stde. Ausscheidung brauner Krystallnadeln an den Wänden und am Boden des Glases, die nach und nach fast ganz das Gefäß füllt. Ausb. 3.5 g.

Die trocknen Krystalle werden beim Erwärmen auf 70°, infolge Verflüchtigung des 8-Methyl-chinolinazids, dunkel. Sie zersetzen sich bei 219° bis 220° unter sehr starker Explosion und sind auch gegen Schlag empfindlich.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N})[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$. Ber. Cu 26.41. Azid-N 43.65.
Gef. .. 26.96, 26.20. .. 43.60, 43.84.

Außer dieser Verbindung liefert das 8-Methyl-chinolin noch ein anderes Kuproat der Zusammensetzung $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N})[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_8]$. Obgleich nach Ephraim⁸⁾ durch tertiäre Amine auch 2 Säuremoleküle, z. B. im $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{HCl}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$ gebunden werden können, so soll die genannte Verbindung wegen der Schwierigkeit der Formulierung nicht näher beschrieben werden.

Zusammenfassung.

Fast alle 13 neuen Kuproate sind in trockenem Zustande braun oder rotbraun, mit Ausnahme derjenigen mit primären Basen, die vorherrschend grün sind. Die Lösungen sämtlicher Salze sind aber braun. Während die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ oder $-\text{Cl}$, stabil sind, gruppiert sich das Azid $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2](\text{N}_3)_2$ in das Kuproat $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{CH}_3)[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$ um. (6.) Dasselbe geschieht auch im Falle der Verbindungen 7—13.

Isomere Amine liefern nicht immer komplexe Azide derselben Art. So konnten mit den 1.4.5- und 1.3.4-Xylidinen die Nichtelektrolyte $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2)(\text{N}_3)_2]$ dargestellt werden⁹⁾; während sich die komplexe Verbindung mit 1.3.2-Xylidin in das Kuproat $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2)[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$ umlagert.

Im allgemeinen besitzen die Kuproate wegen des höheren Gehalts an Azidstickstoff stärkere explosive Eigenschaften als die übrigen komplexen Kupferazide. Diese Eigenschaften vermindern sich aber meistens mit der Vergrößerung des Molekulargewichts des eingeführten Amins (Abnahme des Prozentgehalts an N_3), wobei sich manche Amine durch besonders starke brisanzhemmende Wirkungen auszeichnen, z. B. die Schlagempfindlichkeit und die Höhe des Explosionspunktes betreffend.

Isomere Verbindungen können sogar sehr verschiedene explosive Eigenschaften besitzen.

⁸⁾ F. Ephraim, B. 47, 1828 [1914].

⁹⁾ A. Cirulis u. M. Straumanis, Journ. prakt. Chem. [2] 162, 307, 315 [1943].