

349. F. Feigl: Über ein neues Spezialreagens und eine neue Bestimmungsmethode für Kupfer.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Institut, Wien.]

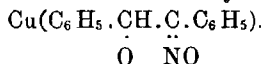
(Eingegangen am 9. Juni 1923.)

Im Verlaufe systematischer Untersuchungen über den Einfluß bestimmter Atomgruppierungen organischer Verbindungen auf deren spezifische Affinität zu gewissen Metallatomen wurde festgestellt, daß das Benzoinoxim $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{NOH})=\text{C}_6\text{H}_5$ ein typisches Spezialreagens für Kupfer ist, indem

es den Nachweis und die Bestimmung dieses Elementes auch in Gegenwart aller übrigen Metalle gestattet.

Versetzt man neutrale oder ammoniakalische Kupferlösung mit einer ammoniakalischen oder alkoholischen Lösung von Benzoinoxim, so wird alles Kupfer unter Bildung einer saftgrünen Verbindung niedergeschlagen. Die Empfindlichkeit des Cu-Nachweises ist 1:33000 bei Durchführung als Eprouvettenreaktion.

Zur präparativen Darstellung der Verbindung wurde eine Lösung von CuSO_4 stark ammoniakalisch gemacht und bei Siedehitze eine ammoniakalische Lösung von Benzoinoxim zufließen gelassen. Der so entstandene grüne amorphe Körper wurde durch gründliches Waschen mit NH_3 , H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gereinigt, bei 110° getrocknet und analysiert. Die gefundenen Werte¹⁾ entsprechen der Formel



Ber. Cu 22.02, N 4.85. Gef. Cu 21.98, N 5.02.

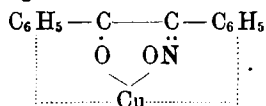
Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, verd. Ammoniak, Essigsäure und Weinsäure, leicht löslich in verd. Mineralsäuren, sowie zum geringen Teil auch löslich in konz. Ammoniak.

Die Fällung ist auch in ammoniakalischen, Tartrat-Ionen enthaltenden Lösungen quantitativ und gestattet dadurch den Nachweis und die Bestimmung des Kupfers neben Eisen, Blei und solchen Metallen, deren oxydische Fällung bei Gegenwart von Weinsäure ausbleibt. Co-, Ni-, Zn- und Cd-Salze reagieren in ammoniakalischer Lösung nicht unter Bildung unlöslicher Verbindungen.

Für die hier beschriebene Verbindung ist besonders die Beständigkeit gegenüber NH_3 bemerkenswert, da es bekannt ist, daß die Cu-Salze zweibasischer Säuren sich leicht in NH_3 unter Bildung von Amminsalzen lösen.

¹⁾ Es wurde keine Gesamtanalyse, sondern nur eine Cu- und eine mikrochemische N-Bestimmung durchgeführt, da unter Zugrundelegung obiger Formel eine große Zahl von Cu-Analysen richtige Werte ergaben.

Es ist darum naheliegend, die Bildung eines inneren Metallkomplexsalzes durch einen Nebenvalenzausgleich zwischen dem Cu-Atom und den symmetrisch gelagerten C_6H_5 -Gruppen anzunehmen. Bekanntlich wird die Addition von C_6H_6 in der Verbindung $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ ²⁾ durch die Erfassung des Affinitätsfeldes der ungesättigten C-Atome des Benzols³⁾ mittels einer Nebenvalenz des Nickels erklärt: $\begin{matrix} CN \\ \diagup \\ Ni \\ \diagdown \\ CN \end{matrix} \begin{matrix} NH_3 \\ \diagup \\ C_6H_6 \end{matrix}$. Ein ähnlicher Fall könnte auch hier vorliegen, wofür folgende Koordinationsformel des Cu-Benzoinoxims eine Vorstellung liefern würde:



Noch nicht beendete Versuche weisen darauf hin, daß das Furoinoxim, $C_4H_3O \cdot CH(OH) \cdot C(NO)H \cdot C_4H_3O$, gleichfalls ein in NH_3 unlösliches, das Dimethylketoloxim, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C(NO)H \cdot CH_3$, jedoch ein in NH_3 lösliches Cu-Salz zu geben scheinen. Demnach dürfte die Beständigkeit gegen Ammoniak auf die Gegenwart von Kohlenstoffdoppelbindungen zurückzuführen sein. Das Cu-Benzoinoxim wäre dann als Repräsentant einer neuen Klasse von inneren Metallkomplexsalzen aufzufassen, in welchen ein Nebenvalenzausgleich nicht von Atom zu Atom, sondern von einem Atom zu einem Affinitätsfeld ungesättigter C-Atome erfolgt.

Die quantitative Fällung des Kupfers mit Benzoinoxim unter analytisch leicht durchführbaren Verhältnissen, sowie die Wägbarekeit dieser Verbindung gestattet eine neue gravimetrische Bestimmung des Kupfers auf folgende Weise: Die zu bearbeitende Lösung, die neutral und möglichst frei von Ammonsalzen sein soll, wird mit verd. NH_3 versetzt, bis eine klare blaue Lösung entsteht, hierauf zum Sieden erhitzt und tropfenweise eine alkoholische Lösung von Benzoinoxim zufließen gelassen, bis die blaue Farbe des Kupferamminsalzes verschwindet. Es bildet sich sofort ein schwerer saftgrüner Niederschlag, der auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und zuerst mit heißem, verd. NH_3 (1 Tl. NH_3 auf 100 Tle. H_2O), dann mit heißem H_2O gewaschen wird. Nach Trocknen bei $105-115^\circ$ ist nochmals mit warmem Alkohol und zuletzt mit Wasser zu waschen, um alles Benzoinoxim herauszulösen, was nach der Fällung, die einen leicht filtrierbaren, aber amorphen Niederschlag entstehen läßt, nicht immer restlos gelingt. Vor der Wägung ist bei $105-115^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen.

Statt in ammoniakalischer ist eine Fällung des Kupfers auch in weinsaurer, tartratabgestumpfter Lösung möglich; diese Art der Cu-Bestimmung ist stets erforderlich bei Anwesenheit von Nickel, da dieses Element bei der Cu-Bestimmung in schwach ammoniakalischer Lösung zum Teil mitfällt, wodurch Fehler bis zu 2% entstehen können. Bei Anwesenheit von durch NH_3 fällbaren Metallen (Fe, Al, Pb usw.) ist ein Zusatz von Seignettesalz oder neutralem Natriumtartrat erforderlich, um eine gleichzeitige Fällung derselben als Hydroxyde mit dem Cu-Benzoinoxim zu verhindern.

²⁾ K. A. Hofmann und F. Küspert, Z. a. Ch. 15, 204 [1897]; K. A. Hofmann und Arnoldi, B. 39, 339 [1906].

³⁾ P. Pfeiffer, Org. Molekülverbindungen, S. 16, 1922 (Stuttgart).

Beleganalysen⁴⁾.

1. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ chem. rein pro anal.	Cu als Cu_2S best.	25.48% Cu
Einwage 0.1860 g	Auswage 0.2887 g	d. s. 25.50% Cu
» 0.1578 »	» 0.1815 »	» » 25.34 » »
» 0.1612 »	» 0.1876 »	» » 25.60 » »
2. Messing		
enth. 90.63% Cu		
9.37 » Zn		
Einwage 0.2017 g	Auswage 0.8299 g	d. s. 90.61% Cu
3. Bronze		
enth. 88.00% Cu		
11.31 » Sn		
0.12 » Sb		
0.06 » Pb		
0.04 » Fe		
0.46 » P		
Einwage 0.0725 g	Auswage 0.2899 g	d. s. 88.04% Cu
4. Zink-Lagermetall		
enth. 4.22% Cu		
89.65 » Zn		
1.44 » Pb		
3.93 » Al		
0.76 » Sn		
Einwage 1.0668 g	Auswage 0.2016 g	d. s. 4.16% Cu
0.9927 »	» 0.1885 »	» » 4.18 » »
in weinsaurer Lösung gefällt		
Einwage 0.9508 g	Auswage 0.1887 g	d. s. 4.13% Cu
5. Aluminiumlegierung		
enth. 1.98% Cu		
94.54 » Al		
1.47 » Pb		
1.32 » Fe		
0.58 » Zn		
0.21 » Si		
Einwage 2.7250 g	Auswage 0.2533 g	d. s. 1.92% Cu
in weinsaurer Lösung gefällt		
Einwage 0.9648 g	Auswage 0.0842 g	d. s. 2.03% Cu
6. Neusilber		
enth. 63.30% Cu		
in weinsaurer Lösung gefällt		
Einwage 0.0648 g	Auswage 0.1860 g	d. s. 63.20% Cu
» 0.0636 »	» 0.1831 »	» » 63.39 » »

Die Vorteile dieser neuen Bestimmungsmethode sind:

1. Spezifität der Reaktion.
2. Einfachheit der Ausführung und geringe Fehlermöglichkeiten.
3. Geringer prozentischer Cu-Gehalt in der Wägeform; dieselbe enthält 22.02% Cu gegenüber 79.89% im CuO , 79.86% im Cu_2S und 66.47% im CuS .

Das Benzoinoxim ist sehr leicht herzustellen; Vorschriften dafür sind in den meisten Behelfen der präparativen Chemie zu finden.

In Anlehnung an das von Baudisch empfohlene »Cupferron« (Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins), welches aber schwieriger herstellbar und weniger spezifisch ist, sowie eine nicht wägbare Fällungsform liefert, möchte ich für das hier beschriebene Reagens den Namen »Cupron« vorschlagen.

⁴⁾ Hrn. stud. K. Freier danke ich an dieser Stelle für die Durchführung zahlreicher Beleganalysen.