

368. Wilhelm Traube: Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxyd-Lösungen und der Kupferoxyd-Ammin-Cellulose-Lösungen.

[Aus d. Chemischen Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. November 1921.)

Als alkalische Kupferoxyd-Lösungen werden im allgemeinen Flüssigkeiten bezeichnet, die aus wäßrigen Lösungen von Polyhydroxylverbindungen beim Zusammenbringen mit Kupferoxyd bzw. -Hydroxyd und gleichzeitig Alkalien entstehen.

Über die sowohl Kupfer als Alkali enthaltenden Verbindungen, die sich in solchen Lösungen bilden, liegen Untersuchungen verschiedener Autoren vor, von denen hier diejenigen von Bullnheimer angeführt seien.

Bullnheimer und Seitz¹⁾ erhielten aus der Fehlingschen Lösung Salze von der Zusammensetzung $C_4H_2Na_2CuO_6 + H_2O$ und $C_4H_2Na_2CuO_6 + C_4H_2Na_4O_6 + 13H_2O$, und Bullnheimer²⁾ selbst gelang es, aus der dunkelblauen Auflösung von Kupferhydroxyd in einer Natriumhydroxyd enthaltenden Glycerin-Lösung mit Hilfe von Alkohol schön krystallisierende Verbindungen von der Zusammensetzung $C_3H_5O_3CuNa + H_2O$ und $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_6O + 9H_2O$ abzuscheiden.

Aus der Tatsache, daß sich diese beiden letztgenannten Verbindungen unter Umständen aus einer mit Kupferhydroxyd gesättigten, natron-alkalischen Glycerin-Lösung isolieren lassen, folgt nun keineswegs, daß in einer solchen mit Hilfe der hinreichenden Menge Alkali hergestellten Lösung das Verhältnis von Glycerin zu Kupferoxyd immer wie 1:1 sein muß.

Um festzustellen, wieviel Kupferhydrat von alkalischer Glycerin-Lösung aufgenommen wird, wenn in derselben die molekulare Konzentration des Alkalis gegenüber derjenigen des Glycerins fortlaufend gesteigert wird, wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt: Es wurde ein Mol.-Gew. Glycerin in wäßriger Lösung mit je 1, 2 und 3 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd gemischt, indem die Konzentration der Lösungen so gewählt war, daß sie in bezug auf das zugesetzte Alkali immer doppelt normal waren. Diese Lösungen wurden mit Kupferhydroxyd gesättigt und dann ihr Kupfergehalt bestimmt.

Die Arbeitsweise, die im Prinzip bei den in dieser Abhandlung geschilderten Versuchen fast stets die gleiche war, sei, um Wiederholungen zu vermeiden, einmal hier ausführlicher beschrieben und

¹⁾ B. 32, 2347 [1899].

²⁾ B. 31, 1453 [1898].

zwar für den ersten der in die nachstehende Tabelle aufgenommenen Versuche.

9.2 g reines Glycerin wurden mit 25 cem vierfach-normaler Kalilauge vermischt und die Lösung mit Wasser auf 50 cem aufgefüllt. Sie wurde dann 30 Min. mit reinem überschüssigem Kupferhydroxyd geschüttelt und filtriert. Aus 5 cem der ablaufenden Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern das Kupfer als CuS gefällt und dieses in CuO übergeführt, das zur Wägung gebracht wurde¹⁾. Es wurden 0.4426 g CuO erhalten, woraus sich berechnet, daß von der gesamten Flüssigkeit 3.5350 g Cu gelöst worden waren. Der Berechnungsweise liegt ein kleiner, für die vorliegende Untersuchung aber bedeutungsloser, prinzipieller Fehler zugrunde insofern, als die Volumveränderung nicht in Betracht gezogen ist, die beim Lösen des Kupferhydroxyds in der alkalischen Glycerin-Lösung eintritt. Der eben beschriebene Versuch wurde dann mit den Abänderungen wiederholt, daß die gleiche Menge Alkalilösung mit 4.6 g und dann mit 3.1 g Glycerin versetzt und diese so erhaltenen Mischungen wieder auf 50 cem aufgefüllt und dann mit Kupferhydroxyd gesättigt wurden.

Versuch	Mol.-Gew. Glycerin	Mol.-Gew. KOH	Normalität in bezug auf KOH	Verhältnis von Glycerin zu gelöstem $\text{Cu}(\text{OH})_2$
1	1	1	2-n.	1 : 0.557
2	1	2	2-n.	1 : 0.684
3	1	3	2-n.	1 : 0.771

Die Menge des in Lösung gehenden Kupfers nimmt bei der hier gewählten Versuchsanordnung mit steigendem Alkaligehalt also innerhalb gewisser Grenzen zu.

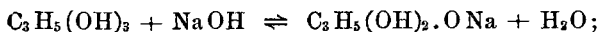
Aber nicht nur die Menge des zugesetzten Alkalis beeinflußt die Auflösung des Kupferhydroxyds; diese hängt auch ab von dem Verdünnungsgrad der zugefügten Alkalilösung:

Es wurden 4.6 g Glycerin mit 50 cem Normal-Natronlauge versetzt und die Lösung auf 60 cem aufgefüllt. Beim Schütteln von 30 cem der Lösung mit überschüssigem Kupferhydroxyd gingen soviel von diesem in Lösung, als 0.665 g Kupfer entsprachen. Das Verhältnis von Glycerin zu Kupferoxyd entsprach also dem von 1 zu 0.418 Mol.-Gew.. Die restlichen 30 cem der obigen Lösung wurden zunächst mit Wasser auf 60 cem aufgefüllt und diese Lösung dann ebenfalls bis zur Sättigung mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt. Es gingen hier nur soviel von diesem in Lösung, als 0.459 g Kupfer entsprachen. Glycerin: CuO = 1 : 0.289.

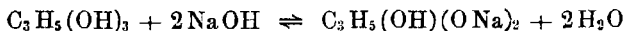
Über die in wäßriger Lösung zwischen Glycerin, Alkali und Kupferhydroxyd sich abspielenden Vorgänge kann man sich nicht wohl eine andere als die folgende Vorstellung machen: Kupfer-

¹⁾ In vielen Fällen wurde das Kupfer auch elektrolytisch bestimmt.

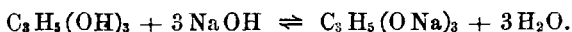
hydroxyd allein löst sich, wie nochmals festgestellt wurde, nicht in Glycerin und auch nicht in so verdünnten Alkalilösungen, wie sie hier in Betracht kommen. Die Einwirkung des Alkalis auf das Glycerin, den mehrwertigen Alkohol, besteht nun zweifellos in einer partiellen Alkoholat- bzw. Glycerat-Bildung, entsprechend der Gleichung:



eventuell auch:



oder:



Je verdünnter die Lösung ist, um so weniger Glycerat bzw. Alkoholat wird sich unter sonst gleichen Bedingungen hiernach bilden können.

Erst das entstehende Alkali-glycerat ist nun imstande, mit Kupferhydroxyd zu reagieren, indem dann ein Alkali-kupfer-glycerat sich bildet. Es sind mehrere solcher Verbindungen möglich. Neben der von Bullnheimer isolierten Verbindung auch Verbindungen wie $[(\text{C}_3\text{H}_5\{\text{OH}\}.\text{O}_2)_2\text{Cu}]\text{Na}_2$ und ähnliche. Wahrscheinlich werden in der Lösung mehrere solcher Verbindungen neben einander existieren¹⁾.

Diese Auffassung erklärt ohne weiteres, daß zunehmende Alkali-Konzentration auf die Auflösung des Kupferhydrates bis zu einem gewissen Grade steigend einwirken muß infolge der dann zunehmenden, dem Massenwirkungsgesetz folgenden, primären Alkalialkoholat-Bildung.

Ganz ähnlich wie beim Glycerin liegen die Verhältnisse bei anderen mehrwertigen Alkoholen und überhaupt Polyhydroxylverbindungen. Glykol, welches für sich in wäßriger Lösung Kupferhydroxyd nicht löst, nimmt etwas davon auf, sobald der Lösung ein Alkali zugefügt wird.

1.240 g Glykol wurden mit 5.20 ccm 3.85-n. Kalilauge versetzt, die Lösung auf 10 ccm aufgefüllt und dieselbe darauf mit Kupferhydroxyd gesättigt. 5 ccm der Lösung enthielten dann 0.0586 g Cu, die ganze Flüssigkeit

¹⁾ Das Kupfer ist in den Alkali-kupfer-glyceraten und den analogen Verbindungen ziemlich stark komplex gebunden, indem es durch Alkali eben nicht als Hydroxyd gefällt wird. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt Kupfersulfid aus. Das Alkali-kupfer-glycerat und die analogen Verbindungen sind ferner dadurch bemerkenswert, daß sie bekanntlich der Autoxydation fähig sind. Über die dabei zu beobachtenden Erscheinungen habe ich früher in mehreren Abhandlungen berichtet; vgl. B. 43, 763 [1910] und B. 44, 3141 [1911].

also 0.1172 g Cu. Das Verhältnis von Glykol zu Cu war in der in bezug auf Alkali doppelt-normalen Lösung gleich 1:0.092.

Die unter Verwendung von Mannit und von Rohrzucker erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Mannit, der in Wasser bekanntlich ziemlich schwer löslich ist, wird von Alkalilaugen spielend aufgenommen, indem sich offenbar ein in Wasser leicht lösliches Alkalialkoholat bildet. Die Löslichkeit des Mannits in Alkalien ist auf andere Weise kaum zu erklären, was wiederum als Stütze für die oben entwickelte Ansicht dienen kann, daß wäßrige Alkalien auch auf die anderen hier in Betracht kommenden Hydroxylverbindungen unter partieller Alkoholatbildung einwirken.

Versuch	Mol.-Gew. Mannit	Mol.-Gew. KOH	Normalität der Lösung in bezug auf KOH	auf 1 Mol.-Gew. Mannit gelöstes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Mol.-Gew.
1	1	1	2-n.	0.272
2	1	2	2-n.	1.185
3	1	3	2-n.	1.450
4	1	4	2-n.	1.676
5	1	5	2-n.	1.823
6	1	6	2-n.	1.829

Versuch	Mol.-Gew. Rohrzucker	Mol.-Gew. KOH	Normalität der Lösung in bezug auf KOH	auf 1 Mol.-Gew. Rohrzucker gelöstes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Mol.-Gew.
1	1	1.42	2-n.	0.093
2	1	4.00	2-n.	0.331
3	1	5.68	2-n.	0.348
4	1	11.34	2-n.	0.343

Auch durch Versuche, die unter Verwendung von Mannit und von Rohrzucker angestellt wurden, konnte die bei den obigen Versuchen mit Glycerin sich ergebende Tatsache bestätigt werden, daß alkalische Lösungen jener Verbindungen um so weniger Kupferhydroxyd auflösen, je mehr man sie mit Wasser verdünnt, entsprechend der dann in geringerem Maß erfolgenden primären Alkalialkoholat-Bildung.

In der oben schon angeführten Arbeit von Bullnheimer und Seitz über die Kupfer-alkali-tartrate ist auch die Darstellung eines Salzes der Weinsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_2\text{CuO}_6[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4]$ beschrieben. Vergleicht man dieses von Bullnheimer und Seitz als Kupferoxyd-Cupri-tetrammonium-tartrat bezeichnete Salz

in seiner Zusammensetzung mit dem Kupfer-natrium-tartrat $C_4H_2CuO_5Na_2$, so sieht man, daß in demselben das Natrium des letzteren Salzes durch das komplexe Kation $[Cu(NH_3)_4]^+$ der Base $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, des Cupri-ammoniak-hydroxyds, ersetzt ist.

Ich habe nun Versuche angestellt, ob sich auch bei den oben beschriebenen Versuchen mit den mehrwertigen Alkoholen das fixe Alkali durch Metall-ammoniak-hydroxyde ersetzen läßt. Daß die Basen dieser Klasse mit den eigentlichen Säuren gut charakterisierte Salze bilden, ist aus überaus zahlreichen Beispielen bekannt, doch war bisher noch nicht festgestellt, ob derartige Basen auch zur Alkoholat-Bildung — zumal in wäßriger Lösung — befähigt sind. Ich habe dahin gehende Versuche jetzt angestellt; jedoch nicht mit der von Bullheimer und Seitz verwendeten Kupfer-ammoniak-base, die weder für sich in freiem Zustande bekannt ist, noch auch sich in wäßriger Lösung rein, d. h. frei von Ammoniak, gewinnen läßt, sondern mit dem von mir früher beschriebenen, in wäßriger Lösung rein darstellbaren Cupri-äthylendiamin-hydroxyd.

Wie ich früher¹⁾ feststellen konnte, lösen sich die Hydroxyde des Kupfers, Silbers, Nickels, Kobalts und Zinks in wäßrigen Lösungen des Äthylendiamins unabhängig von der Konzentration dieser Lösungen in einem in bezug auf das Diamin konstanten Molekularverhältnis, so daß in diesen Lösungen die Existenz komplexer Basen angenommen werden muß, deren Zusammensetzung sich ohne weiteres aus dem, wie gesagt, immer gleich bleibenden Verhältnis des sich lösenden Metallhydroxyds zum Diamin ergibt.

Während die von den anderen Metallen sich ableitenden Basen aus der Lösung sich nicht isolieren ließen, konnte das Nickel-äthylendiamin-hydroxyd, $[Ni(en)_2](OH)_2 + 8H_2O$ ²⁾, in krystallisiertem Zustande aus der Lösung abgeschieden werden³⁾.

Nach der Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Äthylendiamin-Lösungen beliebiger Konzentration muß der in einer mit Kupferhydroxyd gesättigten Äthylendiamin-Lösung entstehenden Base die Zusammensetzung $[Cu(en)_2](OH)_2$ zugeschrieben werden. Neben dieser Base ist in der Lösung freies Äthylendiamin nicht oder nur in minimalem Betrage enthalten. Mit den Lösungen dieses Kupfer-äthylendiamin-hydroxyds wurden die folgenden Versuche angestellt.

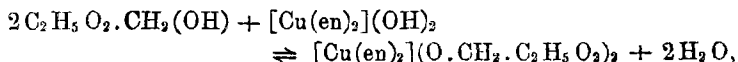
Es zeigte sich, daß, wenn eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Äthylendiamin-Lösung, also eine Lösung der Base $[Cu(en)_2](OH)_2$ mit

¹⁾ B. 44, 3319 [1911].

²⁾ en = Äthylendiamin.

³⁾ B. 47, 1908 [1914].

Glycerin versetzt wird, sie die Fähigkeit erlangte, noch weitere und zwar erhebliche Mengen Kupferhydroxyd aufzulösen. Im Hinblick auf die obigen Versuche mit den mit fixem Alkali versetzten Glycerin-Lösungen kann diese Tatsache nur so erklärt werden, daß man annimmt, daß auch zwischen dem Kupfer-äthylen-diamin-hydroxyd und Glycerin eine Alkoholat- bzw. Glycerat-Bildung eintritt im Sinne etwa der Gleichung:



und daß dieses Glycerat ebenso wie Alkaliglycerat mit Kupferhydroxyd reagiert, indem Kupfer den Wasserstoff einer noch freien Hydroxylgruppe des Glycerates ersetzt unter Bildung von Verbindungen wie $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{Cu}$.

In diesen letzteren Verbindungen ist dann also in verschiedener Weise gebundenes Kupfer enthalten; ein Teil desselben ist als Bestandteil des stickstoff-haltigen Komplexes, der andere direkt komplex mit dem Glycerin-Rest verbunden.

80 g Äthylendiamin-Lösung, enthaltend 7.8 g Diamin, wurden mit Kupferhydroxyd durch längeres Schütteln damit gesättigt und die Flüssigkeit dann auf 100 ccm aufgefüllt. 5 ccm derselben enthielten dann der Analyse zufolge 0.1960 g Cu.

30 ccm der Lösung wurden nun mit 3.625 g Glycerin versetzt und die Lösung auf 50 ccm aufgefüllt. Dieselbe war dann in bezug auf die zweiwertige Base $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ 0.78-n. und enthielt diese Base und Glycerin im Verhältnis von 1:2 Mol.-Gew. Die Lösung wurde nun längere Zeit wieder mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt und filtriert. Aus 5 ccm der ablaufenden Flüssigkeit wurden durch Abdampfen und Glühen des Abdampfrückstandes 0.2566 g CuO erhalten, entsprechend 0.2050 g Cu. Die ganze Flüssigkeit enthielt also 2.050 g Cu, während sie vor dem Zusatz des Glycerins und dem darauf folgenden abermaligen Schütteln mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ der obigen Analyse zufolge nur 1.176 g Cu enthalten hatte. Nach dem Zusatz des Glycerins hatte die vorher mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gesättigte Flüssigkeit davon also noch soviel, als 0.871 g Cu entspricht, aufgenommen, nämlich 1.3361 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Um diese beträchtliche Menge Metallhydroxyd in Lösung bringen zu können, mußte vorher eine Glycerat-Bildung aus Glycerin und der Base $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ in erheblichem Maße eingetreten sein.

Der eben beschriebene Versuch (Versuch 1 der nachstehenden Tabelle) wurde mit derselben $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ -Menge mit der Abänderung wiederholt, daß auf dieselbe Menge der Lösung einmal 1.81 g, ein anderes Mal 1.21 g Glycerin zugesetzt und die Lösungen dann wieder mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gesättigt wurden.

Versuch	Mol.-Gew. [Cu(en) ₂](OH) ₂	Mol.-Gew. Glycerin	Konzentration in bezug auf [Cu(en) ₂](OH) ₂	sekundär gelöstes Cu in At. im Verhältnis zu in Lösung befindlichem [Cu(en) ₂](OH) ₂
1	1	2	0.78-n.	0.740
2	3	2	0.78-n.	0.625
3	2	2	0.78-n.	0.383

Die folgende Tabelle gibt die Resultate von drei miteinander zusammenhängenden Versuchen wieder, aus denen hervorgeht, um wieviel die Löslichkeit des Kupferhydroxyds gesteigert wird, wenn dieselbe Menge einer Lösung von Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd mit steigenden Mengen Glycerin versetzt wird.

Versuch	Mol.-Gew. [Cu(en) ₂](OH) ₂	Mol.-Gew. Glycerin	Normalität in bezug auf [Cu(en) ₂](OH) ₂	sekundär gelöstes Cu in Atomen
1	1	1.0	0.68-n.	0.471
2	1	2.0	0.68-n.	0.688
3	1	4.1	0.68-n.	0.876

Wie bei den entsprechenden Versuchen mit der natron-alkalischen Glycerinlösung zeigte es sich auch hier, daß, je verdünnter die Glycerin-Lösung ist, in die eine bestimmte Menge des Kupfer-äthylendiamin-hydroxyds hineingebracht wird, um so weniger Cu(OH)₂ nachträglich gelöst wird, da die primär erfolgende Kupfer-äthylendiamin-glycerat-Bildung als gleichfalls umkehrbare Reaktion in verdünnteren Lösungen nur in geringerem Grade statthaben kann. Vergl. die nachstehende Tabelle.

Versuch	Mol.-Gew. Glycerin	Mol.-Gew. Äthylen- diamin	At.-Gew. Cu von Äthylen- diamin gelöst	At.-Gew. sekundär gelöstes Cu	Konzentration der Lösungen in bezug auf [Cu(en) ₂](OH) ₂
1	2	2	1	0.77	1.36-n.
2	2	2	1	0.54	0.68-n.
3	2	2	1	0.45	0.45-n.

Daß beim Zusammentreffen von Polyhydroxylverbindungen mit dem Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd eine Reaktion, welche nur Alkoholat- bzw. Salzbildung sein kann, eintritt, ist direkt ersichtlich aus dem Verhalten der wäßrigen Lösung dieser Base zu dem in Wasser schwer löslichen Mannit.

2 g Mannit wurden mit 5 ccm 10-proz. Äthylendiamin-Lösung übergossen, in der er sich nur zum Teil auflöste. Als zu der Mischung aber die zur Bildung des Kupfer-äthylendiamin-hydroxyds nötige Menge trocknes Kupferhydrat gefügt wurde, resultierte eine klare, tiefblaue Lösung. Von fertiger Kupferoxyd-äthylendiamin-Lösung wird Mannit ebenso glatt aufgenommen, wie von Kali- oder Natronlauge.

Dieser Versuch bestätigt nur den aus anderen Tatsachen zu ziehenden Schluß, daß es sich bei den Basen vom Typus der Kupferamminhydroxyde um starke Basen¹⁾ handelt, die dann als solche auch in wäßriger Lösung zur Alkoholat-Bildung befähigt sind.

Über die Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Mannit Lösungen, die mit Lösungen von $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ versetzt sind, geben die Resultate der in folgender Tabelle zusammengestellten quantitativen Versuche Auskunft.

Versuch	Volumen der Flüssigkeit ccm	Mol.-Gew. Mannit	Mol.-Gew. $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$	Konzentration der Lösung in bezug auf $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$	sekundär gelöstes Cu in g
1	10	2	1	1.15 n.	0.5135
2	10	2	2	1.15 n.	0.8097
3	10	2	4	1.15 n.	0.5353
4	10	2	6	1.15 n.	0.2127

Auch eine mit einer Lösung von Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd versetzte Rohrzucker-Lösung nimmt weitere Mengen Kupferhydrat auf.

0.4926 g Rohrzucker (1 Mol.) wurden in 7 ccm einer 0.6923 g Äthylendiamin enthaltenden Lösung dieser Base gelöst, die Flüssigkeit auf 10 ccm aufgefüllt und mit Kupferhydroxyd geschüttelt. 5 ccm des Filtrates enthielten 0.2163 g Cu; dementsprechend die ganze Flüssigkeit 0.4326 g Cu. Die angewendete Menge Diamin allein war nur imstande, 0.3662 g Kupfer in Lösung zu bringen. 0.0664 g Cu hatten sich also sekundär in dem zuerst entstandenen Alkoholat aufgelöst. Das Verhältnis von Rohrzucker zu dem nachträglich aufgenommenen Kupfer ist hier = 1:0.725.

Nachdem aus den vorstehend beschriebenen Versuchen der Schluß gezogen werden mußte, daß Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd mit Polyhydroxylverbindungen unter Alkoholat-Bildung reagiert, wobei schwer lösliche Verbindungen jener Klasse in Lösung überführt werden, lag es nahe, auch die Lösung von Cellulose in der Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung als eine Lösung

¹⁾ Hr. Kurt Richter ist zurzeit im hiesigen Institut damit beschäftigt, die Leitfähigkeiten des Kupfer-äthylendiamin-hydroxyds und der anderen früher dargestellten analogen Basen zu bestimmen.

unter Bildung eines Alkoholates anzusprechen. Ich möchte eine derartige Auffassung jetzt hiermit zur Diskussion stellen. Daß sich Cellulose in Kupferoxyd-äthylendiamin löst und zwar ebenso gut wie in Schweizerscher Lösung, habe ich vor längerer Zeit mitgeteilt¹⁾.

Als eine wichtige Stütze für die Zulässigkeit der Annahme, daß Kupferoxyd-äthylendiamin-cellulose-Lösungen als Alkoholat-Lösungen angesehen werden können, dürfte die folgende Tatsache dienen: Es konnte festgestellt werden, daß diese Lösungen die Fähigkeit besitzen, weitere Mengen Kupferhydrat aufzunehmen; eine Fähigkeit, die gerade charakteristisch ist für die nach den hier mitgeteilten Versuchen zweifellos als Alkoholat-Lösungen anzusehenden Auflösungen anderer Polyhydroxylverbindungen (wie z. B. Glycerin, Mannit, Rohrzucker) in Kupferoxyd-äthylendiamin.

Löst man in einer völlig mit Kupferhydrat gesättigten Äthylendiamin-Lösung Cellulose und bringt in die Flüssigkeit noch Kupferhydrat in kleinen Mengen, so kann man die Auflösung desselben direkt beobachten. Die nachstehend mitgeteilten quantitativen Versuche zeigen, daß es sich hier nicht um so erhebliche Mengen von Kupferhydroxyd handelt, wie bei den obigen Versuchen mit Glycerin und Mannit; was aber unter Berücksichtigung des hohen Molekulargewichts und der komplizierten Struktur des hier in Lösung befindlichen Stoffes nicht auffallen kann. Von den sehr zahlreichen, stets ein gleiches Resultat liefernden Versuchen seien hier nur die beiden folgenden mitgeteilt.

1. 70 g einer etwa 10-proz. Äthylendiamin-Lösung wurden durch längeres Schütteln mit Kupferoxydhydrat mit diesem gesättigt und in der erhaltenen Lösung, nachdem sie vom ungelösten Metallhydroxyd getrennt worden war, 1,4 g Cellulose in Gestalt von Filtrierpapier gelöst. Bei der elektrolytischen Kupferbestimmung gaben 2.9661 g der Lösung nach dem Ansäuern 0.1399 g Cu; bzw. 3.0764 g Lösung 0.1448 g Cu. In 1 g Lösung waren demnach 0.0472 g bzw. 0.0471 g Cu gelöst.

ca. 45 g dieser Kupferoxyd-äthylendiamin-cellulose-Lösung wurden nun nochmals etwa 30 Min. mit Kupferhydrat geschüttelt und die Flüssigkeit dann vom ungelösten Kupferhydroxyd abfiltriert. 3.1690 g dieser Lösung ergaben bei der elektrolytischen Kupferbestimmung 0.1631 g Cu; bzw. 3.2648 g Lösung 0.1672 g Cu. In 1 g Lösung waren demnach 0.0515 g bzw. 0.0512 g Cu enthalten. Die Menge des in 1 g Lösung enthaltenen Kupfers hatte sich also um 0.0043 g vermehrt. Von den für den Versuch verwendeten 45 g Kupfer-äthylendiamin-cellulose-Lösung, die vor dem Zusatz der Cellulose an Kupferhydrat gesättigt war, waren also nach Zusatz von Cellulose noch 0.297 g Kupferhydrat sekundär gelöst worden.

¹⁾ B. 44, 3322 [1911].

2. Eine gewisse Menge einer nicht ganz 10-proz. Diaminlösung wurde erst mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und dann mit Cellulose gesättigt. 3.2781 g der filtrierten Lösung enthielten 0.1425 g Cu, 1 g also 0.0135 Cu.

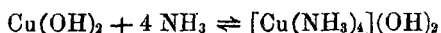
Die Lösung wurde nun nochmals mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt und filtriert. 3.6275 g der Lösung gaben dann 0.1761 g Cu. 1 g der Lösung enthielt demnach 0.0485 g Cu. Der Kupfergehalt hatte sich pro 1 g der Lösung also um 0.0050 g vermehrt.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, ist der Grund für die sekundär erfolgende Auflösung des Kupferoxyd-hydrates darin zu suchen, daß nach dem Übergang in das Alkoholat die in Lösung befindliche Polyhydroxylverbindung die Fähigkeit erlangt, mit Hilfe ihrer noch freien Hydroxylgruppen Kupfer komplex zu binden.

Wenn nach diesen Ergebnissen die Auffassung der Kupferoxyd-äthylendiamin-cellulose Lösung als einer Alkoholat-Lösung wohl begründet erscheinen kann, so ist damit natürlich eine vollständige Erklärung für den Auflösungsprozeß der Cellulose in der Kupfer-äthylendiamin-Lösung noch keineswegs gegeben. Was in Lösung geht, ist, wie wohl jetzt allgemein angenommen wird, nicht unveränderte Cellulose, sondern ein Abbauprodukt, das natürlich auch eine der Alkoholat-Bildung fähige Polyhydroxylverbindung ist. Der Abbau der Cellulose durch die Kupferoxyd-äthylendiamin-Lösung und ebenso auch durch die Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung ist auf eine spezifische bisher noch unerklärte, Wirkung dieser Reagenzien zurückzuführen. Amminverbindungen anderer Metallhydroxyde vermögen Cellulose nicht in Lösung überzuführen, trotzdem auch sie wahrscheinlich der Alkoholat-Bildung an und für sich fähig sind. Läßt man die Annahme zu, daß die Auflösungen der Cellulose in Kupferoxyd-Äthylendiamin als Alkoholat-Lösungen aufzufassen sind, so muß dasselbe natürlich auch für die Cellulose Lösungen in Kupferoxyd-Ammoniak gelten. Die Alkoholat-bildende Base ist hier das Kupfer-ammoniak-hydroxyd $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Die folgenden Tatsachen, die bei der Aufnahme von Cellulose durch Schweizerische Lösung zu beobachten sind, und die zu deuten man meines Wissens bisher noch nicht versucht hat, finden im Lichte einer solchen Auffassung eine, wie ich glaube, befriedigende Erklärung.

Äthylendiamin-Lösungen lösen, wie mehrfach erwähnt wurde, Kupferhydroxyd unabhängig von ihrer Konzentration stets im Verhältnis von 2:1, so daß aus konzentrierten Diaminlösungen an Kupfer sehr reiche Flüssigkeiten gewonnen werden können. Diese vermögen ihrerseits direkt erhebliche Mengen Cellulose aufzunehmen, da deren Lösbarkeit mit dem Kupfergehalt jener Lösungen im Zusammenhang steht. Im Gegensatz zu den Äthylendiamin-Lösungen sind selbst konzentrierte Ammoniak-Lösungen nur imstande,

verhältnismäßig wenig Kupferhydrat in Lösung zu bringen. 25-proz. wäßriges Ammoniak löst z. B. nicht mehr als 2—3 % Kupferhydroxyd auf¹⁾. Nach einem jetzt angestellten Versuch nimmt 13.42-proz. wäßriges Ammoniak nur soviel Kupferhydroxyd auf, daß das Verhältnis der Kupferoxyd- zu den Ammoniak-Molekülen in der Lösung etwa 1:70.9 ist. Eine derartige Lösung bringt infolge ihres geringen Kupfergehaltes von 0.71 % direkt nur wenig Cellulose in Lösung. Man kann aber auch mit Hilfe der Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung, wie ja aus der Technik bekannt ist, konzentrierte Cellulose-Lösungen gewinnen. Dies ist möglich auf Grund der Tatsache, daß, sobald zu einer mit Cellulose gesättigten Schweizerschen Lösung neues Kupferhydroxyd und Cellulose gefügt wird, sich sowohl Cellulose als Kupferhydroxyd lösen. Die sich dabei abspielenden Vorgänge sind im Lichte der hier entwickelten Anschauungen folgendermaßen zu deuten: Kupferhydroxyd und Ammoniak wirken bei Gegenwart von Wasser im Sinne der Gleichung:



aufeinander. In dem Maße nun, in dem sich auf Zusatz von Cellulose zu Schweizerscher Lösung das Kupfer-ammin-alkoholat der Cellulose bezw. ihres Abbauproduktes bildet, verschwindet aus der Lösung das im Gleichgewicht zum Ammoniak befindliche Kupfer-ammoniak-hydroxyd und kann sich aus den Komponenten gemäß obiger Gleichung von neuem bilden, worauf dann auch wieder Auflösung weiterer Cellulose-Mengen erfolgen kann.

Als zu der oben erwähnten, mit Kupferhydroxyd gesättigten, 13.4-proz. Ammoniak-Flüssigkeit weiter Kupferhydroxyd und Cellulose in Gestalt von Filtrierpapier gefügt und das Ganze gut durchgemischt und dann filtriert wurde, ergab sich, daß der Kupfergehalt der Lösung auf etwa das Doppelte, nämlich auf 1.40 % gestiegen war und dementsprechend sich auch das Verhältnis der Kupferoxyd- zu den Ammoniak-Molekülen geändert hatte.

Wie sich bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes ergab, wird ganz allgemein die Löslichkeit des Kupferhydroxydes in Ammoniak-Flüssigkeit sehr erheblich gesteigert, wenn der letzteren eine zur Alkoholat-Bildung geeignete Verbindung, wie z. B. Glycerin oder Mannit, zugefügt wird. Denn sobald ein Teil des entstehenden Kupfer-ammoniak-hydroxyds zur Alkoholat-Bildung verbraucht ist, kann es sich auch hier aus den Komponenten Kupferhydroxyd und Ammoniak immer wieder neu bilden. Von den zahlreich ausgeführten Versuchen führe ich nur einige wenige an.

¹⁾ W. Traube, B. 44, 3319 [1911].

1. 0.1 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bedurften zur völligen Lösung 18.9 ccm 8.5-proz. Ammoniak. Wurde 0.1 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit 0.19 g Glycerin versetzt, so genügten zur Lösung bereits 5.7 ccm desselben Ammoniaks. Nur 2.5 ccm des gleichen Ammoniaks waren erforderlich, wenn 0.1 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit 0.38 g Glycerin vermischt worden waren.

2. Eine Mischung von 0.1 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und 0.36 g Mannit erforderten zur Lösung 6.2 ccm des obigen Ammoniaks. Wurde die Menge des Mannits auf 1.1 g gesteigert, so genügten bereits 3.6 ccm Ammoniak zur völligen Auflösung von 0.1 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Mannit löst sich in wäßrigem Ammoniak kaum leichter als in Wasser. Wurde Mannit mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Ammoniak übergossen, so trat Lösung ein, sobald man dem Gemisch noch eine gewisse Menge Kupferoxyd-hydrat zusetzte. Die Annahme der Existenz eines Alkoholates in den Kupferoxyd-ammin-cellulose-Lösungen liefert eine brauchbare Grundlage auch für die Deutung der folgenden Tatsachen: Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich Cellulose in Kupferoxyd-äthylendiamin-Lösung nicht mehr löst, sobald dieser Lösung vorher Glycerin zugefügt wird. Dies erklärt sich jetzt dadurch, daß die Cellulose hier nicht mehr die freie Kupferbase vorfindet, sondern deren Glycerat, das sie als Verbindung von offenbar schwächer acidem Charakter nicht in nennenswertem Maße zu zersetzen vermag.

Umgekehrt wird, wie schon Schweizer beobachtete, Cellulose aus einer Kupferoxyd-ammoniak-Lösung durch Glycerin und ähnliche Verbindungen ausgefällt. Die Fällung der schwer löslichen Cellulose erfolgt hier unter gleichzeitiger Bildung des Cupri-ammoniak-glycerates, das in Lösung verbleibt. Das Glycerin wirkt aus demselben Grunde fällend wie irgend eine Säure, die der Lösung der Cellulose in Schweizerschem Reagens zugesetzt wird.

Um der hier entwickelten Auffassung eine weitere Stütze zu geben, wurde versucht, die Kupfer-äthylendiamin-Verbindungen von Polyhydroxylverbindungen aus der Lösung zu isolieren. Es dürfte dies in einigen Fällen wohl auch möglich sein; die diesbezüglichen Versuche sind aber noch zu keinem Abschluß gekommen.

Es seien zum Schluß noch einige Versuche angeführt, die unter Verwendung von Stärke angestellt wurden.

Lösliche Stärke verhält sich in Lösungen, welche entweder ein fixes Alkali oder die Kupfer-äthylendiamin-Base enthalten, gegenüber Kupferoxyd-hydrat wie die anderen, nach dieser Richtung untersuchten Polyhydroxylverbindungen; d. h. diese Lösungen lösen etwas Metallhydroxyd auf.

1. 1 g lösliche Stärke wurde unter Zusatz von 5.2 ccm einer 3.85-n. Kalilauge zu 20 ccm aufgelöst und die Lösung mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt. Es gingen soviel von diesem in Lösung, als 0.0560 g Cu entsprechen.

2. 3 g lösliche Stärke wurden mit 20 ccm 10.65-proz. Äthylendiamin-Lösung in Lösung gebracht, die Flüssigkeit auf 35 ccm aufgefüllt und dann mit überschüssigem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt. 5 ccm des Filtrates vom ungelösten Kupferoxyd-hydrat enthielten 0.1974 g Cu; demgemäß die gesamte Lösung 1.3888 g Cu. Im Äthylendiamin allein konnten sich nur 1.126 g Cu lösen. 0.263 g Cu waren also infolge der oft erwähnten sekundären Reaktion in Lösung überführt worden.

Als gewöhnliche Stärke (0.2 g) 24 Stdn. mit 10 ccm 10.65-proz., mit Kupferoxyd-hydrat gesättigter Äthylendiamin-Lösung in Berührung blieb, quoll sie sehr stark auf und färbte sich dabei intensiv blau. Diese Färbung konnte auch durch langdauernde Behandlung mit Wasser nicht ausgewaschen werden. Ferner enthielt das gut ausgewaschene Präparat noch Stickstoff, so daß hier vielleicht eine bestimmte Verbindung alkoholartiger Natur vorliegen dürfte. Mit Äthylendiamin-Lösung allein übergossen, zeigte gewöhnliche Stärke die Erscheinung der Quellung nicht.

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche bin ich im Wintersemester 1920/21 von Hrn. Dr. H. Gockel und im Sommersemester 1921 von Hrn. Dr. W. Schulze unterstützt worden. Beiden Herren sage ich für die mir geleistete, sehr wertvolle Hilfe auch an dieser Stelle besten Dank.

369. Kurt Heß und Walter Wittelsbach: Die Depolymerisation der Äthyl-cellulose. (VI. Mitteilung über Cellulose.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 1. November 1921.)

Bei der Acetolyse von Äthyl-cellulose haben wir¹⁾ neben den entstehenden zucker-artigen Anteilen »Depolymerisate«²⁾ beobachtet, die in reichlicher Menge kurz nach Beginn der Reaktion auftreten und im Laufe der Reaktion zugunsten der zucker-artigen Anteile verschwinden.

Diese »Depolymerisate« zeigen Molekulargewichte, die auf den Zusammenschluß von höchstens vier Glykose-Resten schließen lassen. Die Depolymerisate zeigen ferner ein starkes Assoziationsvermögen,

¹⁾ Z. Ang. 34, 449 [1921].

²⁾ Über die Definition vergl. l. c., S. 449 Anm. 7.