

318. Wilhelm Traube, Gerda Glaubitt und Veronika Schenck: Über Kupferoxyd-äthylendiamin-Cellulose.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli 1930 von Hrn. W. Traube; eingegangen am 29. Juli 1930.)

Das durch Auflösen von Kupferhydroxyd in wäßrigem Äthylendiamin entstehende Cupri-äthylendiamin-hydroxyd $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2^1$ setzt sich, wie vor einer Reihe von Jahren gezeigt wurde²⁾, mit Glycerin unter Entstehung des Cupri-en-cupri-glycerats $[\text{Cu}(\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{O})_2][\text{Cu}(\text{en})_2]$ um, eines Analogons des Natrium-cupri-glycerats $[\text{CuO}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{O}).\text{CH}_2.\text{O}]\text{Na}$, das schon früher von Bullnheimer³⁾ aus einer natronalkalischen Kupferoxyd-Glycerin-Lösung isoliert worden war. Jede der beiden salzartigen Verbindungen enthält komplex gebundenes Kupfer im Anion; an die Stelle des Alkalis der Bullnheimerschen ist im Kation der ersten Verbindung der $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Komplex getreten. Die beiden Kupferatome dieser Verbindung sind also in verschiedener Weise komplex gebunden. Unter Entstehung von salzartigen Verbindungen des gleichen Typus setzt sich das Cupri-en-hydroxyd auch mit anderen Polyoxy-Verbindungen um, und es war mit der Auffindung des Cupri-en-cupri-glycerats die Grundlage gegeben, um im Prinzip auch die Verbindungen formulieren zu können, die bei der Einwirkung sowohl des Cupri-en-hydroxyds als auch des in der Schweizerschen Lösung enthaltenen Cupri-tetrammin-hydroxyds auf Cellulose — ebenfalls eine Polyoxy-Verbindung — entstehen, indem ihre Bildung der Auflösung der Cellulose in den beiden Medien offenbar vorausgeht.

Bezüglich der Herstellung dieser Cellulose-Lösungen sei vorweg bemerkt, daß Cellulose sich in einer mit Kupferhydroxyd gesättigten wäßrigen Ammoniak-Lösung zunächst nur wenig auflöst. Erst wenn man — wie in der Technik seit jeher bekannt ist — dem Gemisch noch festes Kupferhydroxyd zufügt, erfolgt rasche Auflösung, und zwar sowohl der Cellulose wie des Kupferhydroxyds. Auch in der von vornherein viel kupfer-reicher zu gewinnenden Kupfer-äthylendiamin-Lösung wird Cellulose erst nach Hinzufügen weiteren festen Kupferhydroxyds gemeinsam mit diesem in größerer Menge aufgenommen.

Aus der Existenz des oben erwähnten Cupri-en-cupri-glycerats wurde nun in bezug auf die Reaktion zwischen Cellulose und Cupri-en- bzw. Cupri-tetrammin-hydroxyd gefolgert, daß dabei gleichfalls Verbindungen entstehen müssen, die Kupfer sowohl im Kation wie im Anion enthalten; letzteres wieder direkt komplex gebunden, ersteres einem $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -bzw. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Komplex angehörig. Die Frage, wieviel Kupfer hierbei, auf eine $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ -Gruppe der Cellulose berechnet, ins Anion eintritt, blieb damals offen.

Kurt Hess und Messmer⁴⁾ sind etwas später auf Grund polarimetrischer Messungen an den Auflösungen der Cellulose in Schweizerscher Lösung zu der gleichen Auffassung hinsichtlich der Einwirkung der letzteren auf Cellulose gelangt, und das in den Arbeiten des einen von uns für die Konstitution derartiger Cellulose-Lösungen zuerst formulierte Prinzip ist jetzt

¹⁾ en = Äthylendiamin.

³⁾ B. 32, 2347 [1899].

²⁾ B. 55, 1899 [1922].

⁴⁾ B. 55, 2432 [1922].

wohl allgemein angenommen. Wir haben uns nunmehr die Aufgabe gestellt, diejenigen Kupfermengen quantitativ zu erfassen, die in komplexe anionische Bindung übergehen, wenn Cellulose in Gegenwart überschüssigen Kupferhydroxyds sich mit Kupferoxyd-äthylendiamin oder Kupferoxyd-ammoniak umsetzt. Für quantitative nach dieser Richtung durchzuführende Untersuchungen sind die Auflösungen der Cellulose im Schweizerischen Reagens weniger geeignet wie diejenigen in Kupferhydroxyd-en-Lösungen, denn nur bei den letzteren handelt es sich um ein chemisch-einheitlich und gleichmäßig konstituiertes Medium: unabhängig von dem Prozentgehalt einer wäßrigen Lösung an Äthylendiamin, wird, wie früher gezeigt wurde⁵⁾, von zwei Molen Diamin entsprechend der Gleichung $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{en} = [\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ genau ein Mol. Kupferhydroxyd in Lösung gebracht. Dies kann nur so gedeutet werden, daß in einer mit Kupferhydroxyd gesättigten en-Lösung das freie Diamin verschwunden und seiner ganzen Menge nach Bestandteil des, aus vielen Komplex-Verbindungen des Kupfers bekannten, $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Kations geworden ist. In der Schweizerischen Lösung besteht im Gegensatz hierzu ein Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Kupfertetrammin-hydroxyd, das sehr zu Ungunsten des letzteren liegt, da auf mehrere Dutzend Ammoniakmoleküle erst 1 Molekül der Kupferbase kommt. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich zudem, wie später noch gezeigt werden wird, in einer zunächst nicht zu übersehenden Weise gerade dann, wenn eine Polyoxy-Verbindung, also auch Cellulose, in ihr in Gegenwart überschüssigen Kupferhydroxyds gelöst wird.

Unser Verfahren, die Menge des anionisch gebundenen Kupfers quantitativ zu ermitteln, wenn Cellulose bei Gegenwart überschüssigen Kupferhydroxyds in Kupferoxyd-en sich löst, geht von folgenden Tatsachen und Überlegungen aus. Bringt man zu einer mit Kupferhydroxyd gesättigten en-Lösung eine Carbonsäure, z. B. Oxalsäure — in einer zur Neutralisation der Kupferbase nicht hinreichenden Menge — so wird, wie der Versuch zeigt, die Aufnahmefähigkeit der Lösung für Kupferhydroxyd nicht erhöht. Dies ist leicht verständlich. Denn bereits beim Sättigen der en-Lösung mit Kupferhydroxyd sind die $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Komplexe bis zur Grenze der Möglichkeit entstanden und ihre Vermehrung deshalb ausgeschlossen; andererseits wird durch die Auflösung einer wie oben begrenzten Menge Oxalsäure aber auch keine Möglichkeit für die Bildung einer anderen löslichen Kupferverbindung geschaffen. Fügt man der mit Kupferhydroxyd gesättigten en-Lösung anstelle der Oxalsäure aber die äquimolekulare Menge einer Polyoxy-Verbindung — z. B. Weinsäure oder Glycerin oder Cellulose — zu, so steigt ihre Aufnahmefähigkeit für Kupferhydroxyd, und zwar deshalb, weil in der Lösung nunmehr Gelegenheit gegeben ist zur Bildung eines kupfer-haltigen Anions. Die Menge des im Kation enthaltenen Kupfers bleibt daneben unverändert — unter der alleinigen Voraussetzung, daß die Lösung, während sie die Polyoxy-Verbindung aufnimmt, sich mit Kupferhydroxyd sättigen kann, was durch Hinzufügen überschüssigen Metallhydroxyds erreicht wird. Dieses Mehr an Kupfer, welches die vorher mit Kupferhydroxyd gesättigte en-Lösung nach Auflösung einer Polyoxy-Verbindung — also auch von Cellulose — aufzunehmen vermag, ist zweifellos gleichzusetzen der Menge des Metallhydroxyds, welche bei der Auf-

⁵⁾ B. 44, 3319 [1911].

lösung bzw. der derselben vorausgehenden Salzbildung ins Anion der Verbindungen eintritt. Es scheint uns keine Möglichkeit gegeben, diese Versuche anders zu interpretieren⁶⁾.

Für die nach diesem Prinzip ausgeführten Versuche mit Cellulose als Polyoxy-Verbindung wurden 3 bis 15-proz. en-Lösungen verwandt, deren maximale Aufnahmefähigkeit für Kupferhydroxyd vorher genau ermittelt worden war⁷⁾. Zu einer solchen Lösung brachte man dann neben genügend festem Kupferhydroxyd eine abgewogene Menge Cellulose und zwar gewöhnlich nicht mehr, als zur Erzielung einer 0.8—3.2-proz. Cellulose-Lösung erforderlich war. Nach restloser Lösung der Cellulose wurde die Flüssigkeit noch eine Zeit lang mit dem in ihr suspendierten Kupferhydroxyd geschüttelt und darauf in einem gewogenen Teile der durch ein Filter gedrückten Lösung der Kupfergehalt festgestellt. Hieraus konnte dann der Kupfergehalt der Gesamtlösung errechnet und verglichen werden mit der aus dem Vorversuch bekannten Kupfermenge, die eine gleiche Menge der gleichen en-Lösung für sich allein maximal aufzunehmen imstande war. Die Differenz beider Werte ergab die Menge des von der angewandten, ihrem Gewicht nach bekannten, Cellulose anionisch gebundenen Kupfers.

Mit der Feststellung dieser Menge allein schien uns aber die Frage nach dem Kupfergehalt des Cellulose-Anions insofern noch nicht völlig geklärt, als noch Zweifel bestehen konnten, ob bei der gemeinsamen Einwirkung des Kupferhydroxyds und des Cupri-en-hydroxyds auf Cellulose bzw. bei deren darauffolgender Auflösung nicht etwa gewisse Cellulose-Mengen in Form eines einfachen Salzes bzw. Alkoholates gelöst werden, d. h. ohne daß sie gleichzeitig Kupfer ins Anion aufnehmen. Die erhaltenen Zahlenwerte sagen hierüber, da das Molekulargewicht der Cellulose nicht bekannt ist, nichts

⁶⁾ Die Tatsache, daß das Auflösen der Oxalsäure in einer mit Kupferhydroxyd gesättigten en-Lösung deren Aufnahmefähigkeit für Kupferhydroxyd nicht steigert, sofern die Oxalsäure nicht im Überschuß angewendet wird, ist ein schlüssiger Beweis dafür, daß in jener Lösung nachweisbare Mengen freies en nicht vorhanden sind, daß das letztere vielmehr seiner ganzen Menge nach in den Cu(en)_2 -Komplex übergegangen ist. Denn bestände in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen freiem en und etwa der Base $[\text{Cu en}](\text{OH})_2$, so würde gemäß dem Massenwirkungsgesetz nach dem Hinzufügen der Oxalsäure und dem dadurch bedingten Verschwinden eines Teiles der Hydroxyl-Ionen aus dem in Lösung vorhandenen freien en und dem zugefügten Kupferhydroxyd die Base $[\text{Cu en}](\text{OH})_2$ unter Wiederherstellung des Gleichgewichts sich neu bilden müssen; d. h. es müßte Kupferhydroxyd in Lösung gehen. Der Versuch zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist. Die Annahme eines auf der Anwesenheit freien en's basierenden Gleichgewichts in der mit Kupferhydroxyd gesättigten en-Lösung würde also durchaus dem Massenwirkungsgesetz widersprechen.

Im Gegensatz hierzu wird in einer mit Kupferhydroxyd gesättigten NH_3 -Lösung, in der tatsächlich ein Gleichgewicht zwischen NH_3 und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ besteht, die Aufnahmefähigkeit für Kupferhydroxyd auch dann schon erhöht, wenn ihr eine kleine Menge einer Säure wie Oxalsäure zugefügt wird, die keine Hydroxyle im Anion enthält. Die Auflösung des Kupferhydroxyds erfolgt hier lediglich aus der Tendenz, das durch den Neutralisationsvorgang gestörte Gleichgewicht wiederherzustellen.

⁷⁾ Man ging bei den Versuchen aus dem Grunde nicht von einer vorher mit Kupferhydroxyd gesättigten en-Lösung aus, weil derartige Lösungen infolge von Autoxydation sich allmählich verändern. Diese Fehlerquelle wird vermieden, wenn man eine in ihrer Zusammensetzung konstant bleibende wäßrige en-Lösung als Ausgangslösung benützt und deren maximale Aufnahmefähigkeit für Kupferhydroxyd zuvor sorgfältig bestimmt. Dieser Kupfergehalt ist natürlich allein abhängig von dem Gehalt der Lösung an Diamin.

aus. Um in dieser Beziehung bestimmte Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden Parallel- bzw. Modell-Versuche mit Dulcit ausgeführt, einer Polyoxy-Verbindung, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser für derartige Versuche besonders geeignet ist. Wir untersuchten das Verhalten des in 46 Teilen Wasser von 0° löslichen Polyalkohols bei seiner Auflösung in wäßriger Kupferen-Lösung und in Kalilauge bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupferhydroxyd, indem die Wassermengen dabei so klein gewählt wurden, daß sie bei der Versuchstemperatur zu einer Auflösung des Dulcits nicht annähernd ausreichten.

Brachte man Dulcit (1 Mol) bei 0° in eine Lösung von Cupri-en-hydroxyd (1 Mol) und fügte dem Gemisch noch 1 Mol Kupferhydroxyd zu, so erfolgte für kurze Zeit klare Lösung, die sich aber bald infolge von Krystallabscheidung trübte. Die auskristallisierte Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{26}O_6N_4Cu_2 + 8 H_2O$ und ist hiernach ein Analogon des obigen Cupri-en-cupri-glycerins, nämlich der Cupri-en-cupri-dulcit. Sie kann nicht anders als $[C_6H_{10}O_6Cu] [Cu(en)_2]$ formuliert werden, d. h. mit einem anionisch gebundenen Kupferatom und einem Cu-en₂-Komplex als Kation. Aus der Tatsache, daß in diesem Versuch die Menge des neu in Lösung gehenden Kupferhydroxyds und des sich lösenden Dulcits äquimolekular sind, muß der Schluß gezogen werden, daß der Dulcit ausschließlich unter Bildung eines zweiwertigen kupfer-haltigen Anions in Lösung geht und daneben nicht etwa teilweise auch unter Entstehung einfacher Dulcit-Anionen. Ebenso lehrreich ist das Verhalten des Dulcits einerseits zu Kalilauge allein, andererseits zu Lauge bei Gegenwart von Kupferhydroxyd. Bringt man Dulcit (1 Mol) mit einer zu seiner Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser zusammen, die 2 Mole Kaliumhydroxyd enthält, und fügt dazu überschüssiges Kupferhydroxyd, so geht zusammen mit dem Dulcit so viel des letzteren in Lösung, als sehr angenähert einem Mol entspricht. Schüttelt man ferner bei 0° Dulcit (1 Mol) mit einer kleinen, nur ein Mol Kaliumhydroxyd enthaltenden Wassermenge, so geht er nur zu einem Teil in Lösung. Die Lösung erfolgt jedoch quantitativ, sobald dem Gemisch noch Kupferhydroxyd zugefügt wird. Auch aus diesen Versuchen kann wieder nur gefolgert werden, daß die Aufnahme von Kupfer in komplexer Bindung bei allen Molekülen des Dulcits erfolgt. Die Tendenz der Polyoxy-Verbindungen, bei Gegenwart von Alkalien Kupferhydroxyd anionisch zu binden, ist offenbar außerordentlich stark. Wie orientierende Versuche ergaben, erfolgt die Auflösung von Kupferhydroxyd in der alkalischen Lösung einer Polyoxy-Verbindung unter Wärme-Entwicklung. Früher wurde auch schon festgestellt⁸⁾, daß eine Polyoxy-Verbindung, wenn sie sich in Kupfer-äthylen-diamin löst, Kupfer in komplexer Bindung im Anion aufnimmt, das sie dem Kupfer-en-Komplex unter Freisetzen von en entzieht. Die mit Dulcit gewonnenen Ergebnisse werden bestätigt durch analoge Versuche mit Biuret, das in seinem Verhalten zu Kupferhydroxyd und Alkalien sowie zu Kupferen-Lösung den Polyoxy-Verbindungen gleicht.

Biuret verbindet sich als solches ebensowenig mit Kupferhydroxyd wie eine Polyoxy-Verbindung. Bringt man es aber gleichzeitig mit Kupferhydroxyd und Alkali zusammen, so erfolgt, indem die bekannte rote Lösung entsteht, eine Vereinigung der drei Verbindungen unter Entstehung des

⁸⁾ B. 55, 1900 [1922].

von Schiff isolierten Kalium-cupri-biurets $[(C_2H_3N_3O_2)_2 Cu] K_2$. Bringt man nun das erst in 60 Teilen Wasser von 0° lösliche Biuret (1 Mol) mit einer zur Lösung bei weitem nicht hinreichenden Menge Wasser zusammen, die 1 Mol Kaliumhydroxyd enthält, so erfolgt beim Erwärmen zwar Auflösung des Biurets, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich aber zum großen Teil unverändert wieder ab. Wird dem Gemisch aber nunmehr Kupferhydroxyd (0.5 Mol) zugefügt, so erfolgt spontan Auflösung sowohl des Biurets wie des Metallhydroxyds, ein Resultat, das beweist, daß das Biuret, wenn es hier in Lösung geht bzw. sich mit dem Kalium- und Kupferhydroxyd umsetzt, quantitativ kupfer-haltige Anionen bildet.

Nachdem dieses Faktum beim Biuret und der gleiche Vorgang beim Dulcit festgestellt worden ist, ist die Schlußfolgerung berechtigt, daß auch Cellulose, wenn sie vor ihrer Auflösung mit Cupri-en-hydroxyd und Kupferhydroxyd in Reaktion tritt, hierbei ihrer ganzen Menge nach in kupfer-haltige Anionen übergeht.

Bezüglich der Menge dieses anionisch gebundenen Kupfers ergaben unsere zahlreichen und vielfach variierten Versuche — ihre Gesamtzahl beträgt etwa 150 —, daß im Höchsthfall ein Kupferatom auf eine $C_{12}H_{20}O_{10}$ -Gruppe der Cellulose ins Anion aufgenommen wird. Dieser Höchstgehalt wird dann erreicht, wenn man von einer mindestens 12—15-proz. en-Lösung ausgeht und diese in erheblichem Überschuß anwendet. Bei Versuchen mit verdünnteren en-Lösungen ergeben sich kleinere Werte; die niedrigsten Werte für anionisches Kupfer, die erhalten wurden, entsprechen etwa dem Verhältnis einer C_{12} -Gruppe zu 0.6 Atomen Kupfer. In derartigen Lösungen werden der Hauptsache nach also wohl C_{18} - oder C_{24} -Gruppen vorhanden sein, die ein Kupferatom komplex gebunden erhalten.

Die aus unseren Versuchen sich ergebenden Kupferwerte erwiesen sich bei gewissen Schwankungen für die jeweiligen Konzentrationen als gut reproduzierbar. Die Abweichungen sind außer auf Versuchsfehler wohl auf Temperatureinflüsse zurückzuführen. Denn wir haben unsere sich über die Dauer eines Jahres erstreckenden Versuche bei der jeweils herrschenden, natürlich nicht immer gleichen, Raumtemperatur ausgeführt. Wie oben schon erwähnt wurde, steigerten wir bei unseren Versuchen die Konzentration der Cellulose nicht über einen Gehalt von 3.2% in den jeweiligen Lösungen, und zwar lediglich deshalb, weil wir nicht über eine Apparatur verfügten, um die dann entstehenden sehr hoch viscosen Lösungen in angemessener Zeit durch ein Filter zu pressen. Auch ist es bei diesen wenig beweglichen Flüssigkeiten bei Versuchen in kleinem Maßstab mit Schwierigkeiten verbunden, eine völlig gleichmäßige Durchmischung der Komponenten zu erreichen, die zur Erzielung einwandfreier Resultate durchaus nötig ist. Es liegt indessen kein Grund zur Annahme vor, daß bei höheren Cellulose-Konzentrationen der Gehalt der Cellulose an anionisch gebundenem Kupfer sich wesentlich ändern müßte.

Es ist noch die Frage zu beantworten, welchen Kupfergehalt das Cellulose-Anion dann besitzt, wenn Cellulose ohne Gegenwart weiteren Kupferhydroxyds in einer gesättigten Kupfer-en-Lösung gelöst wird. Daß in diesem Fall von vornherein weniger Cellulose in Lösung gebracht werden kann, ist oben schon erörtert worden. Wir glauben auf Grund von früheren, oben schon einmal erwähnten, Versuchen die Annahme machen zu müssen, daß der Kupfergehalt des Cellulose-Anions auch in diesem Fall kein wesentlich anderer sein wird. Das ins Anion eintretende Kupfer wird in solchen Fällen dem im Überschuß vorhandenen Kupfer-en-hydroxyd entnommen werden unter Freisetzen von en. Wir haben ferner eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen Cellulose bei Gegenwart von überschüssigem Kupfer-

hydroxyd in alkali-haltigem en gelöst wurde. Eine wesentliche Steigerung der Menge des anionisch gebundenen Kupfers trat hierbei nicht ein.

Nachdem die Frage nach dem Kupfergehalt des Anions in der Kupfer-en-Cellulose-Lösung als geklärt angesehen werden kann, hätte es nahe gelegen, die hierfür angewendete Untersuchungsmethode auch auf die Auflösungen der Cellulose in Schweizerscher Lösung zu übertragen. Diese letzteren Cellulose-Lösungen sind mit dem gleichen Ziel in der letzten Zeit sehr eingehend von Kurt Hess⁹⁾ und Trogus nach ganz anderen Methoden untersucht worden, und es würde von Interesse sein, die hierbei erhaltenen Ergebnisse mit denen vergleichen zu können, die bei der Anwendung unserer hier beschriebenen Methode zu erhalten wären. Die Übertragung unseres Verfahrens auf die Schweizersche Lösung ist aber nicht ohne weiteres, jedenfalls nicht ohne umfangreiche Vorversuche, möglich und zwar aus folgenden Gründen. Wie bereits oben gezeigt wurde, wird die Aufnahmefähigkeit einer mit Kupferhydroxyd gesättigten Ammoniaklösung bereits dann gesteigert, wenn ihr eine Carbonsäure wie Oxalsäure zugefügt wird in einer zur Neutralisation des Kupfer-tetrammin-hydroxyds nicht hinreichenden Menge. Das hinzugefügte Kupferhydroxyd löst sich hier erneut auf, indem es sich mit dem reichlich in der Flüssigkeit vorhandenen Ammoniak zu neuem Kupfer-tetrammin-hydroxyd verbindet, bis das vor dem Oxalsäure-Zusatz bestehende Gleichgewicht zwischen Ammoniak und der Kupferbase sich wieder neu eingestellt hat. Ersetzt man die Oxalsäure durch Weinsäure oder eine andere Polyoxy-Verbindung, also auch durch Cellulose, so wird die Aufnahmefähigkeit der zuvor mit Kupferhydroxyd gesättigten Schweizerschen Lösung für weiteres Metallhydroxyd aber offensichtlich aus zwei Ursachen gesteigert werden; erstens wieder aus der Tendenz zur Herstellung des durch den Neutralisationsvorgang gestörten Gleichgewichts zwischen Ammoniak und der Kupferbase, zweitens aber durch Aufnahme von Kupfer in komplexer Bindung von seiten der hier entstehenden hydroxyl-haltigen Anionen. Das Verhältnis, in dem diese beiden Kupfermengen zueinander stehen, ist nicht ohne weiteres zu übersehen. Solange dies aber nicht wenigstens annähernd der Fall ist, kann unsere Methode nicht auf die Cellulose-Lösungen in Schweizerschem Reagens angewendet werden. Versuche zur Klärung der Frage sind in Angriff genommen.

Es ist uns schließlich gelungen, aus einer Auflösung der Cellulose in Kupfer-en-Lösungen verschiedener Konzentrationen durch Zusatz von Alkohol eine Substanz in fester Form abzuscheiden, welche Cellulose, en und Kupfer enthält. Diese Bestandteile stehen den Analysen zufolge zueinander in großer Annäherung in einem solchen Verhältnis, wie es eine Verbindung vom Typus des obigen Cupri-en-cupri-dulcits bzw. -glycerins fordert, der eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_{10}$ zu Grunde liegt. In der Substanz liegt also zweifellos die Verbindung oder eine der Verbindungen oder ein Gemisch der einander nahe stehenden und leicht ineinander übergehenden Verbindungen vor, die bei der gemeinsamen Einwirkung von Kupfer-en-Lösung und Kupferhydroxyd auf Cellulose entstehen. Die Substanz scheidet sich in großen, schleimigen, durchscheinenden Klumpen von dunkelblauvioletter Farbe aus, die nach dem Auspressen der Mutterlauge in eine elastische dehnbare Masse übergehen. Letztere erhärtet schließlich in einem mit einem alkalischen Trockenmittel beschickten Exsiccator im Laufe eines Tages und kann dann im Mörser gepulvert werden. Die in diesem Zustand analysierte Verbindung enthält auf eine C_{12} -Gruppe im Durchschnitt der Analysen 1.8 Mol en und 1.9 Atome Kupfer. Bringt man von dem Gesamtkupfer diejenige Menge in Abzug, die zur Ergänzung des gefundenen en's zum Komplex $[Cu(en)_2]$ erforderlich ist, so ergibt sich das Verhältnis $C_{12}H_{20}O_{10}:Cu(en)_2:Cu$ anionisch

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **126**, 369 [1927], **145**, 401 [1930].

im Durchschnitt wie 1:0.9:1.0. Dieses Verhältnis wurde bisher auch dann gefunden, wenn Lösungen angewendet wurden, bei denen die Bestimmung des anionischen Kupfers nach unserer obigen Methode einen geringeren Wert für dasselbe ergab. Das kann vielleicht daran liegen, daß im Moment der Ausscheidung ein, unter Freisetzung von en erfolgender, Übergang von Kupfer aus dem $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Komplex in das Anion statt hat, wie er früher schon beobachtet worden ist. Da wir aber bei der Ausfällung der neuen Cellulose-Verbindung bisher immer so wenig Alkohol verwendeten, daß die gelöste Cellulose sich nur teilweise in der obigen Form ausschied, so sind jene Resultate vielleicht auch darauf zurückzuführen, daß zuerst die kupfer-reicheren Verbindungen ausgefällt werden. Die umfassende analytische Bearbeitung des Gebietes, die bereits im Gange ist, wird über diese Fragen Klarheit schaffen. Die Isolierung der neuen Cellulose-Verbindung beseitigt aber schon jetzt jeden Zweifel daran, daß beim Zusammentreffen von Cellulose mit Kupfer-en-hydroxyd eine wirkliche chemische Umsetzung erfolgt und dabei eine oder mehrere Verbindungen entstehen, die zu dem gleichen Typus gehören, wie ihn unter gleichen Versuchsbedingungen andere einfachere Polyoxy-Verbindungen ebenfalls entstehen lassen. Die Abscheidung der Verbindung aus ihrer Lösung bedeutet eine direkte Bestätigung dessen, was sich vorher auf mehr indirektem Wege bezüglich der Natur der gelösten Verbindungen ergeben hatte.

Die trockne Cupri-en-cupri-cellulose quillt in Wasser wieder auf, ohne sich zu lösen; es findet — offenbar infolge von Hydrolyse — allmähliche Zersetzung der Verbindung statt. Dagegen löst sie sich in einer Kupfer-en-Lösung nach vorheriger Quellung vollständig wieder auf. Hiernach scheint zur Entstehung einer beständigen Kupfer-en-cellulose-Lösung ein Überschuß von Kupfer-en erforderlich zu sein. Es könnte auffallen, daß in der Verbindung das Verhältnis von Kohlenstoff zum $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Kation kein rationales ist. Das gleiche ist aber, wie Hess¹⁰⁾ und Trogus zeigten, auch bei der Normannschen Natrium-kupfer-cellulose der Fall, in welcher auf ein Kupferatom auch nur 1.5 Natriumatome kommen.

Für den Auflösungsprozeß der Cellulose in Kupfer-en-Lösung ist jetzt noch die Frage zu klären, worauf es zurückzuführen ist, daß die Cupri-en-cupri-cellulose von dem zugehörigen Alkali, d. h. von der Kupfer-en-hydroxyd-Lösung in Lösung übergeführt wird, während die eben erwähnte ihr nahestehende Natrium-cupri-cellulose im zugehörigen Alkali, d. h. in Natronlauge unlöslich ist, und daß in gleicher Weise die weiter unten beschriebene Guanidonium-cupri-cellulose in überschüssigem Guanidin ebenfalls nicht löslich ist.

Beschreibung der Versuche.

Bestimmung des beim Lösen von Cellulose in Cu-en-Lösung anionisch gebundenen Kupfers¹¹⁾:

I. Versuche mit 3-proz. en-Lösung.

a) Bestimmung der maximalen Aufnahmefähigkeit einer ca. 3-proz. en-Lösung für $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. Cu: Einer größeren Menge einer für eine Versuchsserie

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 145, 401 [1929].

¹¹⁾ Die genauere Beschreibung der Mehrzahl der in dieser und der folgenden Abhandlung erwähnten und vieler anderer diesbezüglicher Versuche ist in der im Mai 1930 der Berliner Universität eingereichten und demnächst zum Abdruck gelangenden Dissertation von G. Glaubitt enthalten.

dienenden ca. 3-proz. en-Lösung wurden 3 Proben von je etwa 15 ccm entnommen und diese unter Stickstoff bis zur Sättigung mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd geschüttelt, was, wie besondere Versuche ergeben hatten, nur kurze Zeit erfordert. Die Lösungen wurden dann zu ihrem größten Teil durch ein Glasfilter gedrückt und ihr Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt. In 9.3640 bzw. 11.5975 bzw. 8.9836 g der drei Lösungen wurden 0.1561 bzw. 0.1938 bzw. 0.1501 g Cu gefunden. Aus der Cu-Bestimmung der ersten Lösung ergibt sich folgendes: In den angewendeten 9.3640 g Lösung sind 0.1561 g Cu enthalten, welche 0.2396 g Cu(OH)_2 entsprechen. In den 9.3640 g der Lösung sind also neben 0.2396 g Cu(OH)_2 enthalten: $9.3640 \text{ g} - 0.2396 \text{ g} = 9.1244 \text{ g}$ der ursprünglichen en-Lösung. Daraus berechnet sich die maximale Aufnahmefähigkeit von 1 g der Ausgangs-en-Lösung für Kupfer zu 0.01711 g Cu. Aus den beiden anderen Kupfer-Bestimmungen berechnet sich dieser Wert zu 0.01715 bzw. zu 0.01715 g. Der Mittelwert beträgt also 0.01714 g.

b) Zu 10 ccm der obigen ca. 3-proz. en-Lösung im Gewicht von 9.9655 g, die sich in einer Flasche befanden, wurden 0.0846 g luft-trockne, entsprechend 0.0808 g wasser-freier, Cellulose und außerdem ein Überschuß von Kupferhydroxyd zugefügt. Die mit Stickstoff gefüllte Flasche wurde darauf 1 Stde. lebhaft geschüttelt und ein Teil der entstandenen Cellulose-kupfer-Lösung unter Stickstoffdruck durch ein Glasfilter gedrückt. Das Ablaufrohr des letzteren führte durch einen Gummistopfen, der direkt auf ein Wäageglas aufgesetzt war. In der in das letztere gelangten Lösung, welche 6.1954 g wog, wurde das Kupfer elektrolytisch zu 0.1081 g bestimmt, welche letztere Menge 0.1659 g Cu(OH)_2 entspricht. Bringt man diese Gewichtsmenge Cu(OH)_2 vom Gewicht der Analysenlösung in Abzug, so ergibt sich, daß in der letzteren 6.1954 — 0.1659 = 6.0295 g Ausgangs-en-Lösung + Cellulose enthalten waren. Daraus konnte errechnet werden, daß aus der für den Versuch hergestellten Mischung von 9.9656 g Ausgangs-en-Lösung und 0.00846 g Cellulose im Gesamtgewicht von 10.0501 g eine an Cu(OH)_2 gesättigte Cellulose-Lösung geworden war, deren Gewicht 10.3266 g betrug. Die Differenz $10.3266 - 10.0501 \text{ g} = 0.2765 \text{ g}$ ist gleich der Cu(OH)_2 -Menge, die gleichzeitig mit der Auflösung der Cellulose aus dem überschüssig zugefügten Kupferhydroxyd von der Lösung aufgenommen worden war. Da die Lösung völlig mit Cu(OH)_2 gesättigt war, so ist in der aufgenommenen Menge sowohl dasjenige Kupferhydroxyd enthalten, welches zur Überführung des gesamten en in den Cu(en)_2 -Komplex diente, als auch dasjenige Kupferhydroxyd, das in das Cellulose-Anion eintrat. 0.2765 g Cu(OH)_2 enthalten 0.1801 g Cu.

Die maximale Aufnahmefähigkeit für Kupfer von 1 g der für den Versuch verwendeten ca. 3-proz. en-Lösung betrug nach den obigen Bestimmungen 0.01714 g, für 9.9655 g der gleichen Lösung also 0.1707 g Cu. Durch Gegenwart bzw. Auflösung von 0.0846 g Cellulose war die maximale Kupfer-Aufnahmefähigkeit der 9.9655 g en-Lösung, wie die Analyse bzw. die aus derselben errechneten Daten ergaben, auf 0.1801 g Cu gesteigert worden. Daraus ergibt sich, daß $0.1801 \text{ g} - 0.1707 \text{ g} = 0.0094 \text{ g}$ Cu diejenige Menge ist, die von der obigen Cellulose-Menge bei ihrer Auflösung anionisch gebunden wurde. In der gleichen Weise sind alle in die folgenden Tabellen aufgenommenen Versuche ausgeführt bzw. errechnet und ausgewertet worden¹²⁾.

II. Versuche mit ca. 6-proz., 9-proz., 12-proz. und 15-proz. en-Lösungen, deren maximale Kupfer-Aufnahmefähigkeiten für 1 g 0.03406 bzw. 0.04988 bzw. 0.06436 bzw. 0.08053 g betragen:

¹²⁾ An und für sich wäre es einfacher gewesen, an Stelle der oben geschilderten ziemlich umständlichen Analysen- und Berechnungsmethode für die Bestimmung des in Lösung gehenden Kupferhydroxyds so zu verfahren, daß man das Gewicht des im Überschuß zugesetzten Kupferhydroxyds bestimmte und das Gewicht des nicht in Lösung gegangenen Metallhydroxyds davon in Abzug brachte. Es erwies sich aber als sehr schwer ausführbar, das nicht in Lösung übergegangene Metallhydroxyd in einwandfreier Weise quantitativ von den hochviscosen Lösungen zu trennen.

Gewicht der ca. 3-proz. Ausgangs-en-Lösung in g	Gewicht der gelösten Cellulose in g	Gewicht der analysierten, an Cu gesättigten Cu-en-Cellulose-Lösung in g	Gehalt dieser Cellulose-Lösungen an Cu in g	Von einer $C_{12}H_{20}O_{10}$ -Gruppe anionisch gebundenes Cu in Atomen
9.9810	0.0847	6.5706	0.1147	0.60
10.2475	0.1694	5.4002	0.0978	0.58
9.9757	0.1695	6.3658	0.1158	0.60
9.9916	0.1695	7.2530	0.1318	0.58
9.9620	0.2542	1.5238	0.0278	0.56
9.9761	0.2541	5.2066	0.0981	0.58
9.9754	0.2541	4.7048	0.0896	0.60

Annähernder Gehalt der Ausgangslösungen an en in Prozenten	Gewicht der Ausgangs-en-Lösungen in g	Gewicht der gelösten Cellulose in g	Gewicht der analysierten an Cu gesättigten Cu-en-Cellulose-Lösungen in g	Gehalt dieser Cellulose-Lösungen an Cu in g	Von einer $C_{12}H_{20}O_{10}$ -Gruppe anionisch gebundenes Cu in Atomen
6%	9.9581	0.0847	6.4155	0.2107	0.62
6%	9.9155	0.1695	5.8071	0.1959	0.72
6%	9.9921	0.1697	6.6092	0.2221	0.78
9%	9.9510	0.1695	6.2671	0.2971	0.64
9%	9.9299	0.2541	5.6800	0.2748	0.80
9%	9.9512	0.2541	6.4141	0.3102	0.72
12%	9.9327	0.1694	6.2727	0.3769	0.92
15%	9.9502	0.1594	7.9520	0.5803	0.98
15%	9.9294	0.1696	5.6624	0.4142	1.02
15%	19.8386	0.3388	13.6091	0.9948	0.96

III. Versuche mit Natriumhydroxyd enthaltenden en-Lösungen: Es wurden ca. 3-proz. en-Lösungen benutzt, die außerdem einen Gehalt von 0.2 bzw. 0.4 bzw. 0.6% NaOH aufwiesen. Der Gehalt an anionisch gebundenem Kupfer ergab sich im Durchschnitt zu 0.62 bzw. zu 0.60 bzw. zu 0.66 Atomen für eine C_{12} -Gruppe. Wurde in diesen Versuchen die 3-proz. durch eine 6-proz. en-Lösung ersetzt, so ergab sich der Gehalt an anionischem Cu zu 0.68 bzw. 0.66 bzw. zu 0.76 Atomen Cu für eine C_{12} -Gruppe.

IV. Versuche zur Feststellung, wie weit die maximale Aufnahmefähigkeit einer en-Lösung für $Cu(OH)_2$ gesteigert wird, wenn ihr Oxalsäure oder Weinsäure oder Biuret zugefügt wird. Die maximale Kupfer-Aufnahmefähigkeit von 1 g der verwandten ca. 3-proz. en-Lösung betrug 0.01704 g.

Gewicht der ca. 3-proz. Ausgangs-en-Lösung in g	Angewendete Substanzmenge in g	Gewicht der analysierten an Cu gesättigten Lösung	Gefundenes Cu in g	Anionisch gebundenes Cu in Atomen pro Mol. der eingewogenen Substanzen
17.1263	0.1087 Oxalsäure	14.2397	0.2314	0.00
9.9696	0.1505 Weinsäure	8.0749	0.1596	0.56
9.9768	0.1210 Biuret	7.9505	0.1534	0.47

V. Versuche mit Schweizerischer Lösung: Feststellung, wie weit die maximale Aufnahmefähigkeit einer ca. 17-proz. NH_3 -Lösung für $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gesteigert wird, wenn ihr Oxalsäure, Weinsäure oder Biuret zugefügt werden. Die maximale Aufnahmefähigkeit von 1 g des Ammoniaks für Cu betrug 0.0126 g.

Gewicht der ca. 17-proz. NH_3 -Lösung in g	Angewandte Substanzmenge in g	Gewicht der analysierten, an Cu gesättigten Lösung in g	Gefundenes Cu in g	Über die maximale Aufnahmefähigkeit der NH_3 -Lösung hinaus aufgelöstes Cu in Atomen pro Mol. der zugefügten Substanzen
16.9262	0.1067 Oxalsäure	13.8590	0.2179	1.11
14.3304	0.1807 Oxalsäure	11.6464	0.2171	1.07
19.7975	0.1485 Weinsäure	15.0192	0.2714	1.92
14.8828	0.1763 Biuret	12.4041	0.2238	0.98

Cupri-en-cupri-dulcit.

0.9 g (1 Mol) Dulcit und 1.7 g (2 Mole) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurden mit 10 ccm 15-proz. en-Lösung (mehr als 1 Mol) unter Durchrühren vermischt, wobei völlig klare Lösung eintrat. Die sich aus dieser alsbald in einer Ausbeute von 92% d. Th. ausscheidenden dunkelblauen, wetzsteinförmigen Krystalle wurden auf Ton getrocknet und aus 12-proz. mit Kupferhydroxyd gesättigter, en-Lösung umkrystallisiert.

0.4241 g Sbst.: 0.0952 g Cu. — 0.2021 g Sbst.: 0.1586 g CO_2 , 0.1334 g H_2O . — 0.2094 g Sbst.: 19.1 ccm N (28°, 762 mm).

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cu})_2 \cdot \text{Cu}(\text{en})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 22.38, C 21.07, H 7.43, N 9.84.

Gef. „ 22.45, „ 21.40, „ 7.39, „ 10.06.

Die Darstellung des Salzes gelingt auch, wenn die Menge der en-Lösung auf den der Theorie nach gerade hinreichenden Betrag, d. h. auf 2 Mol en im Verhältnis zu 1 Mol Dulcit und 2 Molen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ herabgesetzt wird. Ferner wurde festgestellt, daß das Salz auch aus reinem Wasser umkrystallisiert werden kann. Das Salz verfärbt sich bei 112° und zersetzt sich dann bei 116°.

Über gefällte Cupri-en-cupri-cellulose.

I. 0.7 g Cellulose wurden unter Zusatz überschüssigen Kupferhydroxyds in 50 ccm 3-proz. en-Lösung gelöst und die vom ungelösten Kupferhydroxyd getrennte Flüssigkeit unter Umrühren in 50 ccm Alkohol gegossen. Die sich ausscheidenden blauen Klumpen wurden darauf durch Pressen von der anhängenden bzw. eingeschlossenen Flüssigkeit befreit und die so entstehende gummiartige Masse 24 Stdn. im Exsiccator über Kali belassen, innerhalb welcher Zeit sie unter Gewichtsverlust bzw. Abgabe von Wasser völlig erhärtete¹³⁾. Die trockne Substanz wurde gepulvert und aus einem Teil derselben durch möglichst wenig verdünnte Schwefelsäure die in ihr enthaltene Cellulose ausgefällt und ihre Menge bestimmt. Das Filtrat von der Cellulose

¹³⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei dieser Trocknung ein Verlust der Substanz an en nicht eintritt.

diente zur elektrolytischen Kupfer-Bestimmung. In einem anderen Teil der Substanz wurde durch eine volumetrische N-Bestimmung ihr Gehalt an Stickstoff und damit an en ermittelt.

0.3632 g Sbst.: 0.1666 g Cellulose, 0.0632 g Cu. — 0.1765 g Sbst.: 11.7 ccm N (27°, 758 mm).

Hieraus berechnet sich der Gehalt der Substanz an Cellulose zu 45.87%, an Cu zu 17.40%, an en zu 15.75%. Verhältnis von Cellulose = $C_{12}H_{20}O_{10}$: en:Cu = 1.00:1.85:1.90 bzw. von $C_{12}H_{20}O_{10}$:Cu(en)₂:Cu anionisch wie 1.00:0.92:1.00.

II. In 38 ccm 4-proz. en-Lösung wurden — in Gegenwart von überschüssigem Cu(OH)₂ — 0.8 g Cellulose gelöst und der Lösung ca. 60 ccm Alkohol zugefügt. Die dadurch bewirkte Fällung wurde wie im vorigen Versuch weiter behandelt und die 24 Stdn. über Natronkalk getrocknete Substanz gepulvert und analysiert.

0.3054 g Sbst.: 0.1413 g Cellulose, 0.0520 g Cu. — 0.1808 g Sbst.: 11.5 ccm N (25°, 762 mm).

Gef.: % Cellulose 46.20, en 15.32, Cu 17.05.
 $C_{12}H_{20}O_{10}$: Cu(en)₂: Cu anionisch = 1.00:0.90:0.98.

Die Substanz wurde in noch sechs weiteren Versuchen aus Lösungen verschiedener Konzentrationen an Cellulose und en dargestellt und analysiert. Als Werte für N wurden erhalten: 6.85%, 6.82%, 6.40%, 6.29%, 6.20%, 6.88%. Cu-Werte: 16.81%, 17.15%, 17.40%, 17.84%, 16.99%, 17.67%. Cellulose-Werte: 46.20%, 46.50%, 49.67%, 44.30%, 46.76%, 43.43%.

Guanidonium-cupri-cellulose¹⁴⁾ [$C_{12}H_{16}O_{10}Cu$](CN₃H₆)₂

Eine gewogene Menge Filtrierpapier (1 Mol = $C_{12}H_{20}O_{10}$) wird zusammen mit etwas mehr als einem Mol Cu(OH)₂ zu einem großen Überschuß konz. wäßriger Guanidin-Lösung gefügt und das Gemisch unter häufigem Umrühren etwa 2 Tage lang sich selbst überlassen. Das Pulver des Kupferhydroxyds verschwindet hierbei allmählich, und das Papier nimmt, während es aufquillt, eine sich mehr und mehr vertiefende blaue Färbung an, ohne dabei seine Faserstruktur zu verlieren. Das nicht in Reaktion getretene Kupferhydroxyd wird in der Weise entfernt, daß man das auf einer Siebplatte befindliche Reaktionsprodukt mit einer wäßrigen Guanidin-Lösung abspült. Zur Entfernung des anhaftenden Guanidins wäscht man dann wiederholt mit Alkohol nach und ersetzt diesen schließlich durch Äther. Für die Analyse wurde das Produkt 48 Stdn. im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.3219 g Sbst.: 0.3827 g CO₂, 0.1755 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 29.0 ccm N (19°, 766 mm). — 0.2156 g Sbst.: 0.0276 g Cu.

$C_{14}H_{28}O_{10}N_6Cu$. Ber. C 33.34, H 5.60, N 16.68, Cu 12.64.
 Gef. „ 32.42, „ 6.10, „ 16.55, „ 12.80.

Wir sprechen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die uns zur Durchführung dieser Arbeit gewährten Mittel unseren besten Dank aus.

Zu großem Dank sind wir auch der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, verpflichtet, die uns eine große Menge Äthylendiamin zur Verfügung stellte.

¹⁴⁾ Die diese Cellulose-Verbindung betreffenden Versuche sind von Hrn. Werner Wolff ausgeführt und in dessen Dissertation (Berlin 1926) zuerst beschrieben worden.