

Optische Untersuchung zur Reaktion von Polyhydroxyden mit Schweizer's Reagens

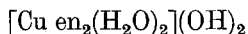
VON FRITZ ROSENBLATT

Mit 5 Figuren im Text

SCHWEIZER's Reagens — schon lange technisch wichtig als Lösungsmittel für Cellulose — ist neuerdings der Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten geworden, seit K. HESS und E. MESSMER¹⁾ mittels polarimetrischer Messungen die Molekülgröße der darin gelösten Zucker und besonders der Cellulose bestimmt haben. Die hierbei vielfach geäußerten speziellen Vorstellungen über die Konstitution dieser Lösungen gründen sich auf die etwa 10 Jahre zurückliegenden Arbeiten von W. TRAUBE²⁾ und den beiden oben Genannten. Hier soll gezeigt werden, daß unsere Kenntnisse darüber viel weniger gesichert sind, als vielfach angenommen wird, und daß die Ergebnisse der optischen Untersuchung nicht mit den bisherigen Anschauungen vereinbar sind.³⁾

Darstellung und Kritik der jetzigen Anschauungen

Die wichtigsten Versuche W. TRAUBE's sind nicht mit SCHWEIZER's Reagens selbst und Cellulose durchgeführt, sondern mit dem besser definierten Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd und Glycerin, Mannit und anderen Zuckern. Glycerin z. B. kann mit Kupfer-diäthylendiaminhydroxyd, das in Wasser als Diaquoverbindung



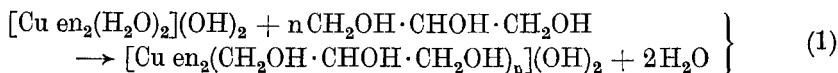
gelöst ist⁴⁾, entweder ein Solvat

¹⁾ K. HESS u. E. MESSMER, Ber. **54** (1921), 834; **55** (1922), 2432; **56** (1923), 587; Ann. **435** (1924), 7; Z. angew. Chemie **36** (1923), 502; **37** (1924), 995; Koll.-Ztschr. **36** (1925), 260; **47** (1929), 248; E. MESSMER, Z. phys. Chem. **126** (1927), 369 u. a. a. O.

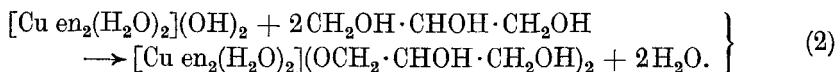
²⁾ W. TRAUBE, Ber. **54** (1921), 3220; **55** (1922), 1899; **56** (1923), 268 u. 1653; W. TRAUBE, G. GLAUBITT u. V. SCHENCK, Ber. **63** (1920), 2083; W. TRAUBE u. G. GLAUBITT, Ber. **63** (1930), 2094; W. TRAUBE u. W. WOLF, Ber. **60** (1927), 43.

³⁾ Ich danke Herrn Prof. HELFERICH sehr für seinen Rat, meine optischen Untersuchungen über die Kupfersalze auf das Kupferhydroxyd auszudehnen.

⁴⁾ Vgl. hierzu F. ROSENBLATT, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 351.

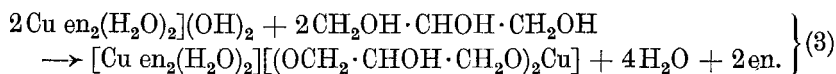


oder ein Alkoholat bilden¹⁾:

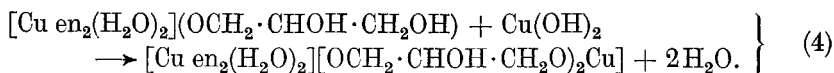


Die zweite Reaktion weist auf die Analogie zu Lösungen von Polyhydroxyden in Natronlauge oder Tetramethylammonium-hydroxyd und erklärt, daß zwar Kupferhydroxyd, aber nicht Kupfersalze Cellulose zu lösen vermögen, während nach der ersten Gleichung sich die Salze ebenso wie das Hydroxyd verhalten müßten. Immerhin sind auch hier noch weitere Beweise wünschenswert, die aber auch von meinen optischen Untersuchungen nicht beigebracht werden.

Sowohl nach TRAUBE wie nach HESS entspricht aber weder die erste noch die zweite Gleichung dem Reaktionsverlauf. Vielmehr tritt gleichzeitig „in erheblichem Maße“ eine andere Reaktion ein, die eine Verbindung mit sowohl kationischem wie anionischem Kupfer liefert:



Zweifellos entsteht eine derartige Verbindung, wenn man Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd mit überschüssigem Kupferhydroxyd bei Gegenwart von organischen Polyhydroxyden schüttelt, also nach:



Befremdlich ist nur, daß nach Gleichung (3) anionisches Kupfer neben freiem Äthylendiamin entstehen müßte, weil das Äthylendiamin sonst ziemlich fest an das Kupfer gebunden ist.²⁾ Dies meint wahrscheinlich auch MESSMER, wenn er — allerdings unter irrtümlicher Gleichsetzung der Haftfestigkeit des Ammins mit der Stärke der Base — schreibt: „Die allgemeine Ansicht, daß Kupferamminhydroxyd eine sehr starke Base sei, verträgt sich nicht mit dem in Gegenwart von viel Ammoniak nachgewiesenen amphoteren Charakter des Kupfers.“

¹⁾ Die Gleichungen sollen nur die Reaktionsart veranschaulichen, aber nichts über die miteinander reagierenden Molverhältnisse aussagen.

²⁾ Anders liegt es, wenn dabei ein schwer lösliches Salz ausfällt, z. B. bei der Bildung von Kupfer-mono-äthylendiamin-brenzcatechinat aus Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd und Brenzcatechin, wo also freies Äthylendiamin neben einer äthylendiaminärmeren Verbindung entsteht. (Näheres im Versuchsteil.)

Den Reaktionsverlauf nach Gleichung (3) beweist TRAUBE vor allem dadurch, daß sich Silberhydroxyd zwar in Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd und in Glycerin nur unbedeutend, in einem Gemische beider aber beträchtlich löst. Daraus schließt er auf die Existenz von freiem Äthylendiamin in dieser Lösung. Aber dieser Versuch ist nicht völlig beweiskräftig; denn es ist möglich, daß das Äthylendiamin — vielleicht über eine Zwischenstufe mit anionischem Silber — vom Kupfer zum Silber wandert. Dadurch kann die Existenz von freiem Äthylendiamin vorgetäuscht werden, indem sich Silberhydroxyd löst und das Salz $[\text{Ag en}_x]_2[(\text{OCH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{O})_2\text{Cu}]$ bildet. Ähnliche Verdrängungsreaktionen bei Komplexsalzen hat GRÜNBERG beschrieben.¹⁾

Wenn TRAUBE fernerhin Verbindungen mit sowohl anionischem wie kationischem Kupfer dargestellt hat, so ist zwar deren Existenz sehr wichtig; aber sie brauchen — selbst wenn sie sich ohne überschüssiges Kupferhydroxyd bilden — deshalb nicht in der Lösung selbst vorhanden zu sein, da ja vielfach Verbindungen aus Lösungen gewonnen werden, die darin nicht oder nur in ganz geringem Maße gelöst sind.

Von HESS sind im wesentlichen zwei Beweise für den Reaktionsverlauf nach Gleichung (3) angeführt worden: 1. Kupfer wandert in schwach natronalkalischen Lösungen an die Anode; aber offensichtlich kann von diesem Versuch, worauf schon TRAUBE hinweist, nicht auf die natronfreie Lösung geschlossen werden, in der diese anodische Wanderung tatsächlich nicht stattfindet. 2. HESS hat in natronfreier Lösung starke Drehwerte bei optisch aktiven Polyhydroxyden gefunden, die er sicherlich mit Recht einem optisch aktiven Kupferkomplex zuweist. Diese Drehung nimmt bei Zugabe von Natronlauge noch zu, und da im letzteren Fall zweifellos anionisches Kupfer vorliegt, nimmt er es auch in der natronfreien Lösung an. Aber er beweist nicht, daß in beiden Lösungen derselbe Komplex vorliegt, was doch zu beweisen wäre.

Die Lichtabsorption von Schweizer's Reagens bei Gegenwart von Mannit und Glycerin

Um festzustellen, ob tatsächlich und in welchem Umfang die Reaktion nach Gleichung (3) eintritt, habe ich diese Lösungen optisch untersucht; ich habe zunächst im König-Martens-Spektralphotometer die Extinktionen von Kupfer-diäthylendiamin-perchlorat und von Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd ohne und nach Zugabe von Mannit gemessen.

¹⁾ A. GRÜNBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 201.

Alle drei Verbindungen absorbieren so ähnlich, daß daraus auf ihre gleiche Konstitution zu schließen ist. Insbesondere bewirkt die

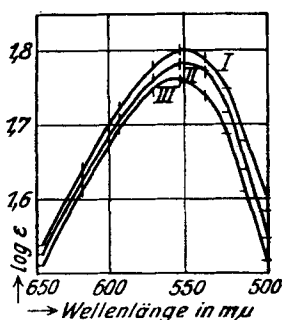


Fig. 4

- I. $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_2)_2$
 II. $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$
 III. $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2 + \text{Mannit}$

entstandenen Salzes $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2\text{Cu}]$ kann aus der Absorption des Kations und des Anions additiv berechnet werden. Zu diesem Zweck wurde zunächst einmal die Absorption des Anions an einer natronalkalischen Kupfer-Mannitlösung bestimmt. Ihre Absorption steigt mit zunehmendem Natrongehalt im

Rot, wie Fig. 2 zeigt.

Zur weiteren Berechnung wurden die Werte der Kurve III benutzt, die entsprechend der geringsten Alkalität am meisten denen der natronfreien Lösung entsprechen..

Tabelle 1

I	II	III	IV	V	VI
Wellenlänge in mμ	Gemessene Extinktion der Lösung, die 0,02098 m-kation. „Kupfer 0,03687 m-sekundäres,“ anionisches Kupfer enthält	Gemessene Extinktion von 0,02098 m-Cu als $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$	Differenz II—III, d. i. die Extinktion von 0,03687 m-„sekundärem“ Cu	Die Werte von IV umgerechnet auf „molare Extinktion“	Gemessene molare Extinktion einer alkalischen Kupfer-Mannitlösung
521	1,40	1,05	0,35	9,5	13,3
553	1,93	1,21	0,72	19,5	20,5
593	2,38	1,08	1,30	35,2	33,1
646	2,56	0,79	1,77	48,0	44,5

Fig. 2. 0,05 m- $\text{CuSO}_4 + 0,1$ m-Mannit mit wechselnden Mol NaOH. I. 1 Mol; II. 0,3 Mol; III. 0,2 Mol

Die Spalten V und VI der Tabelle 1 zeigen, daß sich die Extinktion der Lösung aus den Extinktionen des Kations $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ und des Anions $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2\text{Cu}]^{--}$ angenähert berechnen läßt.

Glycerin verändert in geringen Konzentrationen die Absorption von Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd ebensowenig wie Mannit. Daß sich bei besonders hoher Konzentration des Glycerins die Extinktion ändert (vgl. Fig. 3), ist nicht auf die Bildung anionischen Kupfers zurückzuführen, denn der gleiche Effekt wird schon durch Methylalkohol bei Kupfer-diäthylendiamin-chlorid hervorgerufen und ist wahrscheinlich durch den Übergang von der Koordinationszahl 6 zu 4 veranlaßt.

Daß also Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd mit Mannit und Glycerin nicht oder nur zum kleinen Teil nach Gleichung (3) reagiert, ist vor allem deshalb wichtig, weil die bedeutsamsten — aber wie oben gezeigt wurde, doch nicht stichhaltigen — Beweise für die Konstitution der ammoniakalischen Lösungen eben an diesen Äthylendiaminkomplexen geführt worden sind. Trotzdem bleibt natürlich wünschenswert, auch die ammoniakalischen Lösungen selbst zu untersuchen. Denn alle Schlüsse vom Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd auf das Kupfer-ammoniak-hydroxyd sind unsicher, weil einerseits die Kupfer-ammoniakbindung ganz wesentlich lockerer ist und sich bei diesem also eher anionisches Kupfer bilden kann, weil aber andererseits in SCHWEIZER's Reagens ein großer Überschuß von Ammoniak vorhanden ist, der sich gerade gegenteilig auswirken wird.

Leider stellen sich der unmittelbaren Untersuchung von SCHWEIZER's Reagens große Hemmnisse entgegen, da zu dem komplizierten Gleichgewichtssystem der Ammoniakeinklagerung noch wesentliche und auch bei den Kupfersalzen nicht vorbehaltlos erklärbare Abweichungen hinzukommen. Ich beschränke mich daher auf die Tabelle 2, welche die Extinktionswerte einer 0,8 n-ammoniakalischen Lösung von Kupferhydroxyd vor und nach der Zugabe von Mannit bringt.

Entsprechende Messungen in konzentriertem Ammoniak ergaben keine größeren Extinktionsunterschiede und sollen daher hier der Raumersparnis halber nicht angeführt werden. Immer bleiben die Differenzen in der Extinktion so klein, daß danach nichts für eine Änderung der Konstitution durch die Zugabe von Mannit spricht.

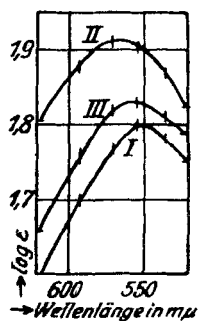


Fig. 3

- I. Kupfer-diäthylendiamin-chlorid in Wasser
- II. Kupfer-diäthylendiamin-chlorid in Methylalkohol
- III. Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd in Wasser:
Glycerin (1:1)

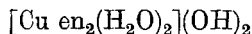
Tabelle 2

Wellenlänge in $m\mu$	Extinktion		Wellenlänge in $m\mu$	Extinktion	
	ohne Mannit	mit Mannit		ohne Mannit	mit Mannit
495	13,6	15,4	593	50,3	49,1
521	25,5	26,7	618	50,6	49,4
553	39,8	39,2	646	48,9	47,0
571	45,8	45,0			

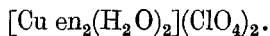
Extinktionen einer 0,8 n-ammoniakalischen Kupferhydroxydlösung
ohne und mit Mannit

Die Lichtabsorption von Schweizer's Reagens bei Gegenwart von Biuret

TRAUBE hat, um seine Schlüsse auf breiterer Grundlage aufzubauen, auch Lösungen von Kupferbiuret in wäßrigem Äthylen-diamin und Ammoniak zum Vergleich herangezogen und dabei ebenfalls die Bildung von anionischem Kupfer analog Gleichung (3) angenommen. Aber auch hier ergibt die optische Untersuchung, daß diese Reaktion nicht eintritt. In Fig. 4 wird eine Lösung von



nach Zugabe von Biuret sowohl mit einer Lösung verglichen, die Kupferbiuret in Natronlauge enthält, als auch mit einer solchen von



Die Kurve des Hydroxyds (I) ist nahezu gleich der des Perchlorats (II) und weicht stark von der des natron-alkalischen Kupferbiurets ab, in der das Kupfer Zentralatom des Anions $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cu}]'$ ist.¹⁾

Fig. 5 zeigt, daß Kupferbiuret in konzentriertem Ammoniak ebenso wie Kupferperchlorat absorbiert und demnach auch entsprechend konstituiert ist. In verdünntem Ammoniak, der aber für

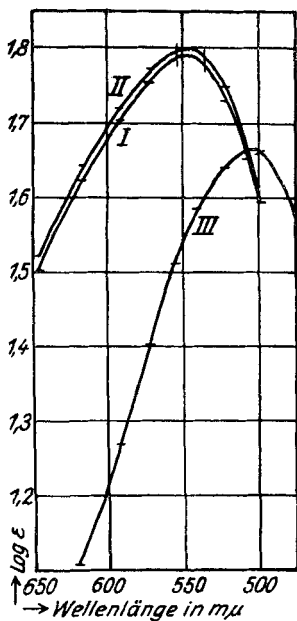


Fig. 4

- I. Kupferdiäthylendiaminhydroxyd + Biuret
- II. Kupferdiäthylendiaminperchlorat
- III. Kupferbiuret (0,02 n) in NaOH (0,5 n)

¹⁾ Zur Konstitution des Kupferbiurets: L. TSCHUGAJEFF, Ber. 40 (1908), 1973; H. LEY u. F. WERNER, Ber. 46 (1914), 4049; optische Messungen bei P. A. KOBER u. A. B. HAW, Am. Chem. Soc. 38 (1916), 468 und l. c.

die Analogie mit SCHWEIZER's Reagens nicht in Frage kommt, treten allerdings Abweichungen auf, die sich aber auch nicht unter der Annahme von anionischem Kupfer erklären lassen.

Versuchsteil

Kupferhydroxyd wurde nach HABERMANN¹⁾ dargestellt. Die Ammoniak- bzw. Äthylendiaminlösung wurde damit bis zur Sättigung geschüttelt, danach zentrifugiert und durch eine Glasfritte mit zusätzlichem Asbestpolster filtriert. Nach TRAUBE soll das Verhältnis von Cu:en = 1:2 sein. In 50 cm³ einer solchen Lösung wurde durch Elektrolyse 0,1089 g Cu gefunden. Zur Bestimmung des Äthylendiamins wurde in je 10 cm³ das Äthylendiamin zerstört und der Stickstoff wie üblich nach KJELDAHL als NH₃ bestimmt; es wurden verbraucht 13,2, 12,9, 12,9 cm³ 0,1 n-HCl. Daraus ergibt sich ein Verhältnis Cu:NH₃ = 1:3,8, 1:3,7, 1:3,7 statt 1:4. Es ist also mehr Kupferhydroxyd gelöst, wahrscheinlich als Kupfer-mono-äthylendiamin-hydroxyd. Die optischen Messungen wurden an Lösungen durchgeführt, zu denen nachträglich die berechnete Menge fehlenden Äthylendiamins zugefügt wurde.

Die molekulare Extinktionskonstante wurde wie üblich, nach $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ berechnet, wobei unter c die Mole im Liter zu verstehen sind und d in Zentimetern gemessen wurde.

Kupfer-äthylendiamin-brenzcatechinat: Cu en O₂C₆H₄·2H₂O fällt aus der konzentrierten Lösung von Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd bei Zugabe von Brenzcatechin und Alkohol fast quantitativ aus.

0,095 g Cu gelöst als [Cu en₂(H₂O)₂](OH)₂ geben nach Zugabe von 0,165 g Brenzcatechin 0,350 g von dem bläulich grünen Salz. Im Vakuum verliert es 13,45% H₂O (für das Dihydrat ber. 13,38%) und wird dabei graugrün.

Cu Berechnet: 27,4%
N² 12,1

Gefunden: 27,9; 27,0%
12,3

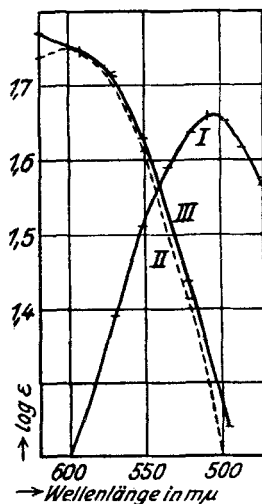


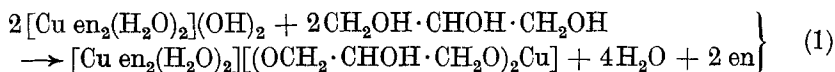
Fig. 5

1. Kupferbiuret (0,02 n) in NaOH (0,5 n)
2. Kupferbiuret in 12 n-Ammoniak
3. Kupferperchlorat in 12 n-Ammoniak

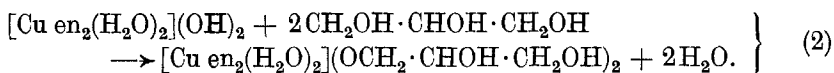
¹⁾ J. HABERMANN, Z. anorg. Chem. 50 (1916), 318.

Zusammenfassung

Mittels Absorptionsmessungen im Sichtbaren wird die Reaktion von Polyhydroxyverbindungen mit SCHWEIZER's Reagens bzw. Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd daraufhin geprüft, ob sie nach der bisher üblichen Formulierung:

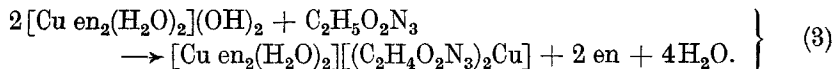


oder einfacher nach der Gleichung (2) erfolgt:



Die optischen Messungen ergeben, daß Mannit und Glycerin mit Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd nach Gleichung (2) reagiert, nach Gleichung (1) nicht oder nur zu wenigen Prozents. Ebenso sprechen die Messungen an SCHWEIZER's Reagens selbst gegen die erste Reaktionsweise.

Auch mit Biuret gibt weder Kupfer-diäthylendiamin-hydroxyd noch SCHWEIZER's Reagens anionisches Kupfer, wie es nach der bisherigen Annahme gemäß Gleichung (3) sich bilden müßte.



Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1932.