

**673. A. Hantzsch und P. W. Robertson:  
Optische Untersuchung der Kupferkomplexe in Ammoniak-  
und Pyridinlösung.**

(Eingegangen am 1. Dezember 1908.)

Nach den quantitativen optischen Untersuchungen über die Chlorplatinsäure<sup>1)</sup>, Chromsäure und Dichromsäure, Permangansäure<sup>2)</sup> und ihre Salze sind alle diese Stoffe unter fast allen Bedingungen optisch unveränderlich; die spezifische Farbe und Farbintensität bleibt bei jeder dieser Gruppen in wäßriger Lösung innerhalb der untersuchten Temperatur- und Konzentrationsgebiete selbst in stärkst sauren und stärkst alkalischen Lösungen konstant. Die Farbe wird also in Lösung weder beim Übergang einer Säure in ihre Alkalisalze, noch beim Übergang beider in ihre Ionen geändert. Dies bedeutet zunächst: die wahren Chromphore dieser farbigen Stoffe sind die (unter den Versuchsbedingungen) konstitutiv unveränderlichen, völlig gesättigten Komplexe,



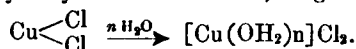
die also in Form der Ionen, sowie in direkter Verbindung mit Wasserstoff und Alkalimetallen konstante Lichtabsorption besitzen<sup>3)</sup>. Auch verschiedene Lösungsmittel verändern die Farbe derartiger Stoffe nur wenig. Erhebliche Farbveränderungen im sichtbaren Teile des Spektrums erfolgen also nur, wenn sich die Komplexe bei Veränderung der Versuchsbedingungen ändern, also z. B. wenn der alkalistabile Komplex der Chromate  $\text{CrO}_4$  beim Ansäuern in den säurestabilen Komplex der Dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  übergeht — nicht aber beim bloßen Vorgang der Lösung oder Ionisation, weil sich strukturell unveränderliche und koordinativ gesättigte Komplexe nicht durch chemische Wirkung des Wassers verändern können. Man darf aus diesen Tatsachen aber auch umgekehrt schließen: Auftreten oder Veränderung der Farbe eines festen Salzes oder einer festen Säure bei der Lösung oder Ionisation bedeutet eine chemische Veränderung, und zwar mindestens eine Veränderung eines Anions oder Kations durch das Lösungsmittel, also in der wäßrigen Lösung primär fast stets eine Anlagerung von Wasser an einen ungesättigten Komplex (Hydratation). So läßt sich z. B. der Übergang des festen grünen Kupferchlorids in die verdünnte blaue

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1216 [1908].

<sup>2)</sup> Ztschr. für phys. Chem. **63** [1908].

<sup>3)</sup> Äußerst konzentrierte Lösungen zeigen allerdings bisweilen gewisse Abweichungen, die aber außerhalb des hier untersuchten Konzentrationsgebietes liegen und erst später behandelt werden sollen.

Lösung schematisch ohne Rücksicht auf sekundäre oder Zwischenreaktionen (wie Hydrolyse oder Ionisation) folgendermaßen darstellen:



Dabei wird natürlich das »ungesättigte« grüne Kupferchlorid zuerst einen gesättigten Komplex, (wohl  $\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{>Cu} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{<Cl} \\ \text{>Cl} \end{array}$ ) bilden, der (neben anderen Komplexen) in der konzentrierten wäßrigen Lösung existieren und erst durch mehr Wasser in das blaue Kupferaquochlorid,  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_n]\text{Cl}_2$ , übergehen dürfte — wobei also die Farbveränderung durch eine Komplexänderung hervorgerufen wird. Über die wahre Zusammensetzung solcher Komplexe in Lösungen ist aber noch nichts Sicheres bekannt; es ist also z. B. noch nicht entschieden, ob in wäßrigen Kupfersalzlösungen der Kupfertetraquokomplex  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_4$  oder der Kupferhexaquokomplex  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_6$  oder ein noch wasserreicherer vorhanden ist.

Vermittels der optischen Untersuchung kann man aber auch derartige Fragen lösen, und damit zugleich die Einfachheit und Überlegenheit dieser optischen Methode der Konstitutionsbestimmung gegenüber anderen physikochemischen Methoden beweisen, da letztere zum Teil nachweislich zu unrichtigen Resultaten geführt haben.

Als geeignetes Versuchsobjekt haben wir zunächst die ammoniakalischen Kupferlösungen gewählt und ermittelt, ob und in welcher Weise das in den festen Kupfertetramminsalzen  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$  enthaltene komplexe Kation durch Wasser und andere Lösungsmittel, sowie durch Alkalien verändert wird, ob also z. B. in Wasser wasserreichere Komplexe, wie  $\text{Cu} \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array}$ , bei Überschuß von Ammoniak ammoniakreichere Komplexe wie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6$  oder auch in rein wäßrigen Lösungen ammoniakärmere Komplexe wie  $\text{Cu} \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{array}$  vorhanden sind, ob die durch Alkalien gebildete komplexe Kupferammoniakbase der Formel  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  oder der Formel  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$  entspricht u. a. m.

Nach Dawson und McCray<sup>1)</sup> ist allerdings durch Bestimmung des freien Ammoniaks in ammoniakalischen Kupferlösungen mit Hilfe einer Verteilungsmethode für die Lösungen der Salze die Existenz des auch in den festen Salzen vorhandenen Komplexes  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  nachgewiesen worden, wobei aber die Frage offen bleibt, ob dieser Komplex in wäßriger Lösung nicht auch als  $\text{Cu} \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array}$  hydratisiert ist. Dagegen soll ebenfalls nach Dawson in einer solchen alkali-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1900, 1239; 1901, 107; 1906, 1666.

sierten Lösung der ammoniakärmere Komplex  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ , also die Base Kupferdiamminhydrat  $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$  vorhanden sein, eine Angabe, die Bonsdorff<sup>1)</sup> durch Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigt zu haben glaubt. Tatsächlich konnte aber optisch gezeigt werden, daß in allen ammoniakalischen Kupferlösungen optisch dieselben einfachsten Verhältnisse obwalten.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in der früher beschriebenen Art durch das König-Grünbaum-Martenssche Spektralphotometer quantitativ verglichen. Das Absorptionsverhältnis oder die »Molekular-Extinktion«  $A = \frac{E}{C}$  wurde für die drei Quecksilberlinien  $\lambda = 436$  (blau),  $\lambda = 546$  (grün) und  $\lambda = 576$  (gelb) ermittelt. Die zugehörigen Werte des Absorptionsverhältnisses werden mit  $A_{436}$ ,  $A_{546}$  und  $A_{576}$  bezeichnet. Je nach den Konzentrationen und Schichtdicken konnten natürlich häufig nur eine oder zwei Linien zur Messung benutzt werden.

Tabelle I.

A-Werte wäßriger Lösungen von  $\text{CuSO}_4 + n$  Mol.  $\text{H}_3\text{N}$ .

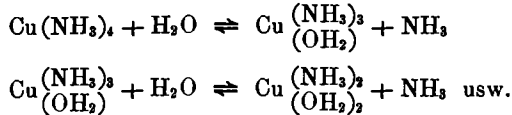
Mol. $\text{NH}_3$	4.1	6	8	10	20	40	100	200
a. für die grüne Linie $A_{546}$ .								
n: 2 <sup>2)</sup>	36.0	—	36.8	—	—	—	—	—
n: 5	33.4	35.6	36.4	—	36.6	—	—	—
n: 25	—	—	32.0	33.4	36.8	37.4	36.6	37.2
n: 50	—	—	—	30.2	34.4	37.0	36.8	36.8
n: 100	—	—	—	26.2	31.0	34.4	36.4	36.6
2. für die gelbe Linie $A_{576}$ .								
n: 5	44.0	47.2	48.4	—	48.8	—	—	—
n: 50	—	—	—	38.4	44.0	48.8	49.2	—

Wie die Tabelle zeigt, wird die Farbe aller Lösungen durch eine mit wachsender Verdünnung wachsende Menge Ammoniak schließlich konstant; also bei allen Konzentrationen schließlich derselbe ammoniakreichste Komplex gebildet, für den im Mittel die Werte  $A_{546} = 36.8$  und  $A_{576} = 49.0$  charakteristisch sind. Diese beiden Grenzwerte treten ferner stets bei denselben Konzentrationen auf, zeigen also die Vollendung der Bildung dieses Kupferammoniakkomplexes an. Da diese Werte in konzentriertesten überhaupt erhältlichen Lösung schon durch reichlich 4 Mol.  $\text{H}_3\text{N}$  (die zur Lösung des zuerst gefällten Kupferhydrats gerade erforderliche Menge) fast erreicht und auch bei sehr großem Ammoniaküberschuß nicht überschritten werden, so geht daraus hervor, daß das

<sup>1)</sup> Ztschr für anorgan. Chem. 41, 132 [1904].

<sup>2)</sup> n: 2 bedeutet »halbnormal«.

Kupfer in wäßrig-ammoniakalischer Lösung vier, aber auch nur vier Ammoniak-Moleküle addiert, daß also der Komplex im gelösten wie im festen Zustande Kupfertetrammin  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  ist. Nur bei großer Verdünnung und geringem Ammoniak-Überschuß werden, zufolge der alsdann vorhandenen niedrigeren A-Werte, die tiefenfarbigen Kupfertetramminkomplexe in hellerfarbige verwandelt, zweifellos dadurch, daß partiell das Ammoniak herausgenommen und wohl durch Wasser ersetzt wird, daß also Gleichgewichte folgender Komplexe gebildet werden:



Diese Gleichgewichte liegen aber so sehr auf der Seite des Kupfertetrammins, daß letzteres selbst bei großer Verdünnung, also großem Überschuß von Wasser schon durch relativ geringen Ammoniak-Überschuß praktisch vollständig vor Zersetzung geschützt wird. Hierdurch äußert sich zugleich die viel stärkere Affinität des Kupfers zum Ammoniak als zum Wasser.

Durch diese optische Methode wird auch ein Widerspruch zwischen zwei früheren Angaben beseitigt. Nach Locke und Forsall<sup>1)</sup> soll der Kupferammoniak-Komplex auch bei erheblichen Verdünnungen ohne entsprechendes Wachstum des Ammoniak-Überschusses konstant bleiben; nach Dawson<sup>2)</sup> soll derselbe Komplex umgekehrt selbst bei großem Ammoniak-Überschuß nie vollständig gebildet werden. Tatsächlich liegt die Wahrheit nach den obigen Versuchen in der Mitte. Zugleich zeigt sich durch die Lösung dieses Widerspruchs die Einfachheit und Sicherheit der optischen Methode im Unterschiede zu den von den genannten Forschern verwandten rechnerisch und experimentell komplizierten Verteilungsmethoden. Beiläufig sei noch bemerkt, daß Dawsons Zahlen sich auch nicht dem Massenwirkungsgesetz fügen, da z. B. bei Überschuß von Ammoniak in  $\frac{n}{40}$ -Kupferlösungen auf 1 Atom Cu nur 3.5, in  $\frac{n}{20}$ -Lösungen nur 3.6, in  $\frac{n}{5}$ -Lösungen nur 3.8 Mol. Ammoniak, im Maximum also niemals 4 Mol. an Kupfer gebunden sein sollen.

Die folgende Tabelle II zeigt die optische Identität aller untersuchten Sauerstoff- und Haloidsalze des Kupfers für sehr große Konzentrationsgebiete in wäßrigem Ammoniak, dessen Überschuß

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 1904, 268.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1906, 1672.

stets so groß war, daß für jede Lösung konstante A-Werte erhalten wurden.

Tabelle II.  
A-Werte verschiedener Kupfersalze in überschüssigem wäßrigem Ammoniak.

Konzentration	blaue Linie A <sub>486</sub>		grüne Linie A <sub>546</sub>			gelbe Linie A <sub>576</sub>
	CuSO <sub>4</sub>	Cu(OAc) <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	CuBr <sub>2</sub>	Cu(OAc) <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>
n : 2	1.04	—	37.4	36.0	—	49.4
n : 5	—	—	36.2	—	—	48.8
n : 8	1.00	—	—	—	—	—
n : 25	1.04	1.00	37.2	—	36.8	50.0
n : 32	1.02	—	—	—	—	—
n : 50	—	—	36.8	36.0	36.6	49.2
n : 100	—	—	36.6	—	37.0	49.2
n : 200	—	—	36.6	—	36.6	—

Dieselbe optische Identität zeigen aber bemerkenswerter Weise zufolge der Tabelle III auch die mit beliebigem Überschuß von Natron versetzten Ammoniak-Lösungen von Kupfersalzen, sowie die Lösungen von Kupferhydroxyd in überschüssigem Ammoniak.

Tabelle III.  
A-Werte ammoniakalischer Kupferlösungen + n Mol. Natron  
im Konzentrationsgebiet  $\frac{n}{50}$  bis  $\frac{n}{200}$ .

	CuSO <sub>4</sub> oder Cu(OAc) <sub>2</sub> in wäßrigem Ammoniak				Cu(OH) <sub>2</sub>
	ohne NaOH	+ 1 NaOH	+ 10 NaOH	+ 200 NaOH	n H <sub>3</sub> N
A <sub>546</sub> (grün)	36.6	36.8	36.2	36.2	36.9
A <sub>576</sub> (gelb)	49.2	48.4	—	48.0	—

Damit ist die Zusammensetzung der nicht isolierbaren Kupferammoniakbase eindeutig bestimmt. Sie ist nicht nach Dawson<sup>1)</sup> Kupferdiamminhydrat Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, sondern Kupfertetramminhydrat [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>. Da ferner diese Base zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen von Bonsdorff<sup>2)</sup> sehr schwach ist, sind bei Anwesen-

<sup>1)</sup> Eine freundliche Privatmitteilung des Hrn. Dawson bestätigt unsere Versuche und erklärt seine früheren abweichenden Resultate dadurch, daß die von ihm untersuchten ammoniakalischen Kupferlösungen kolloidales Kupferhydroxyd enthalten haben.

<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. 41, 132 [1904].

heit eines zweihundertfachen Überschusses von Natron sicher nicht mehr die Ionen, sondern praktisch nur noch undissoziierte Moleküle vorhanden; es ist also die wirkliche Base optisch untersucht worden.

Die kleine Tabelle IV zeigt endlich, daß wäßrig-ammoniakalische Kupferlösungen auch innerhalb weiter Temperaturgrenzen keinen unter den Versuchsbedingungen nachweisbaren optischen Temperaturkoeffizienten besitzen, daß also das chromophore Kupfertetrammin (bei genügendem Ammoniak-Überschuß) sich in der Lösung nicht verändert.

Tabelle IV.

A-Werte für die grüne Linie im Kupfersulfat in überschüssigem, wäßrigen Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen.

Konzentration	t = 20°	t = 70°
n : 25	37.0	37.0
n : 50	36.6	36.6

Die bisherigen Versuche zeigen streng genommen nur, daß der Komplex in allen untersuchten Lösungen auf ein Kupferatom vier Mol. Ammoniak enthält; sie schließen aber die Möglichkeit noch nicht aus, daß in diesem Radikal außerdem noch Wasser (nach Art der Aquoverbindungen) an das Metall gebunden ist. Auch diese Frage läßt sich auf optischem Wege, und zwar verneinend beantworten, nämlich durch Untersuchung von Kupfersalzen in nicht-wäßrigen Lösungen bei Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak. Freilich eignete sich hierzu, wegen der Unlöslichkeit aller Salze anorganischer Säuren in nicht-wäßrigen Medien (auch die Kupferhaloide werden aus Alkohollösung durch Ammoniakgas als blaue Kupfertetramminhaloide gefällt) nur Kupferacetat. Die Tabelle V zeigt wieder die optische Identität dieser Lösungen in drei verschiedenen Medien bei genügendem Überschuß an Ammoniak.

Tabelle V.

Mittelwerte von A für Kupferacetat + n Ammoniak.

	in Wasser	in Methyl- alkohol	in Äthyl- alkohol
A <sub>546</sub> (grün)	36.8	37.4	36.8
A <sub>436</sub> (blau)	1.00	1.02	0.96

Hiernach ist also zunächst in allen tiefblauen ammoniakalischen Lösungen von Kupferacetaten Kupfertetramminacetat  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OAc})_2$  vorhanden; es sind also durch das Ammoniak beide Acetylgruppen

vom Kupfer als Anionen abgetrennt worden, was deshalb hervorzuheben ist, weil nach Sidgwick und Tizard<sup>1)</sup> in den rein wäßrigen blaugrünen Kupferacetatlösungen nicht Kupfer-Ionen oder wohl richtiger Kupfertetraquo-Ionen  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_4$ , sondern selbst bei großer Verdünnung fast nur die Ionen  $\text{Cu}(\text{OAc})'$  oder wohl richtiger die hydratisierten Ionen  $\left[ \text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{OAc} \\ (\text{OH}_2)_3 \end{smallmatrix} \right]'$  vorhanden sind.

Von allgemeinerer Bedeutung ist die optische Identität aller Kupferacetatlösungen trotz der Verschiedenheit der Lösungsmittel deshalb, weil diese Identität nicht eintreten dürfte, wenn sich die Lösungsmittel an der Zusammensetzung der komplexen Kupferkationen aktiv beteiligten, wenn also z. B. Wasser den Komplex  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{smallmatrix}$ , Methylalkohol den Komplex  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{OCH}_3)_2 \end{smallmatrix}$  usw. erzeugte. Denn daß eine solche Beteiligung des Lösungsmittels an der Komplexbildung auch die Farbe der gelösten Salze beeinflußt, das zeigt außer zahlreichen bekannten Beispielen gerade auch für unseren Fall die Tatsache, daß festes Kupferacetat von allen ammoniakfreien Flüssigkeiten, in denen es sich überhaupt löst, auch mit sehr wechselnder Farbnuance gelöst wird, nämlich von Wasser mit blaugrüner, von Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol mit smaragdgrüner Farbe, die außer dem mit zunehmendem Mol.-Gewicht der Alkohole, namentlich beim Vergleich von Methyl- und Äthylalkohol-Lösungen mit solchen von Amylalkohol, bereits sichtbar immer gelbstichiger wird. Noch deutlicher zeigen sich diese Unterschiede durch Bestimmung der A-Werten. Bei diesen Messungen konnten die wäßrigen Lösungen wegen ihrer stark abweichenden blaugrünen Farbe außer Betracht bleiben; die alkoholischen Lösungen wurden vermittels der hier geeignetsten violetten Quecksilberlinie  $\lambda = 404$  unter einander verglichen und ergaben folgende, von der Konzentration unabhängige Werte:

	Kupferacetat in Lösung von		
	Methylalkohol	Äthylalkohol	Amylalkohol
A <sub>404</sub>	22	26	55

Da nun die Verschiedenheit des Dissoziationsgrades optisch auch hier belanglos ist, weil nach der Tabelle V alle Lösungen von Kupfertetramminacetat  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OAc})_2$  in Wasser und Alkoholen trotz ihres sehr verschiedenen Dissoziationsgrades optisch identisch sind, so kann die optische Verschiedenheit aller ammoniakfreien Lösungen von Kupferacetat nur darauf zurückgeführt werden, daß in jeder dieser Lösungen chemisch verschiedene (obgleich im einzelnen noch unbekannt) Komplexe vor-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1908, 187.

handen sind, die wieder nur durch Betätigung der einzelnen Lösungsmittel an der Bildung der Komplexe entstanden sein können. Damit ist also der wichtige Satz nachgewiesen, daß Lösungsmittel, wenn sie in einen farbigen Komplex eintreten, auch dessen Farbe verändern. Und umgekehrt: Wenn sich nach Tabelle V die Farbe des Kupfertetramminkomplexes in verschiedenen Medien nicht ändert, so addieren sich die Lösungsmittel nicht an den Komplex. Der chemische Grund für das optisch verschiedene Verhalten von Kupfertetramminacetat und von Kupferacetat ist natürlich der, daß der Komplex  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  gesättigt und sehr beständig ist, während Kupferacetat  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  auch als Monohydrat  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ungesättigt ist und daher von den erwähnten verschiedenen Lösungsmitteln zu chemisch verschiedenen Komplexen, also z. B. durch Methylalkohol zu  $\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{OAc} \\ \text{OCH}_3 \end{pmatrix}_2$ , durch Äthylalkohol zu  $\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{OAc} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{pmatrix}_2$  usw. gelöst wird.

Aus der Konstanz der A-Werte ammoniakalischer Kupferlösungen für gelbes, grünes und blaues Quecksilberlicht unter allen in den Tabellen I—V angegebenen Bedingungen folgt also:

1. Die Unabhängigkeit der Farbe von der Konzentration, d. i. die Gültigkeit von Beer's Gesetz innerhalb aller untersuchten Konzentrationsgebiete,

2. die Unabhängigkeit der Farbe vom Dissoziationsgrade, also die Gleichfarbigkeit des ionisierten und des nicht ionisierten Anteils oder die Bestätigung des Satzes von Hantzsch, daß sich durch einfache Ionisation ohne gleichzeitige chemische Änderung auch die Farbe nicht ändert,

3. die Unabhängigkeit der Farbe vom Lösungsmittel und damit dessen Unfähigkeit, sich chemisch an das Kupfertetrammin unter Bildung neuer Komplexe anzulagern, da

4. die Unabhängigkeit der Farbe der von den an das Kupfertetrammin gebundenen Anionen  $\text{SO}_4, \text{Br}(\text{Cl}), \text{OAc}$  und  $\text{OH}$ , und damit die Berechtigung, diese Komplexe wenigstens innerhalb der Versuchsbedingungen als optisch unwirksam oder farblos zu betrachten<sup>1)</sup>.

Kupfer-Alkylamin-Komplexe sind im Gegensatz zum Kupfertetrammin sehr wenig stabil; das durch Methylamin, Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin aus Kupfersalzen gefällte Hydroxyd

<sup>1)</sup> Die »Farblosigkeit« ist natürlich nur relativ; die aprioristische Annahme, daß jedem Atom und jeder Atomgruppe eine spezifische, wenn auch meist geringe Lichtabsorption zukommt, ist ja auch kürzlich von T. Retzschinsky (Ann. Phys. 41, 27, 100) für farblose Salze in geschmolzenem Zustande nachgewiesen worden.



löst sich im Überschusse der Amine nicht oder nur sehr wenig auf — zweifellos deshalb, weil diese Basen bereits zu stark sind; denn die schwächeren Amine, wie Benzylamin und namentlich Pyridin, verhalten sich hierin wieder ähnlich dem schwächeren Ammoniak.

Genauer optisch untersucht wurden die in Lösungen vorhandenen

### Kupfer-Pyridin-Komplexe.

Die Bindekraft des Kupfers für Pyridin ist geringer als die für Ammoniak; denn in wäßrigen Lösungen von Kupfersulfat werden zufolge der Tabelle VI die gesamten Kupferionen der Kupferaquokomplexe bei gleichen Verdünnungen erst durch einen viel größeren Überschuß von Pyridin als von Ammoniak vollständig in die tiefblauen Pyridinkomplexe verwandelt.

Tabelle VI.

A-Werte für wäßrige Lösungen von  $\text{CuSO}_4 + n$  Pyridin.  
Grüne Linie  $A_{456}$ .

Mol. Pyridin	8	10	20	40	100
n : 5	—	36.0	42.4	—	—
n : 25	—	22.2	35.2	41.0	42.4
n : 50	15.2	17.2	26.0	35.0	41.4
n : 150	—	9.8	19.0	27.4	39.4

Auch hier wird, wie die Tabelle VII zeigt, die Farbe des Chromophors, d. i. des Kupfer-Pyridin-Komplexes, weder von der Natur des farblosen Anions, noch von der Verdünnung, d. i. vom Dissoziationsgrade, beeinflußt.

Tabelle VII.

A-Werte von wäßrigen Lösungen verschiedener Kupfersalze mit Überschuß von Pyridin.

	blaue Linie $A_{436}$	grüne Linie $A_{546}$		
	$\text{CuSO}_4$	$\text{CuSO}_4$	$\text{Cu}(\text{O}.\text{COCH}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{O}.\text{CHO})_2$
n : 5	—	42.4	—	—
n : 25	3.2	42.4	41.6	42.0
n : 50	—	41.4	41.2	42.6
n : 100	—	42.0	41.8	42.0

Der Wert  $A_{546}$  von rund 42 ist also für den in wäßrigen Lösungen vorhandenen pyridinreichsten Komplex charakteristisch.

In nicht wäßrigen Kupferacetat-Pyridin-Lösungen ist dagegen, wie die Tabelle VIII zeigt, zufolge der viel kleineren, aber ebenfalls kon-

stanten Werte  $A_{546}$  von rund 21 ein anderer Komplex vorhanden, der nicht nur im Grün, sondern auch im Blau viel weniger absorbiert.

Tabelle VIII.

A-Werte von Kupferacetat in reinem und in alkoholischem Pyridin.

	blaue Linie $A_{436}$		grüne Linie $A_{546}$	
	Cu(OAc) <sub>2</sub> in reinem Pyridin	Cu(OAc) <sub>2</sub> in Alkohol + n Pyridin	Cu(OAc) <sub>2</sub> in reinem Pyridin	Cu(OAc) <sub>2</sub> in Alkohol + n Pyridin
n : 25	2.1	2.2	21.8	21.4
n : 50	2.0	2.3	21.4	21.0
n : 100	—	—	21.2	—
n : 250	—	—	20.8	21.4

Die optische Identität der Lösungen in reinem Pyridin und in alkoholischem Pyridin zeigt, daß in beiden derselbe pyridinhaltige Komplex vorhanden ist. Wahrscheinlich werden die Acetylgruppen, von denen schon in rein wäßriger Lösung nur eine abdissoziiert, in diesen kaum ionisierend wirkenden Medien beide am Kupfer fixiert bleiben, also der Komplex  $\text{Cu} \begin{matrix} (\text{OAc})_2 \\ \text{Py}_2 \end{matrix}$  gebildet worden sein.

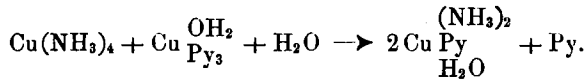
Der in wäßrigen Pyridinlösungen enthaltene Komplex dürfte, da er viel tiefer farbig ist, wohl auch mehr als zwei stark »auxochrom« wirkende Pyridinmoleküle enthalten. Daß aber vom Pyridin nicht wie vom Ammoniak in Lösung vier, sondern weniger Moleküle fixiert werden, ergibt sich aus Folgendem: Wenn im wäßrigen Pyridin das dem Kupfertetrammin analoge Kupfertetrapyridin  $\text{CuPy}_4$  enthalten wäre, dann sollte eine optisch konstante Kupferammoniaklösung ( $\text{CuX}_2 + n \text{H}_3\text{N}$ ) beim Vermischen mit einer optisch konstanten Kupferpyridinlösung ( $\text{CuX}_2 + m \text{Py}$ ) von gleicher Kupferkonzentration entweder einen zwischen beiden A-Werten liegenden Mittelwert von A, oder, da nach Obigem Ammoniak leichter als Pyridin vom Kupfer fixiert wird, also sich vielleicht lauter Komplexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  bilden könnten, im Maximum den A-Wert der Kupferammoniaklösung ergeben. Tatsächlich ergab sich aber der Mischungswert von A bei verschiedenen Versuchen (mit wechselndem Überschuß von Ammoniak und Pyridin) stets kleiner als jeder der beiden A-Werte. Als Beispiel sei nur ein Versuch angeführt:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{CuSO}_4 + n \text{H}_3\text{N}) \quad A_{546} = 42.6 \\ (\text{CuSO}_4 + m \text{Py}) \quad A_{546} = 36.6 \end{array} \right\} \text{nach der Mischung } A_{546} = 34.0.$$

Diese Tatsache, daß bei der Mischung ein neuer Komplex von minder intensiver Farbe gebildet worden ist, der also dem viel heller farbigen Kupferaquokomplex bereits näher steht, zeigt also zunächst

sicher, daß in Kupfer-Pyridin-Lösungen nicht der Komplex  $\text{CuPy}_4$ , enthalten ist, und daß die durch Umsatz mit dem Kupfertetrammin  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  gebildeten gemischten Komplexe gleichzeitig das schwächer auxochrom wirkende Wasser aufgenommen haben. Dieses eigenartige Phänomen läßt sich nur so erklären: Da der Komplex  $\text{CuPy}_4$  gerade wegen dieser Erscheinung in wäßrigen Pyridinlösungen nicht existieren kann, kommen nur Komplexe mit 3 oder mit 2 Mol. Pyridin in Betracht, die wohl durch Addition von Wasser auf den Typus  $\text{MeR}_4$  gebracht werden, also den Formeln  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{Py}_3 \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix}$  oder  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{smallmatrix}$  entsprechen.

Am einfachsten läßt sich die beim Zusatz von Kupfertetramminlösung unter Farbaufhellung eintretende, natürlich nur partielle Umsetzung mit Hilfe des Tripyridin-Komplexes formulieren wie folgt:



Aus den hier gewonnenen Resultaten ergibt sich endlich auch mit großer Wahrscheinlichkeit, daß das Kupfer, wenigstens in Lösung, selbst dann nur vier Gruppen zu addieren, also nur Komplexe von der Form  $\text{CuR}_4$  zu bilden vermag, wenn die addierten Stoffe im Überschuß oder sogar als Lösungsmittel vorhanden sind. So besteht selbst in stark ammoniakalischer Lösung nur Kupfertetrammin,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ , das in wäßriger Lösung kein Wasser und in alkoholischen Lösungen keine Alkohole zu addieren vermag; so werden selbst in pyridinhaltigen und reinen Pyridinlösungen sogar stets weniger als 4 Mol. Pyridin vom Kupfer fixiert. Dasselbe scheint auch für rein wäßrige Lösungen zu gelten; denn da bekanntlich krystallisierter Kupfervitriol  $\text{SO}_4\text{Cu}, 5 \text{H}_2\text{O}$  dasselbe Absorptionsverhältnis besitzt wie wäßrige (schwach saure) Kupferlösungen, so können nach dem überall bestätigten Satze: Identität der Farbe = Identität der Komplexe, entweder nur Komplexe  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_5$  oder nur Komplexe  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_4$ , also auch in wäßriger Lösung nicht wasserreichere Komplexe, z. B.  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_6$ , vorhanden sein. Da nun stabile Komplexe von der Form  $\text{CuR}_5$  ebenso wenig wie solche von der Form  $\text{CuR}_3$  bekannt sind, werden wäßrige Kupfersalzlösungen so gut wie sicher nicht Pentaquokomplexe, sondern die den Kupfertetramminkomplexen analogen Kupfertetraquokomplexe enthalten, entsprechend der von WERNER stets befürworteten Formel des festen Kupfervitriols  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{SO}_4, \text{aq}$ . Da jedoch neuerdings Ad. GRÜN und F. BOCKISCH <sup>1)</sup> die von ihnen isolierten Glykol- und Glycerin-Verbindungen  $\text{CuSO}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4,$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3465 [1908].

3  $C_2H_5(OH)_2$ ,  $H_2O$  zum Teil auf den Typus  $CuR_6$  zurückführen, und da auch feste Kupfersulfat-Doppelsalze als Hexahydrate, z. B.  $(H_4N)_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $6 H_2O$ , sowie nach Werner <sup>1)</sup> feste Äthylendiaminsalze von der Form  $Cu \begin{pmatrix} NH_2 \cdot CH_2 \\ NH_2 \cdot \dot{C}H_2 \end{pmatrix}_3 X_2$  und nach P. Pfeiffer <sup>2)</sup> feste Hexapyridinsalze  $CuPy_6X_2$  bekannt sind, so ist diese Frage noch nicht definitiv entschieden. Doch sei wenigstens darauf hingewiesen, daß in den bisher nur in festem Zustande beständigen komplizierten Additionsprodukten nicht alle Addenden in komplexer Bindung mit dem Kupfer vereinigt zu sein brauchen, ja daß eine solche Annahme nicht einmal wahrscheinlich ist, da man nach Pfeiffer <sup>2)</sup> noch viel kompliziertere Additionsprodukte, z. B.  $Cu(NO_3)_2$ ,  $6 Py$ ,  $3 H_2O$ , in fester Form kennt.

#### Zusammenfassung.

1. Alle Cuprerverbindungen sind in allen wäßrigen und alkoholischen Ammoniaklösungen optisch identisch und enthalten als Chromophor ausschließlich den Kupfertetramminkomplex  $Cu(NH_3)_4$ . Auch die Kupferammoniakbase ist Kupfertetramminhydrat  $Cu(NH_3)_4(OH)_2$  und nicht, wie bisher angenommen, Kupferdiamminhydrat.

2. Alle diese Kupferlösungen mit dem Komplex  $Cu(NH_3)_4$  werden gleich den anderen bisher untersuchten, völlig gesättigten, farbigen Komplexen  $CrO_4$ ,  $Cr_2O_7$  und  $MnO_4$  (natürlich nur innerhalb ihres Existenzgebietes und innerhalb des untersuchten sichtbaren Spektralgebietes) weder durch Veränderungen der Temperatur noch des Dissoziationsgrades, noch der Lösungsmittel merklich verändert. Scheinbare Abweichungen sind auf Veränderung der Komplexe, also z. B. auf Bildung des Triammin-Aquo-Komplexes  $Cu \begin{pmatrix} NH_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}_3$  zurückzuführen.

3. Alle Kupfersalze, auch Kupferacetat, werden in wäßrigem Pyridin, bei genügendem Überschuß des letzteren, ebenfalls optisch identisch; der darin enthaltene Kupferpyridinkomplex ist unbeständiger als Kupfertetrammin und enthält sicher nicht vier, sondern weniger, wahrscheinlich nur 3 Mol. Pyridin, entspricht also wohl der Zusammensetzung  $Cu \begin{pmatrix} Py_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}$ .

Kupferacetatlösungen in reinen und in alkoholischen Pyridinlösungen enthalten einen anderen, schwächer farbigen und daher wohl noch pyridinäreren Komplex, wahrscheinlich mit 2 Mol. Pyridin, entsprechend der Formel  $Cu \begin{pmatrix} Py_2 \\ (OAc)_2 \end{pmatrix}$ .

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 218 [1899].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 101 [1905].

4. Kupferacetatlösungen in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol sind optisch wesentlich von einander verschieden und enthalten daher lauter verschiedene, durch Addtion der Lösungsmittel an die ungesättigte Verbindung  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  entstandene Komplexe.

5. Aus der hierdurch erwiesenen Tatsache, daß Wasser und Alkohole beim Eintritt in den Komplex auch dessen Farbe verändern, folgt, daß Kupfertetrammin in allen Lösungen als solches, also nicht in Form komplizierterer Komplexe, etwa von der Form  $\text{Cu} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{matrix}$ , gelöst wird.

6. Zuzufolge dieses Verhaltens der Kupfersalze in wäßrigem Ammoniak und in Pyridin, sowie der optischen Identität von festem Kupfervitriol mit dessen wäßriger Lösung bildet das Kupfer, wenigstens in Lösung, nur Komplexe vom Typus  $\text{CuR}_4$ , besitzt also die Koordinationszahl 4.

#### 674. Einar Billmann: Organische Quecksilberverbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

In einer Mitteilung in diesen Berichten 1908, S. 2087 ff. haben die HHrn. Schrauth und Schoeller eine interessante Untersuchung über verschiedene organische Quecksilberverbindungen publiziert. Es handelte sich dort zunächst um die Darstellung von in der Methylengruppe mercurisubstituierten Malonestern. Ich bin vor mehreren Jahren mit der Darstellung und Untersuchung derartiger Körper beschäftigt gewesen und habe damals ein Dimercurimalonesteracetat und -chlorid wie auch verschiedene mercurisubstituierte Malonsäuren beschrieben. Auch habe ich nachgewiesen daß das Quecksilber beim Verseifen nicht abgespalten wird. Diese Untersuchungen, welche den genannten Verfassern nicht bekannt zu sein scheinen, sind in diesen Berichten 35, S. 2580 ff. [1902], mitgeteilt worden. Ich bin übrigens zurzeit damit beschäftigt, die Verseifung näher zu untersuchen und die Darstellung eines Quecksilberderivats einer monoalkylsubstituierten Malonsäure und des entsprechenden Malonesters zu versuchen. Seinerzeit gelang es mir nicht, eine derartige Verbindung zu erhalten.

In derselben Mitteilung habe ich gezeigt, daß eine Reihe von ungesättigten Säuren leicht mit Mercurisalzen reagieren, indem dabei Körper gebildet werden, welche komplex am Kohlenstoff gebundenes Quecksilber enthalten. Eine Ausnahme bilden jedoch fumaroide Säuren, welche zwei elektronegative Reste in *trans*-Stellung enthalten, also z. B. Fumarsäure und Mesaconsäure wie auch gewöhnliche Zimtsäure, in welchen das Phenyl in dieser Hinsicht ganz dieselbe Wirkung ausübt, wie eine der Carboxylgruppen in der Fumarsäure.