

106. Harry Medforth Dawson:

Über Kupferkomplexbildung in wässriger Ammoniaklösung.

(Eingegangen am 8. Februar 1909.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichten Hantzsch und Robertson¹⁾ eine von ihnen ausgeführte Untersuchung über die Natur der ammoniakalischen Kupferlösungen; sie bedienten sich hierbei einer optischen Methode, und zwar ermittelten sie mit Hilfe eines König-Grünbaum-Martensschen Spektralphotometers die »Molekularextinktion« für gewisse Quecksilberlinien. Aus der Tatsache, daß die Werte dieser Molekularextinktion für die grüne und die gelbe Quecksilberlinie in allen Lösungen, die einen genügenden Überschuß von Ammoniak enthalten, konstant sind, ziehen sie den Schluß, daß in Lösungen dieser Art sämtliches Kupfer in Form des Kupfer-Ammoniak-Komplexes $Cu(4NH_3)$ anzunehmen sei. Andererseits beobachteten sie bei Lösungen, die relativ kleinere Mengen Ammoniak enthielten, geringere Werte für die Molekularextinktion und führten diese Tatsache auf eine partielle Umwandlung des tiefblauen Komplexes $Cu(4NH_3)$ in heller gefärbte, ebenfalls Kupfer, doch nur kleinere Beträge Ammoniak enthaltende Gruppen zurück.

Obgleich es möglich war, mit Hilfe dieser optischen Methode ammoniakalische Kupfersalzlösungen zu untersuchen, die weit größere Quantitäten Ammoniak enthielten, so scheinen die experimentellen Ergebnisse von Hantzsch und Robertson, — wenigstens insoweit, als die Komplexbildung von der Konzentration und den relativen Mengen abhängt, in welchen Ammoniak und Kupfersalz vorhanden sind — in allgemeiner Übereinstimmung mit Resultaten zu stehen, die ich selbst²⁾ bereits vor acht Jahren erhalten habe. Bei der betreffenden Untersuchung ermittelte ich das freie Ammoniak in den ammoniakalischen Flüssigkeiten in der Weise, daß ich den Verteilungskoeffizienten des Ammoniaks zwischen den betreffenden wässrigen Lösungen und Chloroform bestimmte.

Da nun aber von Hantzsch und Robertson behauptet wird, daß die »Verteilungsmethode« in Bezug auf Einfachheit und Sicherheit dem optischen Verfahren weit nachsteht, und da ferner von ihnen die Richtigkeit meiner aus jenen Versuchsdaten berechneten Zahlen bezweifelt worden ist, so sollen im Folgenden die großen Vorteile der Verteilungsmethode besprochen und auch einige die Konstitution dieser Lösungen betreffende Versuche beschrieben werden.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4328 [1908].²⁾ Journ. Chem. Soc. **77**, 1239 [1900]; vergl. a. ebenda **89**, 1666 [1906].

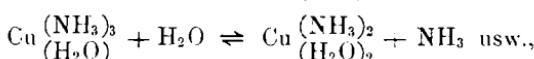
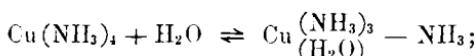
Wie an erster Stelle hervorgehoben sei, läßt sich ohne Schwierigkeit erkennen, daß die optische Methode als Mittel zur quantitativen Bestimmung der Veränderungen im Gehalt ammoniakalischer Kupfersalzlösungen an gebundenem Ammoniak nur von geringem Nutzen sein kann. Denn tatsächlich besteht die einzige Schlußfolgerung, die aus den optischen Daten zu ziehen ist, darin, daß sobald die Molekularextinktion einen bestimmten Wert erreicht hat, sämtliches, in der betreffenden Lösung vorhandene Kupfer in Form des Cupri-Tetraammoniak-Komplexes angenommen werden muß. Die quantitative Bedeutung der kleineren Werte für die Molekularextinktion tritt dagegen nicht klar hervor, und Hantzsch und Robertson haben auch keinen Versuch gemacht, diejenigen unter ihren Zahlen, welche beträchtlich von dem konstanten Grenzwert abweichen, in quantitativer Hinsicht irgendwie zu interpretieren. Während z. B. für $\lambda = 546$ der Grenzwert der Molekularextinktion 36.8 ist, ergab sich für eine 0.01-n. Lösung von der Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 + 10\text{NH}_3$ nur 26.2; ganz augenscheinlich unterscheiden sich diese beiden Zahlen so wesentlich von einander, daß der Verdacht auf eine erhebliche Dissoziation des Komplexes $\text{Cu}(4\text{NH}_3)$ gelenkt wird.

Der Umfang dieser Dissoziation läßt sich nun, wie ich schon gezeigt habe, mit beachtenswerter Genauigkeit aus den Verteilungskoeffizienten berechnen. Die einzige Unsicherheit, die den aus dem Verteilungskoeffizienten berechneten Zahlen anhaftet, besteht in der hierbei erforderlichen Schätzung des Einflusses, den die aussalzende Wirkung des Kupfer-Ammoniak-Komplexes auf die Verteilung des Ammoniaks zwischen der wäßrigen Lösung und dem nichtwäßrigen Solvens ausübt. Wenn die untersuchten Lösungen jedoch verbältunsmäßig verdünnt sind und die relative Menge des vorhandenen Ammoniaks nicht allzu groß ist, so läßt sich leicht zeigen, daß man den Betrag des gebundenen Ammoniaks trotzdem recht genau ableiten kann, wenn auch die Größe dieser aussalzenden Wirkung gar nicht bekannt ist. Dagegen ist, sobald es sich um Lösungen mit beträchtlichem Überschuß an freiem Ammoniak handelt, die Kenntnis der aussalzenden Wirkung von wesentlicher Bedeutung. Bei der Untersuchung solcher ammoniakreichen Flüssigkeiten verdient die optische Methode den Vorzug vor der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten; wenn aber dieser Grenzfall ausgeschlossen bleiben darf, so kann es kaum zweifelhaft sein, daß die Verteilungsmethode das einfachere und gleichzeitig verlässlichere Verfahren darstellt.

Auf Seite 4331 behaupten Hantzsch und Robertson, »durch die optische Methode einen Widerspruch zwischen zwei früheren An-

gaben beseitigt zu haben. Nach Locke und Forssall¹⁾ soll der Kupfer-Ammoniak-Komplex auch bei erheblichen Verdünnungen ohne entsprechendes Wachstum des Ammoniak-Überschusses konstant bleiben; nach Dawson soll derselbe Komplex selbst bei großem Ammoniak-Überschuß nie vollständig gebildet werden. Tatsächlich liegt die Wahrheit nach den optischen Versuchen in der Mitte. Beweise zur Unterstützung dieser Behauptung bringen sie jedoch nicht bei. Daß sich die Schlußfolgerungen von Locke und Forssall nicht aufrecht erhalten lassen, habe ich l. c. schon nachgewiesen; an dieser Stelle habe ich deshalb nur noch zu zeigen, daß die Beständigkeit des Cupri-Ammoniak-Komplexes auch nicht annähernd so groß ist, wie Hantzsch und Robertson glauben. Der Einfachheit halber soll als Spezialfall eine Lösung betrachtet werden, die sich durch Aufnehmen von Cupri-tetrammin-sulfat in Wasser herstellen läßt. Eine auf diese Weise bereitete 0.102-molare Lösung wurde nach meiner Methode untersucht. Für das Verhältnis Gebundenes Ammoniak : Kupfer wurde der Wert 3.45 gefunden, wobei die aussalzende Wirkung des Kupfer-Ammoniak-Komplexes außer Betracht blieb. Unter der Annahme, daß der in der Flüssigkeit vorhandene Elektrolyt den Verteilungskoeffizienten $H_2O/CHCl_3$ bis zu dem Betrage von 10 Einheiten pro Molekül gelöstes Salz herabsetzt — diese Annahme darf auf Grund des bereits reichlich vorliegenden experimentellen Materials als für die aussalzende Wirkung reichlich bemessen gelten — ergibt sich der berechnete Wert für den in Rede stehenden Koeffizienten zu 3.47, statt zu 3.45. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen ist demnach so gering, daß er praktisch vernachlässigt werden darf.

Unter Berücksichtigung dieses Wertes für das molekulare Verhältnis Gebundenes Ammoniak : Kupfer muß nun eine erhebliche Menge des Metalls in der Lösung in einer anderen Form denn als Komponente des Cupri-Tetrammoniak-Komplexes vorhanden sein. Wenn wir mit Hantzsch annehmen, daß die Dissoziation des Komplexes $Cu(NH_3)_4$ sich im Sinne der folgenden Gleichungen vollzieht:



und wenn die der zweiten und den folgenden Zwischenstufen entsprechende Dissoziation als so klein betrachtet werden darf, daß sie zu vernachlässigen ist, dann würde aus dem obigen Wert für das Verhältnis Gebundenes $NH_3 : Cu$ folgen, daß nur 50 % des gesamten

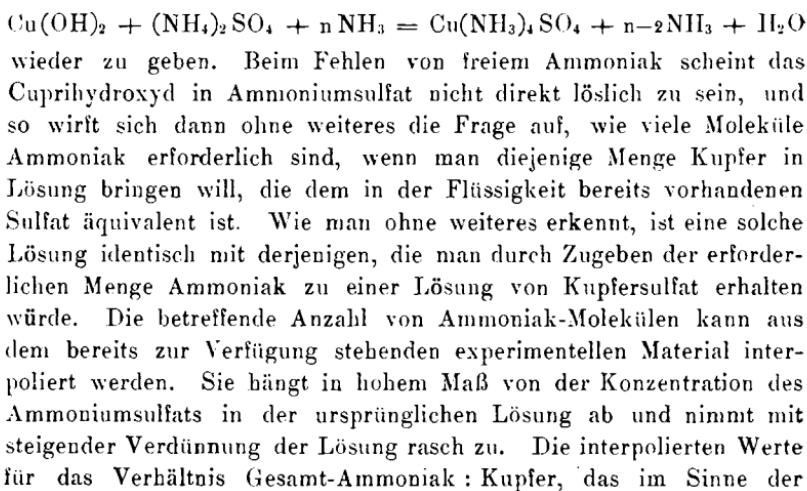
¹⁾ Amer. chem. Journ. 31, 268 [1904].

Kupfers in Form des Tetrammoniak-Komplexes vorhanden sind. Andererseits muß, je größer die Dissoziation in den einzelnen, auf einander folgenden Etappen ist, auch die Menge des in Form des Tetrammoniak-Komplexes vorhandenen Metalls größer werden; sie kann jedoch im Maximum nur den Wert $\frac{3.45 \times 100}{4} = 86\%$ erreichen.

Nach Hantzsch und Robertson »liegen die obigen Gleichgewichte so nahe auf der Seite des Kupfertetrammins, daß letzteres selbst bei großer Verdünnung, also großem Überschuß an Wasser, schon durch geringen Ammoniak-Überschuß praktisch vollständig vor Zersetzung geschützt wird.« Obgleich dieser Satz vielleicht nicht vollkommen mit den gefundenen optischen Daten im Einklang steht, so läßt er doch klar erkennen, daß Hantzsch und Robertson den Cupri-Ammoniak-Komplex für weit stabiler halten, als er in Wirklichkeit ist.

Weiteres experimentelles Material, welches die Verlässlichkeit der aus den Verteilungskoeffizienten berechneten Dissoziationswerte von neuem darstellt, ist durch eingehendes Studium der Löslichkeit von Cuprihydroxyd in ammoniakhaltigen Ammoniumsulfat-Lösungen gewonnen worden¹⁾.

Für den vorliegenden Zweck mag es genügen, den Lösungsvorgang durch die Gleichung:



¹⁾ Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchung ist an die Redaktion des Journal of the Chemical Society eingesandt worden.

obigen Gleichung = $n + 2$ ist, sind für eine Reihe verschiedener Konzentrationen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Cu(=SO ₄)-Konzentration :	$n + 2$:
0.01	35
0.025	18
0.05	11
0.10	7
0.20	5.2.

Aus diesen Werten für $n + 2$ folgt, daß selbst bei ziemlich konzentrierten Lösungen beträchtlich mehr Ammoniak erforderlich ist, um einen dem vorhandenen Sulfat entsprechenden Betrag an Kupfer in Lösung zu bringen, als wie sich erwarten ließe, wenn der entstehende Kupfer-Tetrammoniak-Komplex nur sehr wenig dissoziiert wäre. Aus diesem Grunde kann der Komplex Cu(NH₃)₄ nicht in dem Maß beständig sein, wie dies Hantzsch und Robertson voraussetzen.

Aus den Werten für $n + 2$ geht ferner deutlich hervor, daß einige nach der optischen und auch einige nach der Verteilungsmethode untersuchte Lösungen bezüglich des Cuprihydroxyds übersättigt waren. Die betreffenden Lösungen, die durch Zufügen von Ammoniak zu Kupfersulfat gewonnen worden waren, sind zwar scheinbar optisch klar, trotzdem aber ist ihr Ammoniak-Gehalt, verglichen mit dem in der Lösung vorhandenen Kupfer, kleiner als den Zahlen in der obigen Tabelle entsprechen würde. Man sollte dementsprechend erwarten, daß sich die Kupfer-Konzentration derartiger Lösungen verringern müßte, sobald man Kupferhydroxyd mit ihnen in Berührung bringt.

Beufs Prüfung, ob dies in Wirklichkeit der Fall ist, wurden einige Versuche mit einer Lösung von der Zusammensetzung 0.1-molar (CuSO₄ + 4.5 NH₃) durchgeführt, die durch Zufügen von Ammoniak zu einer konzentrierten Kupfersulfat-Lösung und darauf folgendes vorsichtiges Verdünnen hergestellt worden war. Durch Bestimmung der Ammoniak-Verteilung zwischen dieser Lösung und Chloroform bei 18° ergab sich das molare Verhältnis Gebundenes Ammoniak : Kupfer zu 3.50, wenn man die aussalzende Wirkung des in Lösung vorhandenen Elektrolyten vernachlässigte, und zu 3.53, wenn man die molare Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten mit 10 Einheiten in Rechnung setzte. Wie bei der weiter oben besprochenen Lösung läßt sich mit hin auch hier die aussalzende Wirkung fast ganz vernachlässigen.

100 ccm derselben Lösung wurden mit ungefähr 0.5 g Cuprihydroxyd geschüttelt, das nach der von Böttger¹⁾ angegebenen Methode hergestellt worden war. Die nach Verlauf von 3 Tagen ausgeführte

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 53, 49 [1858].

Analyse dieser Lösung zeigte, daß an Stelle von 0.1 nur 0.0830 Gramm-Atome Kupfer im Liter vorhanden waren, und auch nach 7 Tagen war die Konzentration noch nahezu die gleiche geblieben, nämlich 0.0825. Dieser Versuch beweist, daß eine optisch klare Lösung von der Zusammensetzung 0.1-molar ($\text{CuSO}_4 + 4.5 \text{NH}_3$) ungefähr 17 % des ursprünglich darin vorhandenen Kupfers ausscheidet, wenn sie mit Kupferhydroxyd in Berührung gebracht wird.

Es kann kaum irgendwelchem Zweifel unterliegen, daß das sich ausscheidende Kupfer in der ursprünglichen Lösung in anderer Form vorhanden war, als das in der Flüssigkeit gelöst bleibende Metall; wahrscheinlich dürfte das zur Abscheidung gelangte Kupfer als kolloidales Cuprihydroxyd gelöst gewesen sein.

Falls $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ der einzige Cupri-Ammoniak-Komplex in der ammoniakalischen Lösung wäre, dann würde aus dem Wert 3.50 für das molare Verhältnis Gebundenes Ammoniak : Kupfer folgen, daß 87.5 % des gesamten Kupfers als $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ und die an 100 fehlenden 12.5 % vermutungsweise als kolloidales Cuprihydroxyd vorhanden sind.

Obgleich die quantitativen Resultate der beiden gänzlich von einander verschiedenen Versuche nicht mit einander identisch sind, so stimmen sie doch beide in dem Hinweis darauf überein, daß der Cupri-Tetrammoniak-Komplex in erheblichem Umfange dissoziiert ist. Der Löslichkeits-Versuch deutet darauf hin, daß die bei den Verteilungs-Versuchen erhaltenen Werte für die Dissoziation eventuell ein wenig zu niedrig sind. Durch spätere Versuche soll diese kleine Differenz aufgeklärt werden; aber schon die bis jetzt vorliegenden experimentellen Ergebnisse sind vollständig ausreichend für den Nachweis, daß die von Hantzschi und Robertson aus ihren optischen Messungen abgeleiteten Schlußfolgerungen nicht angenommen werden können. Dagegen ist keine einzige Tatsache vorgebracht worden, die beweisen könnte, daß die Ergebnisse meiner Verteilungsversuche unzuverlässig sind.

Zum Schluß seien noch einige Beobachtungen angeführt, die sich auf die Natur der in den ammoniakalischen Cuprihydroxyd-Lösungen vorhandenen Base beziehen. Aus den Verteilungsversuchen mit Lösungen dieser Art war von mir der Schluß gezogen worden, daß die Cupriammoniak-Base der Formel $\text{Cu}(2\text{NH}_3)(\text{OH})_2$ entsprechen dürfte. Die zu diesen Versuchen benutzten Lösungen wurden durch Schütteln von Kupferhydroxyd mit Ammoniak hergestellt, worauf man einen Strom kohlendioxydfreier Luft durch die Flüssigkeit leitete, um den Ammoniak-Überschuß aus der Lösung zu entfernen.

Nach einem Stehen wurde der ausgeschiedene Niederschlag durch Abfiltrieren entfernt und das Filtrat dann zu den Verteilungs-

versuchen benutzt. Auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen, die in der Zwischenzeit ausgeführt worden sind, kann es jetzt jedoch nicht mehr zweifelhaft sein, daß die betreffenden Lösungen übersättigt waren; aus diesem Grunde lassen sich die erhaltenen Resultate auch nicht zu Schlußfolgerungen verwerten. Von diesem Sachverhalt habe ich Hrn. Robertson in Beantwortung einer an mich vor mehreren Monaten gerichteten Auffrage bereits Mitteilung gemacht; gleichzeitig fügte ich die Bemerkung hinzu, daß mich spätere Versuche zu der Ansicht geführt hätten, ammoniakalische Cuprihydroxydlösungen enthielten den gleichen Cupri-Ammoniak-Komplex wie die ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen. Die hierbei für mich maßgebend gewesenen Beobachtungen sind inzwischen teilweise in einer bereits weiter oben erwähnten Publikation veröffentlicht worden und sollen vollständig in dem in Vorbereitung begriffenen Arrhenius-Jubelband bekannt gegeben werden; es mag deshalb an dieser Stelle ein Hinweis auf die in Rede stehenden Publikationen genügen. Mit Rücksicht auf die relativ großen Mengen Ammoniak, die in ammoniakalischen Cuprihydroxyd-Lösungen vorhanden sind, gebe ich gerne zu, daß für die Untersuchung von Lösungen dieser Art die optische Methode von Hantzsch und Robertson besonders geeignet erscheint.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leeds.

107. N. Waliaschko: Bemerkung zu der Abhandlung von J. Herzig und Br. Hofmann über vollkommen methylierte Flavonol-Derivate¹⁾.

(Eingegangen am 8. Februar 1909.)

In der oben angeführten Abhandlung erwähnen Herzig und Hofmann meine Untersuchung des Pentamethyl-quercetins in folgender Weise: »Gelegentlich der Untersuchung des Rutinquercetins hat Wallaschko²⁾ auf einem Umweg ein Pentamethylquercetin erhalten, ohne die Zersetzung zu studieren«. Weiter beschreiben die Verfasser ihr eigenes Darstellungverfahren des Pentamethylquercetins, das in der Bearbeitung des Quercetins mit einem großen Überschuß von Alkali und Dimethylsulfat (12–16 Mol.) besteht. Fällt hierbei ein gelber Niederschlag aus, so muß diese Bearbeitung wiederholt werden.

Die Ausscheidung des methylierten Quercetins geht langsam vor sich und kann einige Tage in Anspruch nehmen. Die Ausbeute ist

¹⁾ Diese Berichte **42**, 155 [1909]. ²⁾ Arch. d. Pharm. **242**, 242 [1904].