

Färbungen, die in den Systemen Kupfer (II)-Chlorid-Halogenwasserstoff-Wasser-Alkohol (Äther, Aldehyd, Keton, Säure, Ester) auftreten

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1934)

1.

Aus dem Schrifttum ist bekannt, daß *Kupferbromid mit Bromwasserstoff* eine *purpurrote* Doppelverbindung gibt¹, die sich in *Eisessig* und *Propionsäure* mit grüner Farbe löst². Wir machten gelegentlich die Wahrnehmung, daß auch *Äther* und *Azeton* die purpurne Kupferverbindung mit tiefgrüner Farbe aufnehmen, was den Anlaß zu der vorliegenden Studie bot, in deren Verlauf wir das Verhalten einer Anzahl der im Titel genannten Verbindungen gegen Kupferchlorid und Halogenwasserstoffsäuren prüften. Da aus einer Untersuchung DENIGÈS' hervorgeht, daß die Färbung, die der Eisessig annimmt, weitgehend von der *Bromwasserstoffkonzentration* und von der *Versuchstemperatur* abhängt, veränderten wir auch bei unseren Versuchen diese Größen.

2.

Versuchsbedingungen.

Die Versuche wurden in Proberöhren durchgeführt, die wir mit je 10 cm^3 des Lösungsmittels und einem Tropfen einer

¹ CRESTI hat erstmals einen Nachweis für Kupfer empfohlen, der darauf beruht, daß elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer mit einem Gemenge von Bromwasserstoff und Bromdampf eine tiefviolette Färbung gibt (Gazz. chim. 7, 1877, S. 220, zit. nach RÜDISÜLE, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bern 1914, Band III, S. 17). — SABATIER beobachtete später, daß konzentrierte Bromwasserstoffsäure durch Spuren von Kupferbromid purpur gefärbt wird, und stellte die Verbindung $\text{CuBr}_2 \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dar (Bull. soc. chim. [3] 11, 1894, S. 681, Compt. rend. 118, 1894, S. 1262). Vgl. auch WEINLAND und KNÖLL, Z. anorg. Chem. 44, 1905, S. 115 ($\text{CuBr}_2 \cdot \text{HBr} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

² DENIGÈS, Compt. rend. 133, 1926, S. 289.

10%igen wässrigen Kupferchloridlösung (0.05 cm^3 mit einem Gehalt von rund 2 mg Kupfer) beschickten.

Der Zusatz der Bromwasserstoffsäure (Säure der Dichte 1.78 , 66% ig) wurde zwischen einem Tropfen (0.017 cm^3) und 2 cm^3 bemessen.

In einigen Fällen begnügten wir uns mit 1 cm^3 des Lösungsmittels und setzten dann einen entsprechend kleineren Tropfen der Kupferchloridlösung mit Hilfe einer Kapillare zu.

Die kupferchloridhaltigen Lösungsmittel waren mitunter *schwach* grünlich (Alkohole) oder braun (Azeton) gefärbt, was jedoch kaum störte, wogegen eine Trübung und Opaleszenz, die nach dem Schütteln mit der Kupferchloridlösung bei gewissen Alkoholen auftrat, die Beobachtung etwas beeinträchtigte.

Die Färbungen wurden meist bei drei verschiedenen Temperaturstufen beobachtet: a) bei Zimmertemperatur ($22\text{--}24^\circ$), b) bei -15° und c) bei 78° oder bei leichter flüchtigen Flüssigkeiten bei deren Siedepunkt. Als Heizflüssigkeit diente siedender Äthylalkohol.

3.

Versuche mit Bromwasserstoff.

In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 ist das Verhalten der untersuchten Verbindungen (Präparate von Merck oder Schering-Kahlbaum in größter Reinheit) gegen Bromwasserstoff zusammengestellt.

Je eine *grün* und eine *purpur* gefärbte Lösung wurden durch ihre *Absorptionskurven* gekennzeichnet. (Zeiß-Pulfrich-Photometer, Absorptionsgefäße mit Tauchdeckel, Schichthöhe 1 mm.) — Siehe Fig. 1.

Zusammensetzung dieser
Lösungen:

- a) 10 cm^3 Azeton, 6 Tropfen Kupferchloridlösung, 0.1 cm^3 Bromwasserstoffsäure.
— b) 10 cm^3 Isoamylalkohol, 3 Tropfen Kupferchloridlösung, 1 cm^3 Bromwasserstoffsäure.

DENIGES hat festgestellt, daß der grünen Eisessigfärbung ein scharfes *Absorptionsmaximum* bei $636 \text{ m}\mu$ entspricht. In Ermanglung geeigneter Spektralfilter in diesem Gebiete kann mit dem Pulfrich-Photometer die Lage des Maximums der grünen Azeton-

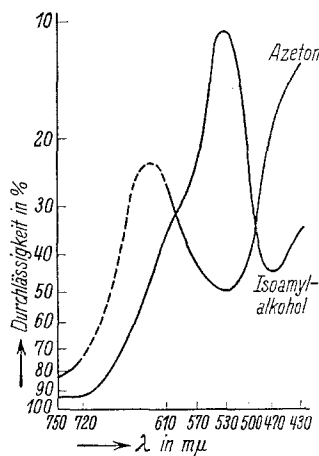


Fig. 1.

Tabelle 1.
Alkohole.

Nr.	Lösungs- mittel	cm ³ HBr	F ä r b u n g			Beständigkeit der Färbung
			- 15°	+ 22°	+ 78°	
1.	Methyl- alkohol	0·5	blaß- gelblich	hellbraun	65°: schmutzig- grünbraun	nach der Ab- kühlung auf Zimmertemp. wieder braun, blasser als bei 22°
		2·0	weinrot, wenig heller als bei 22°	weinrot	65°: weinrot, weniger lebhaft	nach der Ab- kühlung hellweinrot
2	Äthyl- alkohol 99·7%	0·1	—	gelbbraun	—	—
		0·5	himbeerrot	rotbraun	smaragd- grün	nach der Ab- kühlung rot- braun, be- ständig
3	Äthyl- alkohol 95%	0·1	—	hell- gelbbraun	grün	—
		0·5	bräunlich- weinrot	rotbraun, heller als der 99·7%ige A.	schmutzig- grün	nach der Ab- kühlung rot- braun, be- ständig
		5·0	purpur, ein wenig heller als bei 22°	purpur	purpur	beständig
4	Äthyl- alkohol 89%	0·1	—	blaßgelb	—	—
		0·5	—	rotbraun, heller als der 95%ige A.	oliv	—

Nr.	Lösungs- mittel	cm ³ HBr	F ä r b u n g			Beständigkeit der Färbung
			- 15°	+ 22°	+ 78°	
5	<i>n</i> -Propyl- alkohol ³	0·5	himbeerrot, heller als 4	braun, heller als 4	blaßgrün	wird durch Erhitzen entfärbt
		1·0	weinrot, etwas leb- hafter als bei 22°	weinrot	rauchfarben	wird durch Erhitzen all- mählich ent- färbt
6	Iso- propyl- alkohol	0·1	braun (bei 0° noch grün)	tiefgrün	tiefgrün	nach dem Er- hitzen blaß- grün bis farblos
		0·5	braunrot	grün	grün	nach dem Er- hitzen blaß- grün bis farblos
		1·0	purpur	rötlichbraun	grün	nach dem Er- hitzen blaß- grün bis farblos
7	Normaler Butyl- alkohol	0·1	braun	olivgrün	grün	—
		0·5	lebhaft rot	bräunlich weinrot	grünlich	—
		1·0	dunkel- weinrot	dunkel- weinrot	hellweinrot	nach dem Erhitzen blaßrosa
8	Iso- butyl- Alkohol ⁴	0·1	trübbraun	trübolivgrün	trübgrün	rasch entfärbt
		0·5	trübrot	trübrotbraun	farblos	rasch entfärbt
		1·0	trübweinrot	trübweinrot	farblos	rasch entfärbt

³ Der kupferchloridhaltige *n*-Propylalkohol ist schwach getrübt.

⁴ Isobutylalkohol gibt, mit Kupferchloridlösung geschüttelt, eine trübe, opalisierende kolloide Lösung. Aus diesem Grunde sind auch die durch Bromwasserstoff erzeugten Färbungen trübe und mit den Färbungen der anderen Alkohole nicht unmittelbar vergleichbar.

Nr.	Lösungs- mittel	cm ³ HBr	F ä r b u n g			Beständigkeit der Färbung
			- 15°	+ 22°	+ 78°	
9	Sekun- därer Butyl- alkohol	0·1	—	reingrün	grün	nach 15 Min. bei 22° entfärbt
		0·5	—	grünbraun, fast un- durchsichtig	grün	
10	Tertiärer Butyl- alkohol	0·1	—	rein grün	grün	beständig
		0·5	—	grünbraun, fast un- durchsichtig	grün	—
11	Iso- amyl- alkohol	0·1	hellbraun	braun	grün	unbeständig
		0·5	weinrot	weinrot	wird entfärbt	unbeständig
		1·0	purpur	purpur	blaßweinrot	unbeständig
12	Glykoll	0·2	—	blaßbraun	—	—
		1·0	—	braun	—	—
		2·0	—	rotbraun	dunkelrot- braun	—
13	Glyzerin	0·2	—	gelblich	—	—
		1·0	—	blaßbraun	—	—
		2·0	—	rötlichbraun	rotbraun	—
14	Benzyl- alkohol	0·017	—	braun	—	—
		0·2	—	rotbraun	hellbraun	—

Tabelle 2.
Verschiedene Verbindungen.

Nr.	Lösungs- mittel	cm ³ HBr	F ä r b u n g			Beständig- keit
			— 15°	+ 24°	+ 78°	
1	Form- aldehyd, 40% ig	0·5	—	keine Färbung	—	—
2	Azet- aldehyd	0·017	—	10°: tiefgrün	—	rasch entfärbt
3	Azeton	0·017	blaßgrün	smaragd- grün	52°: blaßgrün	verblaßt sehr rasch ⁵
4	Äther	0·017	hellgrün	grün	35°: farblos	rasch entfärbt ⁵
5	Ameisen- säure	0·05	—	hellgelb- braun	—	beständig
		0·1	—	tiefrotbraun	grünoliv	—
6	Eisessig	0·05	—	tiefgrün	—	beständig
		0·1	—	undurch- sichtig	tiefgrün	—
7	Butter- säure	0·5	—	wässerige Schicht pur- pur, Butter- säure farblos	—	—
8	Äthyl- azetat	0·05	—	tiefgrün	—	—
		0·1	—	kaum durch- sichtig, oliv	77°: lebhaft hellgrün	—
9	Amyl- azetat	0·05	—	blaßgrün	—	—
		0·1	—	rötlichbraun	hellgrau- grün	—

⁵ Tiefer gefärbte und haltbarere grüne Lösungen in Azeton und Äther erhält man, wenn man von der wasserfreien CuBr-HBr-Verbindung ausgeht.

lösung nur zwischen 720 und 610 $m\mu$ eingegrenzt werden; der zwischen diesen Punkten unter Zugrundelegung eines Maximums bei 636 $m\mu$ interpolierte Kurvenverlauf ist in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet. Ein *Absorptionsminimum* liegt bei etwa 530 $m\mu$. In demselben Gebiete weist die Absorptionskurve der purpurnen Lösung ein Maximum auf. Die grüne und die purpurne Färbung können als *komplementär* bezeichnet werden.

Nach Verdunstung des Lösungsmittels geben sowohl die grünen als auch die braunen und roten Lösungen salbenartige, purpur gefärbte Rückstände.

Destilliertes Wasser (10 cm^3), mit einem Tropfen der 10%igen Kupferchloridlösung und 0.5 cm^3 Bromwasserstoffsäure versetzt, bleibt farblos. Schon eine recht geringe Verdünnung mit Wasser genügt, um die Färbungen zum Verschwinden zu bringen, was auch der Vergleich des 99.7%igen, 95%igen und 89%igen Alkohols (mit 0.1 cm^3 HBr: gelbbraun, hellgelbbraun und blaßgelb) zeigt.

Die *Beständigkeit der Färbung* ist von Fall zu Fall recht verschieden, und es liegt nahe, dies mit dem Eintreten chemischer Reaktionen, vor allem mit der Bildung von Alkylbromiden, zu erklären; zwischen der Halogenierungsgeschwindigkeit der Alkohole und der Beständigkeit der Färbungen besteht jedoch kein unmittelbarer Zusammenhang: So reagiert nach J. F. NORRIS⁶ Isobutylalkohol mit Bromwasserstoff bei 105° , sekundärer Butylalkohol bei 65° und tertiärer bei 35° , während die Grünfärbung des tertiären Butylalkohols gerade die beständigste ist.

4.

Gesetzmäßigkeiten im Auftreten der grünen und der purpurnen Färbung.

1. In der Reihe der Alkohole sind nur die beiden *sekundären* (Isobutylalkohol und sekundärer Butylalkohol) und der *tertiäre* (Butylalkohol) befähigt, bei Zimmertemperatur grüne Lösungen zu geben.

2. Mit *steigendem Molekulargewicht des Alkohols* ist unter vergleichbaren Bedingungen eine gesetzmäßige Änderung der Färbung *nicht* zu erkennen. So gibt sowohl der Methyl- als der *n*-Propylalkohol eine schwächere Färbung als der Äthylalkohol.

⁶ J. F. NORRIS, Am. Chem. J. 38, S. 627.

3. In der Reihe Äthylalkohol-Äthylenglykoll-Glyzerin, also mit *zunehmender Wertigkeit* des Alkohols wird die Färbung schwächer.

4. *Temperatursteigerung* begünstigt, im Einklang mit der Beobachtung DENIGÈS' die Grünfärbung, Temperaturerniedrigung die Purpurfärbung. Bei -15° sind die Färbungen im allgemeinen *heller* und gleichzeitig *reiner* als bei Zimmertemperatur.

5. Mit *steigender Bromwasserstoffkonzentration* geht die Färbung im allgemeinen von Grün über Braun in *Purpur* über.

5.

Versuche mit Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure.

Versetzt man 10 cm^3 Isopropylalkohol mit einem Tropfen der 10%igen Kupferchloridlösung und 0.5 cm^3 Salzsäure der Dichte 1.19, so erhält man eine klare, goldgelbe Färbung, die sich beim Erhitzen vertieft. Nimmt man statt Alkohol Wasser, so bleibt die Lösung farblos; ersetzt man aber den Alkohol durch konzentrierte Salzsäure, so ergibt sich eine annähernd gleich tiefe Gelbfärbung wie mit dem Isopropylalkohol⁷. Andere Alkohole geben die Gelbfärbung gleichfalls, es zeigt sich jedoch, daß die sekundären und der tertiäre Alkohol eine bevorzugte Stellung einnehmen. Eisessig verhält sich wie der Isopropylalkohol, Azeton färbt sich tief krebbraun⁸.

In der Tabelle 3 sind die *Durchlässigkeitswerte (in Prozenten) für einige der Färbungen* zusammengestellt (Schichtdicke 10 mm).

Man ersieht aus dieser Tabelle folgendes: a) Die einzelnen Lösungen, von der Azetonlösung abgesehen, absorbieren im langwelligen Teil bis etwa $530\text{ m}\mu$ vollkommen gleich und unterscheiden sich nur im Gebiete der kürzeren Wellen durch den mehr oder weniger steilen Anstieg der Absorptionskurven. b) In der Reihenfolge Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol nimmt die Lichtabsorption zu, während die nächsten Glieder (der normale Butylalkohol und der Isoamylalkohol) wieder durchlässiger sind.

⁷ Über die Gelbfärbung von Cuprillösungen durch Salzsäure vgl. DE KONINCK-MEINECKE, Lehrbuch der qualitativen und quantitativen chem. Analyse, Berlin 1904, 2. Bd., S. 12.

⁸ Nach EIDMANN, Dissertation Gießen 1899/33, zit. nach GMELIN-KRAUT, V/1, S. 912, der diese Farbreaktion bereits beobachtete, entsteht beim Einleiten von HCl in die Lösung von CuCl_2 in Azeton vielleicht die Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$.

Tabelle 3.

Lösungsmittel	Filterschwerpunkte in $m\mu$							
	750	720	610	570	530	500	470	430
Methylalkohol	66	66	98	98	98	95	66	29
Äthylalkohol	66	66	98	98	97	75	31	2·7
Isopropylalkohol	66	66	95	98	98	62	19	1·7
Normaler Butylalkohol	66	66	94	98	98	72	27	2·5
Isoamylalkohol	66	66	95	100	100	72	32	2·4
Eisessig	66	66	93	100	100	69	20	1·5
Konzentrierte Salzsäure	66	66	93	100	100	75	24	1·0
Azeton	79	79	99	92	56	1·6	0·1	—

Mit *Flußsäurezusätzen* schließlich geben die kupferchloridhaltigen Alkohole nicht nur keine Färbung, sondern der mehr oder weniger grünliche Ton dieser Lösungen wird durch die Flußsäure zum Verschwinden gebracht.

6.

Zusammenfassung.

1. Nicht nur Eisessig und Propionsäure (DENIGES), sondern auch verschiedene *Alkohole, Ester, Säuren, Äthyläther, Azeton* und *Azetaldehyd* geben unter geeigneten Bedingungen *mit Kupferchlorid und Bromwasserstoffsäure Grünfärbung*. Nach Verdunstung des Lösungsmittels verbleibt ein *purpurfarbener Rückstand*. In einigen Fällen verblässen die Färbungen rasch.

2. Mit *zunehmender Konzentration der Bromwasserstoffsäure* in der Mischung wird der Farbton von Grün über Rotbraun nach Purpur verschoben. *Temperaturerhöhung* begünstigt stets die grüne Färbung. *Verdünnung mit Wasser* hat Entfärbung zur Folge.

3. Die beiden untersuchten *sekundären* und der *tertiäre Alkohol* geben die Grünfärbung im Gegensatz zu allen primären Alkoholen schon bei Zimmertemperatur. — In der *Reihe Äthylalkohol-Äthylenglykoll-Glycerin* nimmt die Tiefe der Färbung ab.

4. *Konzentrierte Salzsäure* färbt die kupferchloridhaltigen Alkohole und Eisessig mehr oder weniger stark goldgelb, Azeton dagegen kreß. — *Flußsäure* entfärbt die schwach grünlichen, kupferchloridhaltigen Alkohole.