

Über die Umsetzung von Kupfersulfat mit Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten in wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen

The Reaction of Copper Sulfate with Carboxylic Acids and their Derivatives in Aqueous Solutions under Hydrothermal Conditions

F. Seel* und J. Schuh

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Z. Naturforsch. **42b**, 157–162 (1987); eingegangen am 19. September 1986

Copper, Copper(II) Sulfate, Carboxylic Acids, Hydrothermal Reactions

Under hydrothermal conditions aqueous solutions of copper(II) sulfate (**1**) are reduced by means of saturated fatty acids with hydrogen at the α -atom to yield crystalline copper. In all cases carbon dioxide is liberated and lower fatty acids and ketones can be identified as reaction products. α -Hydroxy and α -aminocarboxylic acids proved to be very effective reducing agents towards **1**. The yield of copper varied from 2 to 2.5 mol Cu per 1 mol of amino acid. The reaction of **1** is suppressed by sulfuric acid. The presence of hydrochloric acid or chlorides leads to the precipitation of copper(I) chloride. The mechanisms of the decomposition of the various types of carboxylic acids is discussed.

It was also possible to precipitate metallic copper by means of various proteins.

1. Einleitung

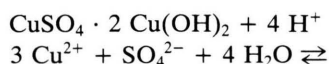
Anlaß zu dieser Experimentaluntersuchung gab eine Beobachtung des einen von uns (F.S.) mit M. von Blon, derzufolge sich aus wäßrigen Lösungen von Kupfer(II)-glycinat im Einschlußrohr bei 180 bis 200 °C kristallisiertes Kupfer ausscheidet. Bei Versuchen zur Aufklärung des Mechanismus dieser Umsetzung stellte sich überraschenderweise heraus, daß unter hydrothermalen Bedingungen nicht nur Aminosäuren, sondern auch andere Carbonsäuren, wie z. B. Hydroxycarbonsäuren, ja sogar die einfachen Fettsäuren, Kupfer(II)-sulfat **1** zu Kupfer reduzieren. Auch die im folgenden beschriebenen Versuche wurden vorzugsweise bei 200 °C, d. h. bei einem Wasserdampfdruck von 15 bar in Einschlußrohren aus Geräteglas ausgeführt.

2. Vorversuche

2.1. Hydrothermale Zersetzung von Kupfersulfat

Bei der Titelreaktion bildet sich primär stets ein grüner Niederschlag, der sich bereits auch aus einer reinen Lösung von **1** abscheidet, wie schon Shenstone [1] festgestellt hat. Es handelt sich hierbei um ein

Kupfer(II)-hydroxidsulfat (**2**). Offensichtlich stellt sich ein Gleichgewicht



ein. Aus einer 1-molaren Lösung werden etwa 6%, aus einer 0,25-molaren etwa 10% des Kupfers ausgefällt.

2.2. Verhalten von Carbonsäuren

Ameisen-, Essig-, Propion- und Bernsteinsäure sind unter hydrothermalen Bedingungen sehr beständig. Malonsäure zerfällt quantitativ in Essigsäure und Kohlendioxid. Auch Aminosäuren erwiesen sich unter Sauerstoffausschluß als sehr stabil, wobei allerdings bereits in verdünnten wäßrigen Lösungen in geringem Umfange eine Kondensation zu Dipeptiden und Diketopiperazinen stattfindet, die sich durch HPLC nachweisen lassen [2].

2.3. Umsetzung von Kupfersulfat mit Aldehyden

Da beim oxidativen Abbau von Aminosäuren Aldehyde gebildet werden, wurde auch das Verhalten von wäßrigen Aldehydlösungen bei Ab- und Anwesenheit von **1** unter hydrothermalen Bedingungen untersucht. Beim Erhitzen einer reinen wäßrigen Aldehydlösung im Einschlußrohr auf 200 °C veränderte sich die Probe nicht. Bei Zugabe von Ammoniak

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Seel, Widenstraße 6, 8000 München 80

3.3. Propionsäure und höhere Carbonsäuren

Diese reagieren mit **1** unter hydrothermalen Bedingungen ähnlich wie Ameisen- und Essigsäure. Die Umsetzungen verlaufen nicht äquimolekular, ein Säureüberschuß erhöht die Ausbeute an Cu, Sauerstoffausschluß kaum. Wiederum konnte festgestellt werden, daß offensichtlich auch die Abbauprodukte der Carbonsäuren **1** reduzieren.

3.4. Carbonsäureester, -amide und EDTA

Carbonsäurederivate, die durch Substitution der Carboxylhydroxylgruppe entstehen, reduzieren offensichtlich nach Hydrolyse ebenfalls Lösungen von **1**. (Die Hydrolyse von Essigsäuremethylester und von Acetamid in heißen wäßrigen Lösungen konnte NMR-spektrometrisch nachgewiesen werden.) Auch das Komplexbildungsreagens EDTA scheidet unter hydrothermalen Bedingungen elementares Kupfer ab.

3.5. α -Hydroxycarbonsäuren

Bei der hydrothermalen Umsetzung einer Lösung von **1** mit α -Hydroxycarbonsäuren wird ebenfalls Cu abgeschieden. Interessant ist hierbei, daß 1 mol Säure weit mehr als 1 mol **1** reduziert. So schied 1 mol Glykolsäure 2,2 mol CO₂ ab, und es entstand als Oxidationsprodukt 1,6 mol Cu. Hieraus ist zu schließen, daß auch die möglichen Abbauprodukte Glyoxylsäure, Formaldehyd und Ameisensäure reduzieren. Dies konnte durch besondere Versuche bestätigt werden.

1 mol Milchsäure schied etwa 1,6 mol Cu ab, und es entstand 1,6 mol CO₂. Als weiteres Oxidationsprodukt konnte NMR-spektrometrisch Essigsäure identifiziert werden. Bei Einsatz höherer α -Hydroxycarbonsäuren, wie von α -Hydroxyisovaleriansäure und -isocaproensäure, wurde pro 1 mol eingesetzter Säure 2,4 mol bzw. 2,6 mol Cu ausgefällt. In den ausreagierten Lösungen konnten die um ein C-Atom verkürzten Carbonsäuren und Aceton nachgewiesen werden. 1 mol α -Hydroxyisobuttersäure reduziert nur 0,5 mol **1**, wobei als Oxidationsprodukte Aceton und CO₂ auftreten.

3.6. α -Aminocarbonsäuren

Ebenso wie α -Hydroxy- erwiesen sich auch α -Aminocarbonsäuren als sehr wirkungsvolle Re-

duktionsmittel. So reduziert 1 mol Glycin in 5 ml Wasser 2,5 mol **1**, 1 mol Alanin etwa 2 mol **1**. Die Analysen der Reaktionslösungen sämtlicher eingesetzter Aminosäuren ergaben, daß der Aminstickstoff vollständig in Ammoniak überführt wird, während andererseits mehr als 1 mol CO₂ pro 1 mol Aminosäure entsteht. Beispielsweise entsteht beim oxidativen Abbau von je 1 mol Glycin, Serin, Threonin und Alanin 1 mol NH₃ und 1,8 bzw. 1,4 bzw. 2,1 und 1,05 mol CO₂. In den ausreagierten Lösungen konnten auch Abbauprodukte der Aminosäuren NMR-spektrometrisch identifiziert werden. Das abgeschiedene Kupfer hat je nach den Reaktionsbedingungen und der eingesetzten Aminosäure ein verschiedenes Aussehen und eine unterschiedliche Korngröße. Dies zeigt sich besonders bei der Betrachtung der Kriställchen mit einem Lichtmikroskop oder noch besser einem Elektronenmikroskop. (Die Teilchengröße ist im Durchschnitt etwa 50 μ .) Nur die neutralen und die sauren Aminosäuren scheiden Kupfer aus, basische, wie Arginin und Lysin, fällen basische Kupfersalze aus, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht reduziert werden. Schwefelhaltige Aminosäuren, wie Cystein und Methionin, fällen schwarzes Kupfersulfid.

4. Fällung von Kupfer durch Proteine

Nach den Erfolgen mit Aminosäuren erschien es möglich, daß sich auch Proteine zur Fällung von Kupfer aus Sulfatlösungen verwenden lassen, und es erschien interessant, zu prüfen, ob sich diese Reaktion für die technische Kupfergewinnung einsetzen läßt. Die Proteine wurden zunächst in schwefelsaurer Lösung in Oligopeptide und in einzelne Aminosäuren gespalten [5]. Nach der Neutralisation wurde das Hydrolysat unter den Bedingungen der Aminosäureumsetzung für die Kupferreduktion verwendet.

Eingesetzt wurden Gelatine, Milch- und Hühner-eiweiß, Baumwoll-, Weizen- und Sojaprotein. Zunächst wurde je 1 g des hydrolysierten Proteins mit 5 g **1** in wäßriger Lösung unter hydrothermalen Bedingungen umgesetzt. Nach erfolgter Umsetzung hatten sich im Einschlußrohr neben etwa 1 g Kupfer (d. h. 80%) noch Kupfersulfid und ein weiterer schwarzer voluminöser Niederschlag abgeschieden. Es erschien deshalb vorteilhaft, das Proteinhydrolysat mittels Eisen(II)-sulfat zu entschwefeln, das die Kupferreduktion der Aminosäuren nicht stört. In

hitze. Nach der Umsetzung konnten neben NH_3 und CO_2 , dessen Menge immer größer war als die von NH_3 — je nach der Art der eingesetzten α -Aminocarbonsäuren —, unterschiedliche Abbauprodukte nachgewiesen werden. Es ist bemerkenswert, daß auch bei der Cu(II) -Oxidation die Stoffmenge des gebildeten Kohlendioxids immer größer ist als die des Ammoniaks, und daß die abgeschiedene Kupfermenge stets größer ist als die Stoffmenge der eingesetzten Aminosäure. Diese Befunde weisen darauf hin, daß auch die Abbauprodukte der Aminosäuren als Reduktionsmittel wirken. Der von Herbst und Clarke [12] vorgeschlagene, mit einer Dehydrierung der α -Aminocarbonsäure beginnende Mechanismus ihres Abbaus hat sicherlich auch im Falle der Cu(II) -Reduktion Geltung. (Dies ließ sich insbesondere durch NMR-spektrometrische Identifizierung der Abbauprodukte belegen.)

6. Experimenteller Teil

6.1. Arbeitstechnik

Sämtliche Umsetzungen wurden mit einem Lösungsvolumen von 5 ml in dickwandigen Glasampullen mit einer Länge von 200 mm, einem Innendurchmesser von 17 mm und einer Wandstärke von 2 mm durchgeführt, die in Stahlrohren als Splitterschutz in einem Wärmeschrank erhitzt wurden. Nach dem Abkühlen wurde der Ampulleninhalt vorsichtig mit fl. Stickstoff ausgefroren und der ausgezogene Ampullenhals abgesprengt. Bei Versuchen unter Luftaustausch und zur Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids wurden die Ampullen mit dünnen Abbrechspitzen versehen, die mittels eines Vakuumrohröffners nach Stock geöffnet werden konnten.

6.2. Analytische Geräte

Elektrolyseapparatur EN 40, Janke & Kunkel KG, 7813 Staufen — Bruker Fouriertransformations-NMR-Spektrometer WP 80 D5 — IR 20 Doppelstrahlspektrometer, Beckman Instruments — LaborpH-Meter, Knick, 1000 Berlin, mit Einstabmeßkette N 42 A 731, Schott, 6238 Hofheim — Töpler-Pumpe nach Seel [13] — Apparatur für die Destillation mittels überhitzten Wasserdampfes (Fluorbestimmungsapparatur nach F. Seel), Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim.

6.3. Analytische Bestimmungen

Cu , Cu_2O , $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$: Elektrogravimetrische Cu-Bestimmung nach Überführung in Nitrat.

NH_3 : Wasserdampfdestillation und Titration nach Ulsch.

Carbonsäuren: Qualitativ: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren; quantitativ: Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

CO_2 : Qualitativ: IR-Spektrum; quantitativ: gasvolumetrisch.

pH: NBS-Standards, $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $m = 0,05 \text{ mol/kg}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $m = 0,01 \text{ mol/k}$ [14].

Die Ergebnisse NMR-spektrometrischer Untersuchungen sind in der Tab. II zusammengestellt. Die für wäßrige Lösungen gefundenen Signallagen stimmten mit den für organische Lösungsmittel geltenden Literaturwerten [15] nahezu überein.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Abbau- bzw. Restprodukte: Signale: Carbonsäure	Essigsäure 2,19 (S)	Aceton 2,30 (S)	Isobuttersäure 1,32 (D), 2,70 (Se)
Propionsäure	+		
Isobuttersäure		+	+
Milchsäure	+		
α -Hydroxy-isobuttersäure	+		
α -Hydroxy-isovaleriansäure	+		
α -Hydroxy-isocaproinsäure	+	+	
Alanin	+		
Asparaginsäure	+		
Glutaminsäure	+		
Valin		+	+
Leucin		+	
Serin	+		
Threonin	+		

Tab. II. ^1H -NMR-spektrometrisch charakterisierte Abbauprodukte der zur Kupferfällung eingesetzten Carbonsäuren und Carbonsäurederivate. Signallagen (Mittelwerte) in ppm, Standard TMS. S = Singulett, D = Dublett, Se = Septett, $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 4,80 \text{ ppm}$.

- [1] A. Shenstone, J. Chem. Soc. **47**, 375 (1954).
- [2] F. Seel und M. von Blon, unveröffentlicht.
- [3] W. Ipatiew und W. Ipatiew (jun.), Chem. Ber. **60**, 1982 (1927).
- [4] W. Ipatiew, Chem. Ber. **59**, 1412 (1926).
- [5] R. L. Hill, Adv. Prot. Chem. **20**, 37 (1965).
- [6] L. C. Maillard, Ann. Chim. **9**, **5**, 258 (1912).
- [7] G. P. Ellis, Adv. Carbohydr. Chem. **14**, 63 (1959).
- [8] R. Schreiner, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **36**, 953 (1930).
- [9] H. Schäfer, C. Brendel, H. Rabeneck und E. Schibilla, Z. Anorg. Allg. Chem. **516**, 125 (1934).
- [10] R. J. Doedenz, Prog. Inorg. Chem. **21**, 209 (1976).
- [11] J. N. van Niekerk und F. R. J. Schoening, Acta Crystallogr. **6**, 227 (1953).
- [12] R. M. Herbst und H. Z. Clarke, J. Biol. Chem. **104**, 760 (1934).
- [13] F. Seel, Chem. Ing.-Techn. **27**, 542 (1955).
- [14] Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Pure Appl. Chem. **51**, 31 (1979).
- [15] H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.