

183. A. Byk: Ueber die Absorptionsspectra complexer Kupferverbindungen im Violett und Ultraviolett.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. März 1906.)

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation hat bezüglich der Färbung von Metallsalzlösungen einen sehr einfachen Gesichtspunkt gegeben. Es soll nämlich in vollständig dissociirten Flüssigkeiten die Absorption bei gleicher Concentration des Kations und ungefärbtem Anion unabhängig von der Natur dieses Anions sein. Da aber die vollständige Dissociation doch nur ein idealer Grenzfall ist, und da wir es häufig auch in sehr verdünnten Lösungen mit wenig dissociirten, complexen, metallhaltigen Ionen zu thun haben, so giebt diese Regel durchaus keinen vollkommenen Einblick in die Absorptionsverhältnisse der Metallsalzlösungen. Die Absorption wird in diesen complexen Ionen ausser durch die Natur des Metalles immer auch in hohem Masse durch den Charakter des Complexes mitbestimmt sein. Sind nun die zusammengesetzten Radicale rein anorganischer Natur, wie etwa bei den Sulfaten des dreiwerthigen Chrms, so ist angesichts der mangelhaften Entwicklung der anorganischen Structurlehre vor der Hand die Hoffnung gering, hier gesetzmässige Beziehungen zwischen der Natur des Complexes und der Absorption aufzufinden.

Es giebt aber auch complexe metallhaltige Verbindungen, in denen das Metall mit einem organischen Reste verbunden ist, und hier ist wohl das Problem mit grösserer Aussicht auf Erfolg in Angriff zu nehmen. In organischen Metallverbindungen kann ebenso gut wie in den anorganischen das Metall von dem damit verbundenen Reste elektrolytisch abdissoziiert oder structurell damit verknüpft sein. Nur der zweite Fall kann uns hier interessiren; denn der erste bietet keine besondere Eigenthümlichkeit gegenüber anderen Elektrolyten. Kupferacetat nimmt schliesslich ebenso gut wie Kupferchlorid in verdünnter Lösung die reine Farbe des Kupferions an. Dagegen haben etwa die Salze der complexen Kupferweinsäure wie Fehling'sche Lösung eine charakteristische, von der Färbung des Kupferions verschiedene tiefblaue Nuance.

Ich habe bezüglich der Färbungen derartiger complexer Kupfersalze einige Beobachtungen gemacht, mit deren Ausarbeitung ich noch beschäftigt bin. Untersucht man Kupferverbindungen hydroxylhaltiger organischer Körper, wie Weinsäure, Citronensäure, Mannit, Glycerin etc. in alkalischer Lösung, so zeigen diese fast alle die bekannte tief-

blaue Färbung der Fehling'schen Lösung, die wir also als dem Kupfer in der Bindungsweise $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{Cu}$ eigenthümlich ansprechen können. Eine

Ausnahme machen nur aromatische Verbindungen, wie etwa die der Salicylsäure. Salicylsaures Kupferalkali ist intensiv grün gefärbt. Dabei zeigt sich nun, dass in dieser Lösung die Absorption am rothen Ende des Spectrums sich nicht merklich von der der aliphatischen Verbindungen unterscheidet, dass sich hingegen aus dem Ultraviolett her ein Absorptionsstreifen in das sichtbare Gebiet hineinerstreckt. Dieser würde für sich allein der Lösung eine gelbe Farbe geben. Das Gelb superponiert sich mit dem Blau des Kupfers rein physikalisch subtractiv zu Grün. Nun haben Hartley und Dunstan gezeigt, dass die Salicylsäure, wie überhaupt die aromatischen Verbindungen, Absorptionsstreifen im nahen Ultraviolett besitzen, während bei den aliphatischen diese Absorption erst bei einer weit kürzeren Wellenlänge einsetzt. Man kommt daher auf die Vermuthung, dass das Auftreten des Absorptionsstreifen im sichtbaren Violett bei dem salicylsauren Kupfer wie überhaupt bei aromatischen Kupferverbindungen von Phenolen und Phenolsäuren darin seinen Grund hat, dass der ultraviolette Streifen bei der Substitution von Wasserstoff durch Kupfer zu längeren Wellen vorrückt. Ist das richtig, so muss die gleiche Verschiebung auch bei aliphatischen Verbindungen eintreten, und wenn wir in der Färbung der Kupfersalzlösung nichts davon wahrnehmen, so muss das darin seine Ursache haben, dass trotz der Vergrößerung der Wellenlänge der Streifen immer noch ausserhalb des sichtbaren Gebietes bleibt. Nun zeigt sich in der That, dass wenn man der alkalischen Lösung einer aliphatischen Oxyverbindung wie Weinsäure, deren Absorption erst ungefähr bei $250\mu\mu$ beginnt, Kupfersalz zusetzt, die Absorption mit einem Mal bereits bei $350\mu\mu$ anfängt. Das Gleiche stellt sich auch bei citronensaurem und Mannit-Kupferalkali heraus. Das Kupfer zeigt sich also als ein bathochromes Element, resp. eine bathochrome Gruppe; denn diese ist ihrer Definition nach eine solche, die wenn sie an Stelle von Wasserstoff in das Molekül eintritt, die Absorption nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschiebt. Insbesondere tritt dieses Bathochrom in der Formulierung $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{Cu}$ den

Auxochromen OH und NH_2 zur Seite. Zur Illustration dieser Verhältnisse kann Folgendes dienen: Um aus der farblosen Benzoësäure ein gelbgefärbtes Product zu erhalten, bedarf es neben dem Auxochrom OH noch der Einführung chromophorer Nitrogruppen; denn die Salicylsäure ist farblos im Gegensatz z. B. zu der gelben Dinitrosalicylsäure. Das Auxochrom OH genügt also für sich noch nicht, um aus den schwach chromophoren Doppelbindungen Träger effectiver

Färbungen zu machen. Dagegen erhält man aus der Benzoëssäure durch Einführung des Auxochroms Cuprioxyd sofort einen gelben Farbstoff. Dass dieser gelbe Farbstoff sich in diesem Falle thatsächlich als grün herausstellt, liegt nach dem Vorhergehenden daran, dass das Kupfer neben einer so zu sagen organischen Rolle als Bathochrom noch die anorganische eines gefärbten Metalles spielt. Wir haben hier so eine sehr eigenthümliche Combination organischer und anorganischer farbgebender Principien.

Hydroaromatische Verbindungen wie chinasaures Kupferalkali und eine alkalische, kupferhaltige Lösung des hydroaromatischen Alkohols Quercit geben entsprechend ihrer Stellung zwischen den aromatischen und aliphatischen Verbindungen eine blaugrüne Farbe, die zwischen derjenigen des salicylsauren Kupferalkalis und der aliphatischen Kupferverbindungen steht.

Bei der quantitativen Ausarbeitung diente zur Aufnahme der Absorptionsspectren im Violett und Ultraviolett ein Spektrograph mit Quarzlinsen und Quarzprismen und drehbarer Kassette, welcher gestattete trotz mangelnder chromatischer Correctur das Spectralgebiet von $220\mu\mu$ bis über $400\mu\mu$ scharf einzustellen. Vor dem Spalt *S* (Fig. 1) befand sich

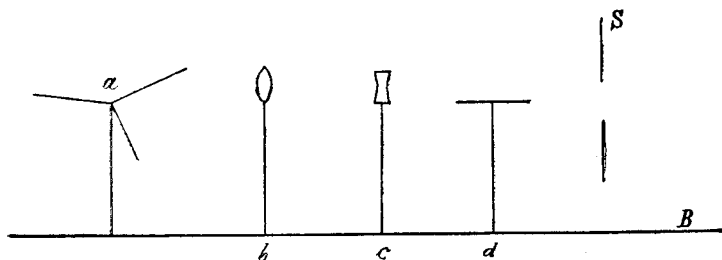


Fig. 1.

in Richtung der Collimatorachse eine mit mehreren Reiteraufsätzen versehene optische Bank *B*. Der erste Reiter (*a*) ist ein Elektrodenhalter, dessen dreium je 120° von einander entfernte Elektrodenpaare abwechselnd in den Secundärkreis eines Inductoriums eingeschaltet werden können. Die jeweils eingeschaltete Funkenstrecke befindet sich dabei in der Richtung der Achse des Collimatorrohrs. Als Elektroden können beliebige Metalle gewählt werden. Das erste Elektrodenpaar diente als Lichtquelle und bestand aus Eisen, das im Ultraviolett ein dichtes Linienspectrum giebt, welches nahezu die Dienste eines continuirlichen Spectrums leisten kann. Die zweite Funkenstrecke enthielt die Eder'sche Legierung (Cadmium, Zink und Blei zu gleichen Theilen), die mit ihrer geringeren Anzahl charakteristischer Linien eine gute Orienti-

ung gab. Das dritte Elektrodenpaar endlich bestand nur aus Blei und diente dazu, die schwachen Blei-Linien des Orientierungsspectrums zu verstärken. Das Licht der Funken wurde anfangs als reelles Bild unmittelbar mit Hülfe einer Biconvexlinse aus Quarz auf dem Spalte entworfen. Doch zeigte sich bald, dass der Spalt auf diese Weise zu ungleichmässig belichtet wurde. Eine viel gleichmässiger Belichtung sowie eine grössere Schärfe der Spectralaufnahmen erzielte man durch Anwendung parallelen Lichtes, wie dies folgende (Fig. IIa und Fig. IIb) bei den Serien von Absorptionsspectren derselben Lösungen zeigen. Die erste Platte ist im parallelen, die zweite im convergenten Licht aufgenommen worden.

Zur Erzeugung parallelen Lichtes liess man das von den Elektroden ausgehende Lichtbüschel durch eine Biconvexlinse (*b*) (Fig. I) sich erst so weit zusammenschnüren, dass sein Durchmesser die Spalthöhe nur um ein geringes übertraf und richtete es mit Hülfe der Biconcavlinse (*c*) parallel. Endlich befand sich auf der optischen Bank noch ein nach oben und nach unten verstellbares Tischchen (*d*), das zur Aufnahme der Absorptionsgefässe diente. Diese selbst waren Leybold'sche Cuvetten, sämtlich von der Schichtdicke 1 cm, aus Glas, deren Vorder- und Rück-Seite je durch eine planparallele Quarzplatte gebildet wurde. Der Spectrograph war so eingerichtet, dass auf jeder Platte etwa 15 Spectren aufgenommen werden konnten, von denen das oberste und unterste im allgemeinen durch das Orientierungsspectrum (die Eder'sche Legierung) gebildet wurde; um die untere Seite der Platte leicht als solche zu markiren, wurden zum Schluss gewöhnlich zwei solcher Orientierungsspectren aufgenommen. Die Absorption der verschiedenen Flüssigkeiten bestimmte man in der Weise, dass man zusah, welche Wellenlängen der Lichtquelle, des Eisenspectrums, gerade noch auf der Platte sichtbar wurden. Die Ausmessung geschah mit Hülfe einer Theilmaschine.

Um unmittelbar den Einfluss der Complexbildung auf die Absorption festzustellen, wurde in der Art verfahren, dass etwa zur Untersuchung des Kupferweinsäurecomplexes Lösungen von Kupfersulfat und Natriumtartrat von bestimmtem, geeignetem stöchiometrischem Verhältniss zunächst hintereinander in zwei getrennte Absorptionsgefässe gleicher Schichtdicke in den Weg des Lichtes gebracht wurden. Dann wurden beide Lösungen vermischt und nun die Absorption der Mischung festgestellt. Dabei war natürlich durch geeignete Verdünnung der respectiven Lösungen dafür zu sorgen, dass das Licht in beiden Fällen die gleichen Mengen derselben Radicale zu passiren hatte. Ausserdem mussten auch die Menge des Lösungsmittels, des Wassers, sowie die Reflexionsverhältnisse beide Male dieselben sein. Ist die Absorption bei dem zweiten Versuche, wie sich in der That heraus-

stellt, wesentlich verstärkt, so ist dann diese Verstärkung auf die neugebildeten Complexe zurückzuführen.

Folgende Lösungen wurden bereitet, deren Concentrationen wesentlich mit Rücksicht darauf gewählt waren, dass die verschiedenen Radicale sich möglichst in aequimolekularen Mengen in Lösung befanden, soweit dies anging, ohne beim Vermischen Fällungen zu erhalten:

a) 12,02 g Weinsäure (1 Grammmolekül) und 19,23 g Natriumhydrat (aus Natrium bereitet) (6 Grammmoleküle) wurden mit destillirtem Wasser zu 100 ccm aufgefüllt.

b) 10 g mehrfach umkrystallisirter Kupfervitriol ($\frac{1}{2}$ Grammmolekül) wurden zu 100 ccm gelöst.

Die Lösungen a) und b) wurden, jede zur Hälfte verdünnt, in zwei verschiedene Absorptionsgefäße gefüllt und die Absorption der hintereinandergestellten Gefäße bestimmt. Die Absorption kommt aus dem fernen Ultraviolett heraus; die Grenze der Durchlässigkeit ist $287,4\mu$. Gleiche Mengen der Lösungen a) und b) wurden vermischt und die Mischung in ein Absorptionsgefäß gefüllt. Beim Passieren dieses Gefäßes durchsetzt das Licht dieselbe Art und Menge gelöster Substanz wie vorher, wenn auch diese in Folge der Complexbildung sich theilweise in anderer molekularer Gruppierung befindet. Um dieselbe Menge des Lösungsmittels wie bei dem ersten Versuche und dieselben Reflexionsverhältnisse zu haben, wurde vor das Gefäß mit der Mischung noch ein zweites mit destillirtem Wasser vorgeschaltet. Grenze der Durchlässigkeit $382,5\mu$. Die Absorption ist also um fast 100μ durch die Complexbildung nach Seite der längeren Wellen hin vorgeschoben worden.

Neue (geladene oder ungeladene) Molekülkategorien können sich bei der Vermischung der Flüssigkeiten durch Wechselwirkung des Kupfers mit dem Rest der Weinsäure oder durch Wechselwirkung des Natriums mit dem Reste der Schwefelsäure gebildet haben. Um zu zeigen, dass die Verstärkung der Absorption durch den ersteren Umstand bedingt ist, war die Absorption einer Natriumsulfatlösung für sich zu untersuchen.

12,90 g ($\frac{1}{2}$ Gramm-Mol.) Glauber-Salz wurden zu 100 ccm gelöst und in einem Absorptionsgefäß mit vorgeschaltetem Wassergefäß die Absorption bestimmt. Die Durchlässigkeitsgrenze liegt unter 226μ und lässt sich mit Hilfe des Eisenspectrums nicht genau feststellen. Von Molekülen, die Natrium und Reste der Schwefelsäure enthalten, rührt also jedenfalls die verstärkte Absorption nicht her und ist daher durch den Kupferweinsäurecomplex bedingt.

Ob die Absorption mit der Grenze $287,4\mu$ wesentlich von der Weinsäure oder dem Kupfer herrührt, ist durch gesonderte Unter-

suchung des Kupfervitriols und des weinsauren Alkalis zu entscheiden. Lösung a), zur Hälfte verdünnt und in ein Absorptionsgefäss gefüllt, ergab bei vorgeschaltetem destillirtem Wasser die Absorptionsgrenze $240.3 \mu\mu$, Lösung b), ihrerseits zur Hälfte verdünnt, mit vorgeschaltetem Wasser $292.2 \mu\mu$. Da sich die Kupferverbindung hier als stärker absorbirend erweist als die Weinsäureverbindung, so ist der Einfluss des Kupfers neben dem des organischen Restes innerhalb des complexen Moleküls sorgfältig zu beachten.

Welchen Umständen ist denn nun die verhältnissmässig starke Absorption der Kupfersulfatlösung zuzuschreiben? Sie kann von dem Kupferion selbst herrühren oder auch von der undissociirten Kupfersulfat-Molekel oder endlich von Verunreinigungen. In letzterem Falle wären natürlich alle Schlüsse, die man aus dieser Absorption ziehen wollte, illusorisch. Aber auch die Kupfersulfat-Molekel ist kein geeigneter Ausgangspunkt, um die Wirkung des Kupfers als solchen bezüglich der Absorption bei der Complexbildung zu studiren. Sie ist im Grunde ja selbst eine complexe Molekel; als Ausgangspunkt eignet sich jedenfalls am besten das Kupferion. Was die Wirkung von Verunreinigungen anbetrifft, so kann man durch qualitativ-analytische Untersuchung sich gegen deren Wirkung nicht sicherstellen, weil der Einfluss auch von minimalen Verunreinigungen auf das Absorptionsspectrum häufig ein ausserordentlich grosser ist. Nun bietet aber die absorptionsspectrographische Untersuchung selbst ein Mittel, die Anwesenheit von Verunreinigungen, soweit sie sich spectrographisch geltend machen (nur insoweit interessiren sie uns), auszuschliessen und dabei gleichzeitig die Verdünnungsgrenze festzustellen, bei welcher merklich nur noch die Wirkung des reinen Kupferions, nicht aber die der Kupfersulfat-Molekel in Betracht kommt. Das kann durch vergleichende Untersuchung der Absorptionsspectren verschiedener Kupfersalze geschehen. Aequimolekulare Lösungen verschiedener Kupfersalze, wie Kupferbromid, Kupferchlorid und Kupfersulfat, haben in concentrirter Lösung eine ganz verschiedene Farbe; das Bromid ist tiefgrün bis braun, das Chlorid grün, das Sulfat blau. Hier ist zweifellos eine Wirkung der indissociirten Molekel vorhanden. Stellt sich aber heraus, dass bei fortschreitender Verdünnung die ultraviolette Absorption der drei Salze sich ein und derselben Grenze nähert, so ist daraus zu schliessen, dass sie nicht von Verunreinigungen herrühren kann; denn bei diesen wäre kein Grund ersichtlich, aus dem die Absorptionsspectren mit zunehmender Verdünnung einander ähnlicher werden sollten. Gleichzeitig lässt sich auch die Concentrationsgrenze feststellen, bei der die Kupferlösungen merklich gleich absorbiren, bei der also nur das Kupferion für die Absorption in Betracht kommt.

20 g $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ werden zu 100 ccm gelöst und die Lösung successive auf die Hälfte verdünnt. Es wird bei jeder einzelnen Verdünnung die Grenze der Absorption bestimmt. Man erhält bei fallenden Concentrationen folgende Grenzen der Durchlässigkeit:

Ausgangskonzentration: $396.0 \mu\mu$; $1/2$ der A.-C.: $344.2 \mu\mu$; $1/4$ der A.-C.: $319.6 \mu\mu$; $1/8$ der A.-C.: $298.8 \mu\mu$; $1/16$ der A.-C.: $282.8 \mu\mu$; $1/32$ der A.-C.: $260.0 \mu\mu$; $1/64$ der A.-C.: $238.3 \mu\mu$.

Aequimolekulare Kupfersulfatlösungen (Ausgangskonzentration 29.29 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Lösung) gaben folgende Werthe:

Ausgangskonzentration: $314.2 \mu\mu$; $1/2$ der A.-C.: $298.6 \mu\mu$; $1/4$ der A.-C.: $292.4 \mu\mu$; $1/8$ der A.-C.: $283.1 \mu\mu$; $1/16$ der A.-C.: $273.7 \mu\mu$; $1/32$ der A.-C.: $256.3 \mu\mu$; $1/64$ der A.-C.: $239.6 \mu\mu$.

Bei einer Reihe entsprechender Kupferbromidlösungen (26.12 g CuBr_2 in 100 ccm Lösung) erhielt man die Durchlässigkeitsgrenzen:

Ausgangskonzentration: Keine merkliche Durchlässigkeit; $1/2$ der A.-C.: $406.5 \mu\mu$; $1/4$ der A.-C.: $374.5 \mu\mu$; $1/8$ der A.-C.: $341.2 \mu\mu$; $1/16$ der A.-C.: $310.1 \mu\mu$. Bei $263.1 \mu\mu$ beginnt ein neuer Durchlässigkeitsbereich, der sich bis $248.1 \mu\mu$ erstreckt; $1/32$ der A.-C.: $242.7 \mu\mu$; $1/64$ der A.-C.: $237.3 \mu\mu$.

Die Differenz der Absorptionsgrenzen für Kupferchlorid- und Kupfersulfat-Lösungen gleicher Molekularconcentration sind: Für die Ausgangskonzentration: $81.8 \mu\mu$; $1/2$ der A.-C.: $45.6 \mu\mu$; $1/4$ der A.-C.: $27.2 \mu\mu$; $1/8$ der A.-C.: $15.4 \mu\mu$; $1/16$ der A.-C.: $9.1 \mu\mu$; $1/32$ der A.-C.: $3.7 \mu\mu$; $1/64$ der A.-C.: $-1.3 \mu\mu$.

Die entsprechenden Differenzen für Kupferbromid und Kupfersulfat lauten: Für $1/2$ der Ausgangskonzentration: $107.9 \mu\mu$; $1/4$ der A.-C.: $82.1 \mu\mu$; $1/8$ der A.-C.: $58.1 \mu\mu$; $1/16$ der A.-C.: $36.4 \mu\mu$, resp. $-25.6 \mu\mu$ (wenn man die zweite Absorptionsgrenze in Betracht zieht); $1/32$ der A.-C.: $-13.6 \mu\mu$; $1/64$ der A.-C.: $-2.3 \mu\mu$.

Man sieht, dass sich die Durchlässigkeitsgrenze mit wachsender Verdünnung in der That einem und demselben Werthe der Wellenlänge für die verschiedenen Kupfersalze nähert. Das beruhigt uns über die Reinheit des Kupfersulfats in dem Sinne, in welchem wir sie überhaupt gebrauchen, und giebt uns zugleich einen Fingerzeig für die Bereitung von Lösungen geeigneter Concentration bei späteren Versuchen. Beim Kupferbromid zeigt sich bei gewissen Concentrationen nicht nur eine einseitige Absorption, sondern ein nach beiden Seiten begrenzter Absorptionsstreifen im Ultraviolett. Diese Beobachtungen haben insofern ein selbstständiges Interesse, als sich hier ein aus der unabhängigen Absorption der Ionen gezogener Schluss für das ultraviolette Spectralgebiet bestätigt.