

Also muß nach dem Glucosan auch das Biosan als Grundkörper der Cellulose aufgegeben werden — ganz abgesehen von der zutreffenden Bemerkung von K. H. Meyer und H. Mark, daß ein Cellobiosan aus sterischen Gründen unmöglich ist. Das Molekül kann zwar mit Kekulé's Modellen „spannungsfrei“ aufgebaut werden, aber nicht mit solchen Modellen, die dem Atomdurchmesser Rechnung tragen. Da die Cellobiose-Bildung nicht über ein Biosan verläuft, ist, im Gegensatz zur Meinung von K. Hess und C. Trogus, die Ausbeute an Cellobiose durchaus maßgebend für die Beurteilung der Konstitution der Cellulose selbst.

Wie die Cellulose ist das Lignin aus Hauptvalenzketten aufgebaut. Die Frage nach der Bindung dieser Holzbestandteile rückt dadurch in ein neues Licht. Es genügt, wenn fern von irgendeiner stöchiometrischen Regelmäßigkeit¹⁴⁾ diese Riesengebilde an einer beliebigen Stelle oder an mehreren miteinander verbunden sind, um die bekannte feste Vereinigung verständlich zu machen, deren Erklärung Schwierigkeiten bereitet, solange der gewöhnliche Molekül-Begriff zugrunde gelegt wird.

51. Wl. Ipatiew und Wl. Ipatiew jun.: Verdrängung von Kupfer aus neutralen und sauren Kupfersulfat- Lösungen durch Wasserstoff unter Druck.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. in Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Da beim Erhitzen von CuSO_4 -Lösungen mit Wasserstoff unter Druck neben Kupfer auch Cuprooxyd ausfällt¹⁾, konnte insbesondere nach den Versuchen mit CO ²⁾ angenommen werden, daß in den CuSO_4 -Lösungen durch komprimierten Wasserstoff ebenfalls Cuprosalz entsteht. Es war daher von Interesse festzustellen, ob, unter welchen Bedingungen und in welcher Menge hier Cuprosalz gebildet wird, und welchen Einfluß dabei der Zusatz von Säure zur Ausgangslösung von CuSO_4 hat, da ja früher gefunden wurde, daß ein solcher Zusatz die Fällung von Cuprooxyd unterbindet.

In Vorversuchen wurde zunächst festgestellt, daß aus verdünnten Lösungen um so weniger Kupfer pro Zeiteinheit gefällt wird, je mehr freie Säure die Lösung enthält. Bei einer bestimmten Acidität unterbleibt die Verdrängung des Kupfers aus verdünnten Lösungen ganz, doch wird die Lösung fast farblos infolge Bildung von farblosen Cu-Ionen.

Danach ergaben sich folgende Fragen: Kann eine CuSO_4 -Lösung mit Wasserstoff unter Druck quantitativ zum Cuprosalz reduziert und nachträglich bei veränderten Bedingungen das ganze Kupfer metallisch gefällt werden? Kann durch genügenden Säure-Zusatz die Reaktion vollständig gehemmt und nicht nur die Metallfällung, sondern auch die Reduktion zum Cuprosalz unterbunden werden?

¹⁴⁾ K. Freudenberg, Papierfabrikant, 1928, Heft 44, Diskussions-Bemerkung vom 11. 6. 1928.

¹⁾ vergl. B. 60, 1982 [1927].

²⁾ Chim. et Ind. 19, Sondernummer, 414 [1928].

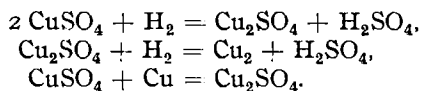
Die durchgeführte Untersuchung zeigte, daß bei den in Betracht gezogenen Bedingungen eine nur Cuprosulfat enthaltende Lösung nicht erhalten werden kann. Wie die Versuchs-Bedingungen auch variiert wurden, immer waren neben dem Cuprosalz einerseits Cuprisalz, andererseits metallisches Kupfer zugegen. Außerdem gelingt es unter keinen Bedingungen, aus der Lösung metallisches Kupfer zu verdrängen, ohne daß in dieser Lösung gleichzeitig Cupro- und Cupri-Ionen auftreten, letztere allerdings manchmal in sehr geringer Menge. Endlich ergab sich, daß bei den von uns untersuchten Bedingungen die Kupfer-Fällung nie zu Ende geht und ein Teil dieses Metalls in Ionen-Form in Lösung bleibt, wie lange auch diese Lösung unter Druck gehalten wird. Diese beiden Beobachtungen gehen besonders deutlich aus den Versuchen mit $\frac{1}{2}$ - und 1-n. CuSO_4 -Lösungen bei 1-n. Acidität dieser Lösungen (in Bezug auf H_2SO_4) hervor.

Die Versuche wurden im Hochdruck-Autoklaven nach Ipatiew ausgeführt; die Lösung befand sich in einem in den Autoklaven eingesetzten Glasrohr. Der Autoklav wurde mit komprimiertem H_2 gefüllt und in einen Ölbad-Thermostaten eingesenkt, dessen Temperatur-Schwankungen 0.2° nicht überschritten. Nach Beendigung des Versuches wurde die heiße Lösung durch ein Glasfilter filtriert und zur Bestimmung des Cuprosalz-Gehaltes mit Permanganat titriert, während die Bestimmung des Cuprisalzes jodometrisch erfolgte. In den Tabellen 1, 2 und 3 auf S. 388 sind die Ergebnisse der Versuche bei 100° und 100 Atm. zusammengestellt.

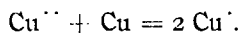
Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daß unabhängig von der Dauer des Erhitzens die Menge des ausgeschiedenen Kupfers von derselben Größenordnung (10–25 %) bleibt und eine weitere Verdrängung nicht erfolgt.

Andererseits zeigen die gleichen Tabellen, daß nach Ablauf einer gewissen Zeit die Konzentration der Cupri-Ionen wie auch der Cupro-Ionen in der Lösung beinahe konstant wird.

Daher ist anzunehmen, daß sich in Lösung nach Ablauf dieses Zeitraums ein Gleichgewicht einstellt, d. h. neben der ursprünglichen Reaktion, der Metallverdrängung aus der Lösung, eine umgekehrte Reaktion, nämlich die Auflösung des Metalls, vor sich geht. Kupfer ist jedoch in H_2SO_4 als solcher nicht löslich. (Die Lösung unter Reduktion der H_2SO_4 und SO_2 -Entwicklung ist unter den vorliegenden Bedingungen ausgeschlossen.) Die Lösung des Kupfers erfolgt daher durch das CuSO_4 . Demgemäß verlaufen gleichzeitig mehrere Reaktionen, die man sich wie folgt vorstellen kann:



Die letztere Reaktion kann man auch so ausdrücken:



Damit nun dieses ganze System sich im Gleichgewicht befindet, müssen nachstehende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Cupro- und Cupri-Ionen müssen nach Abel und Bodländer im Gleichgewicht stehen, gemäß: $\text{Cu}''/\text{Cu}'^2 = \text{Konst.}$
2. Die Verdrängungs-Geschwindigkeit des Metalls muß gleich der Lösungs-Geschwindigkeit sein.

Die bei unseren Versuchen festgestellten Daten zeigen, daß das Konzentrations-Verhältnis Cu^{++} und Cu^+ einem konstanten Wert zustrebt, und andererseits die Menge des ausgeschiedenen metallischen Kupfers nach Ablauf einer gewissen Zeit sich ebenfalls gleichbleibt. Daraus folgt, daß der komprimierte Wasserstoff auch mit den Cupro- und Cupri-Ionen der Lösung im Gleichgewicht sein muß, da anderenfalls die erste oder zweite Gleichgewichts-Bedingung nicht erfüllt wäre, und die Reaktion in irgend-einer Richtung zu Ende verliefte.

Tabelle 1.

0.5-n. CuSO_4 (0.25 Mol. CuSO_4), 1.0-n. H_2SO_4 ; 100 Atm., 100°.

Versuchs-Nr.	Versuchs-Dauer	Menge des gefällten Kupfers	Konzentration der Lösung an:				$\frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Cu}^+)^2}$
			Cu^{++}		Cu^+		
		%	%	Mol.	%	Mol.	
58	6	3	90	0.225	7	0.0175	734.7
57	11	10	81	0.2025	9	0.0225	400.0
48	48	25	15	0.0375	60	0.15	1.66
49	72	10	12.2	0.03	78	0.195	0.79
50	144	19	22	0.055	59	0.15	2.4

Tabelle 2.

0.5-n. CuSO_4 (0.25 Mol. CuSO_4), 1.0-n. H_2SO_4 ; 150 Atm., 100°.

Versuchs-Nr.	Versuchs-Dauer	Menge des gefällten Kupfers	Konzentration der Lösung an:				$\frac{(\text{Cu}'')}{(\text{Cu}')^2}$
			Cu''		Cu'		
		%	%	Mol.	%	Mol.	
44	4	—	97	0.2425	3	0.0075	4311.0
43	6	4	90	0.225	6	0.015	1000.0
42	11	20	70	0.175	10	0.025	280.0
41	11	14	74	0.185	12	0.03	20.55
39	24	6	14	0.035	80	0.2	0.875
40	60	10	14	0.035	76	0.19	0.00

Tabelle 3.

1.0-n. CuSO_4 (0.5 Mol. CuSO_4), 1.0-n. H_2SO_4 ; 100 Atm., 100°.

Versuchs-Nr.	Versuchs-Dauer	Menge des gefällten Kupfers	Konzentration der Lösung an:				$\frac{(\text{Cu}^{''})}{(\text{Cu}')^2}$
			Cu''		Cu'		
		%	%	Mol.	%	Mol.	
51	4	Spuren	98	0.49	2	0.01	4900
53	6	10	83.25	0.416	6.7	0.034	313.4
52	11	5	72.5	0.362	22.5	0.115	286.0
54	24	35	30	0.15	35	0.175	5.0
56	48	27.5	37.5	0.185	35	0.175	6.03
55	72	37	13	0.065	50	0.25	1.04

Die oben gegebene 4. Gleichung erklärt die Tatsache der Ausfällung des metallischen Kupfers bei der Entstehung von Cupro- und Cupri-Ionen in der Lösung vollkommen. Unter den Versuchs-Bedingungen zerfallen die Cupro-Ionen in Cupri-Ionen und metallisches Kupfer.

In Verfolg der eingangs gegebenen Problemstellung wurden besondere Versuchsreihen zur Aufklärung des Einflusses zur CuSO_4 -Lösung zugesetzter H_2SO_4 ausgeführt. Diese Versuche sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4.
1.0-n. CuSO_4 , Temperatur 100° .

Versuchs-Nr.	H_2 -Druck in Atm.	Dauer	Ausgangs-Konzentrat. der H_2SO_4	Konzentrat. der Lösung an		Verdrängtes metallisches Cu %
				Cu'' %	Cu' %	
81	100	24	neutral	54	15.0	31
54	100	24	1.0-n.	30	35.0	35
74	100	24	2.0-n.	52.5	27.0	20
75	100	24	4.0-n.	55.5	22.0	22.5
80	100	24	14.0-n.	40.5	47.0	12.5
94	20	24	neutral	37.5	40.0	22.5
93	20	24	1.0-n.	33.0	53.5	13.5
96	20	24	2.0-n.	41.0	56.0	3.0
95	20	24	4.0-n.	77.5	22.5	—
97	20	24	14.0-n.	98.5	1.5	—

Tabelle 5.
Einfluß der Acidität der Lösung auf die Reaktions-Geschwindigkeit
100 Atm., 100° .

Vers.-Nr.	Ausgangs-Konzentrat. d. CuSO_4	Ausgangs-Konzentrat. der H_2SO_4	Versuchs-Dauer	Metall. Cu gefällt	Konzentration der Lösung an	
					Cu'' %	Cu' %
82	0.1-n.	—	24	56 %	26	18
92	0.1-n.	0.1-n.	24	Spuren	50	50
88	0.1-n.	1.0-n.	24	—	96	6
71	0.1-n.	1.0-n.	48	Spuren	84	16
72	0.1-n.	1.0-n.	144	4 %	51	45

Aus den Versuchen dieser beiden Tabellen können nachstehende Folgerungen gezogen werden:

I. Mit wachsender Acidität der Lösungen werden die Bedingungen für eine hohe Cupro-Ionen-Konzentration günstiger. In einigen Fällen erfolgt der Anstieg der Cupro-Ionen-Konzentration auf Kosten des ausfallenden Kupfers.

II. Bei konstantem Wasserstoff-Druck wird der Einfluß zugesetzter Säure mit wachsender Konzentration der CuSO_4 -Lösung kleiner. So ist die Verdrängungs-Geschwindigkeit des Kupfers aus einer $\frac{1}{1}$ -n. CuSO_4 -

Lösung beinahe die gleiche, gleichgültig, ob die Ausgangslösung neutral oder in Bezug auf H_2SO_4 4-n. angesäuert ist. Erst eine sehr hohe Acidität der Lösung, 14-n. H_2SO_4 , beeinflußt die Verdrängungs-Geschwindigkeit in geringem Maße. Doch ist hierbei zu beachten, daß die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels, wie Viscosität, spezif. Gewicht und dergleichen (vergl. Tabelle 4) stark hemmend wirken.

Die beobachtete Erscheinung der ohne Proportionalität wachsenden Verdrängungs-Geschwindigkeit des Kupfers aus einer Lösung mit steigender Konzentration stellt eine äußerst bemerkenswerte Tatsache dar, die gestattet, sie neben die elektrolytischen Erscheinungen in Konzentrations-Ketten zu stellen. Die gleiche Abhängigkeit ist zwischen den Abscheidungs-Möglichkeiten bzw. der Lösungs-Tension, dem osmotischen Druck und der Potentialdifferenz, zwischen dem Metall und seiner Salz-Lösung zu erkennen. Aus der theoretischen Elektrochemie ist bekannt, daß das Potential einer CuSO_4 -Lösung mit sinkender Konzentration negativer, d. h. das Metall unedler wird. In diesem Falle kann aber seine Abscheidung unter strengeren Bedingungen erfolgen. Gerade das beobachten wir im gegebenen Fall: Je verdünnter die CuSO_4 -Lösungen bei gleichbleibender Säure-Konzentration sind, desto schwerer wird aus ihnen metallisches Kupfer verdrängt.

Leider läßt sich die hier beschriebene Erscheinung experimentell nicht bei neutraler Reaktion realisieren, da die durch die Reaktion ausgeschiedene Säure für verschiedene Konzentrationen und verschiedene Mengen keine sicher fundierten Schlüsse zuläßt.

Nach diesen vorläufigen Versuchen und Betrachtungen hoffen wir, durch Verbesserung der Arbeitsmethodik für Versuche unter hohen Drucken genauere Unterlagen zu bekommen für die Aufklärung der funktionellen Zusammenhänge zwischen allen Faktoren, die die Gleichgewichts-Einstellung der zu untersuchenden Reaktionen beeinflussen.

Leningrad, 6. Juli 1928.

52. H. P. Kaufmann: Weitere Mitteilung über meine Methode der Rhodanierung organischer Verbindungen.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. Lebensmittel-Chemie d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1928.)

Mit W. Oehring¹⁾ konnte gezeigt werden, daß bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf organische Stoffe in Gegenwart gelöster anorganischer Rhodanide nicht Halogen-Derivate entstehen, sondern daß das primär gebildete freie Rhodan substituierend oder sich an mehrfache Bindungen anlagernd in Reaktion tritt. Um der Hydrolyse des Rhodans entgegenzuwirken, arbeiteten wir in saurer Lösung, vor allem in Eisessig. Ein weiterer Ausbau der auch von anderer Seite²⁾ mit Erfolg benutzten Methode erschien aus folgenden Gründen wünschenswert: Viele Stoffe lösen sich in sauren Lösungsmitteln schlecht, die Neutralisation der Reaktionsflüssig-

¹⁾ B. 59, 187 [1926].

²⁾ Siehe z. B. J. W. Dienske, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 154 [1927]; H. A. Bruson und W. A. Calvert, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1735 [1928].