

## 6. G. Ettisch, E. Hellriegel und D. Krüger: Die Auflösbarkeit von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.<sup>1)</sup>  
(Eingegangen am 27. November 1933.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen wurde von Ettisch und Mitarbeitern<sup>1)</sup> der Bau, sowie das physiko-chemische Verhalten von Eiweiß-Molekülen untersucht. Neben anderen Methoden wurde hierbei die der Innerkomplexbildung von natron-alkalischen Eiweiß-Lösungen mit Kupfersalzen ausgearbeitet und weitgehend angewendet. In einer geeignet gebauten galvanischen Kette konnte man die freie Energie bzw. Wärme-Tönung messen, die der Reaktion zwischen Schwermetall-Ion und Eiweißkörper entspricht. Auf diesem Wege wurde dann der Einfluß des speziellen Eiweiß-Moleküls, sowie seiner Konzentration untersucht, aber auch der von Temperatur, Kupfersalz-Zusatz, sowie vor allem der der zugefügten NaOH-Menge. Dabei ergaben sich Aufschlüsse in den eingangs erwähnten Richtungen.

Gewisse chemische, wie auch biologische Erfahrungen von Bedeutung machten es jedoch wünschenswert, auch die Innerkomplexbildung von Eiweiß mit ammoniak-alkalischen Kupferlösungen kennen zu lernen. Nicht nur methodologisch liegen hier die Verhältnisse komplizierter als im natron-alkalischen System. Da man zuerst das  $\text{NH}_3$  zur Eiweiß-Lösung hinzufügt, muß man zunächst Annahmen machen über das gegenseitige Verhalten dieser beiden Substanzen. Die nächstliegende, die sowohl notwendig als auch zureichend erscheint, wäre die folgende: Das  $\text{NH}_3$  bzw.  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  verhält sich zum Eiweiß-Molekül grundsätzlich genau so wie NaOH. Ein Unterschied leitet sich allein her aus dem unterschiedlichen Elektrolyt-Charakter von NaOH und  $\text{NH}_3$  bzw.  $(\text{NH}_4)\text{OH}$ . Bei Zusatz von Cu-Salz zu einem solchen System ist aber zu bedenken, daß zunächst einmal Auskunft zu geben wäre über die freie Energie der Innerkomplexbildung von Kupfersalz mit Ammoniak, bevor man etwas über die Cu-Bindung seitens des Eiweiß-Moleküls aussagen könnte; denn in der ammoniakalischen Eiweiß-Lösung befindet sich ja freies Ammoniak, und man weiß, daß die Affinität des Kupfers zu Ammoniak stärker ist als z. B. die des Kupfers zu Wasser oder anderen Molekülen. Es war also zunächst die Auflösbarkeit von Kupferverbindungen in Ammoniak zu untersuchen (aus bestimmten Gründen wählten wir das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) und darauf die freie Energie dieser Reaktion.

Aus äußeren Gründen können wir im folgenden nur über die zuerst genannte Frage berichten. Es ist zwar bekannt, daß in den ammoniakalischen Kupfer-Lösungen ein erheblicher und dabei variabler Überschuß von  $\text{NH}_3$  besteht. Auch scheint aus den Untersuchungen von Hantzsch<sup>2)</sup> hervorzugehen, daß sich hier hauptsächlich eine Kupfer-tetrammin-base bildet. Es existieren aber in der Literatur unseres Wissens keine Angaben über die absoluten Löslichkeiten von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in Abhängigkeit von der Ammoniak-Konzentration. Die Messungen von Bonsdorff<sup>3)</sup> umfassen nur ein Konzentrationsgebiet bis annähernd 3-n.  $\text{NH}_3$ .

<sup>1)</sup> s. z. B. G. Ettisch u. G. V. Schulz, Biochem. Ztschr. **265**, 370 [1933], wo weitere Literatur angegeben ist. <sup>2)</sup> Hantzsch u. Robertson, B. **41**, 4328 [1908].

<sup>3)</sup> Bonsdorff, Ztschr. anorgan. Chem. **41**, 132 [1900].

Zu unseren Versuchen wurde Kupferhydroxyd benutzt, das nach dem Verfahren von Böttger<sup>4)</sup> dargestellt worden war. Die Löslichkeit wurde durch Reihen-Versuche in der Weise bestimmt, daß steigende, eingewogene Mengen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  jeweils mit dem gleichen Volumen Ammoniak-Lösung bei Zimmer-Temperatur geschüttelt wurden. Als Höchstkonzentration einer solchen Reihe galt die  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Menge derjenigen Lösung, die gerade noch völlig klar geblieben war. Trotz ihres halbquantitativen Charakters läßt die Methode den Verlauf der Löslichkeit einwandfrei erkennen. Zur Ergänzung wurden in quantitativen Versuchen Ammoniak-Lösungen mit überschüssigem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  24 Stdn. geschüttelt, und dann der Kupfergehalt der Lösungen jodometrisch bestimmt<sup>5)</sup>. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt. Die halbquantitativen Messungen schließen sich der durch die quantitativen Versuche festgelegten Kurve gut an. In der Figur wurde das Verhältnis: Mol  $\text{NH}_3$ : Mol gelöstem Cu gegen die Ammoniak-Konzentration in Molen aufgetragen.

Die Kurve durchläuft zwischen 4- und 6-*n*. Ammoniak ein Minimum, d. h. sowohl unterhalb 4-*n*. als auch oberhalb 6-*n*.  $\text{NH}_3$  kommen auf 1 Cu-Atom in der Lösung mehr  $\text{NH}_3$ -Moleküle als im Gebiet von 4- bis 6-*n*.

Nach den Untersuchungen von Hantzsch und Robertson (loc. cit.) überwiegt in den ammoniakalischen Kupfer-Lösungen die Tetramminbase  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ; bei hohen Ammoniak-Konzentrationen bestehen möglicherweise noch andere Verbindungen. Das Auftreten des Minimums in Fig. 1 scheint uns ein Zeichen dafür zu sein, daß tatsächlich in hochkonzentrierten Ammoniak-Lösungen Komplexe noch anderer Art möglich sind<sup>6)</sup>.

Um hier zu einer weiteren Klärung zu gelangen, wurden Versuche in flüssigem Ammoniak ( $-33.4^\circ$ ) unternommen. Eine Auflösung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  war hier jedoch nicht wahrnehmbar.

Dadieu und Kohlrausch<sup>7)</sup> haben aus den Raman-Spektren geschlossen, daß das flüssige Ammoniak aus Doppelmolekülen  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$ <sup>8)</sup> und  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$  besteht.  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$  hat danach 5-wertiges N,  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$  dagegen 4-wertiges bzw. 3-wertiges mit einer Nebenvalenz. Dadurch wird zunächst die Unfähigkeit des flüssigen Ammoniaks erklärt, Kupferhydroxyd zu

<sup>4)</sup> Böttger, Journ. prakt. Chem. [1] **73**, 491 [1858]; vergl. Habermann, Monatsh. Chem. **5**, 482 [1884].

<sup>5)</sup> Es ist darauf hinzuweisen, daß sich beim Arbeiten in der angegebenen Art die Reproduzierbarkeit der absoluten Werte nicht in sehr engen Grenzen hält.

<sup>6)</sup> Dem scheint zu entsprechen, daß in hochkonzentrierten  $\text{NH}_3$ -Lösungen der Bodenkörper in eine schwarze Modifikation übergeht.

<sup>7)</sup> Dadieu u. Kohlrausch, Naturwiss. **18**, 154 [1930].

<sup>8)</sup> Schon von Stark, Atombildung und Atomstruktur, S. 147 vorgeschlagen.

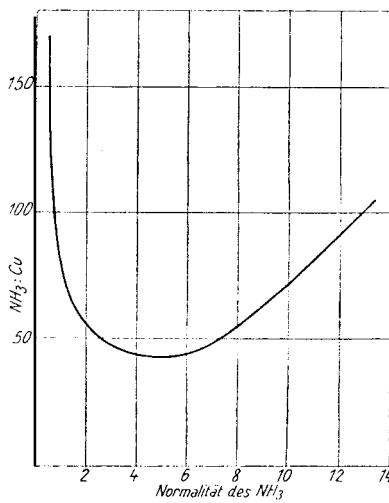


Fig. 1.

lösen; denn bei ihm sind offenbar die zur Komplexbildung erforderlichen koordinativen Valenzen weitgehend unter den Ammoniak-Molekülen selbst festgelegt. Vielleicht bildet Ammoniak schon in den konzentrierten wässrigen Lösungen zum Teil solche Doppelmoleküle. In diesem Falle wäre das Auftreten des Minimums in Fig. I leicht verständlich. Mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration nimmt zunächst auch die Zahl der koordinativen Valenzen zu. Daher kommt hier auf 1 Cu-Atom in der Lösung eine abnehmende Anzahl von  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Von einer bestimmten Konzentration ab überwiegt jedoch die Bildung von Doppelmolekülen die Zunahme der freien koordinativen Valenzen. Jetzt muß die Anzahl von  $\text{NH}_3$ -Molekülen je Cu-Atom in der Lösung steigen. Im übrigen ist physikalisch zu fordern, daß in konzentrierteren Lösungen engere Beziehungen unter den gelösten Teilchen sich ausbilden.

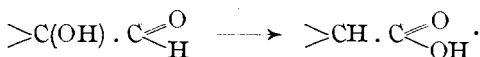
Der eine von uns (Heillriegel) verdankt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit. Sein besonderer Dank dafür sei noch einmal an dieser Stelle ausgesprochen.

## 7. S. Danilow und E. Venus-Danilowa: Isomerisation der Oxy-aldehyde, V. Mitteil.<sup>1)</sup>: Oxydativ-reduktive Umwandlungen des $\alpha$ -Oxy-isobutyraldehyds.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staats-Universität zu Leningrad.]  
(Eingegangen am 9. November 1933.)

Die Fähigkeit der Aldehydgruppe, sich zur Carboxylgruppe oxydieren und zur Alkoholgruppe reduzieren zu lassen, zeigt sich auch bei der Cannizzaroschen Reaktion, bei der sich aus 2 Aldehyd-Molekülen die entsprechenden Säuren und Alkohole bilden, ebenso bei der Ester-Kondensation nach Claisen-Tischtschenko. Bei der letzteren erfolgt eine Verschiebung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome der Aldehydgruppe, während an den oxydativ-reduktiven Cannizzaro-Reaktionen 1 Mol. Wasser teilnimmt. Auch die Aldol-Kondensation der Aldehyde, die von einer Vergrößerung des Molekulargewichtes begleitet ist, stellt die teilweise Reduktion einer Aldehyd-Molekel durch den Wasserstoff an der benachbarten Carbonylgruppe dar.

Bei den  $\alpha$ -Oxy-aldehyden, die gleichzeitig eine Alkohol- und eine Aldehyd-Gruppe enthalten, muß, wie von S. Danilow<sup>2)</sup> schon früher gezeigt wurde, eine Umlagerung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome der Aldehyd- und Alkohol-Gruppe innerhalb des Moleküls stattfinden: der  $\alpha$ -Oxy-aldehyd verwandelt sich in eine Säure, die mit ihm isomer ist:



Beispiele solcher Umwandlungen sind die Entstehung von Saccharinsäuren bei der Einwirkung von Alkalien auf Kohlenhydrate, ferner die unlängst von H. Ohle und Neuscheller<sup>3)</sup> beschriebene Bildung eines Tri-

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: B. 63, 2765 [1930].

<sup>2)</sup> S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 59, 1108 [1927].

<sup>3)</sup> B. 62, 1651 [1929].