

147. M. Rindl und H. Simonis: Notiz über die Bestimmungen von Blei, Kupfer und Silber in komplizierten organischen Salzen.

(Eingegangen am 5. März 1908.)

Bei dem Studium der Literatur über die Bestimmung des Metallgehaltes von Salzen organischer — halogen-, schwefel- oder stickstoffhaltiger — Säuren vermißt man in den in Frage kommenden Werken eine übersichtliche Zusammenstellung der Methoden auf Grund einer experimentellen kritischen Prüfung bezüglich ihrer Genauigkeit und Verwendbarkeit in gewissen Fällen.

Wir haben durch zahlreiche Analysen — unter Anwendung teils bekannter, teils abgeänderter Methoden — von zweckentsprechend gewählten Salzen, deren absolute Reinheit durch Bestimmung der übrigen Elemente, wie Kohlenstoff und Wasserstoff, Halogen oder Schwefel usw. erwiesen wurde, diese Lücke auszufüllen gesucht.

Die Ergebnisse und analytischen Belege sind in der Diplomarbeit des einen von uns zusammengestellt und sollen hier nur auszugsweise, soweit sie erforderlich sind, wiedergegeben werden.

Bei Bleisalzen, auch solchen der erwähnten komplizierten Säuren, führte die bewährte Methode des Abrauchsens mit konzentrierter Schwefelsäure in jedem untersuchten Falle am bequemsten und sichersten zum Ziel.

Die Methode von Polis¹⁾ zur Oxydation der in Vitriolöl gelösten oder suspendierten Substanz mittels Permanganat und Bestimmung des Bleis als Sulfat erwies sich im Vergleich mit der erstgenannten Methode zu kompliziert, als daß wir ihre praktische Anwendung befürworten könnten.

In dem speziellen Falle, daß es sich um die Analyse solcher schwefelhaltiger Bleisalze handelt, welche mehr als ein Atom Schwefel auf 1 Atom Blei enthalten, kann man mit Vorteil die Bleibestimmung mit derjenigen des Schwefels nach Carius vereinigen. Den event. nicht an Blei gebundenen Rest von Schwefelsäure fällt man im Filtrat vom Bleisulfat mit Chlorbarium.

0.2104 g dibromsulfanilsaures Pb: 0.0724 g PbSO₄ und im Filtrat noch 0.0554 g BaSO₄.

C₁₂H₈N₂Br₄S₂O₆Pb. Ber. Pb 23.86, S 7.40.

Gef. » 23.51, » 7.26.

Nach Angabe in dem bekannten Werke von Hans Meyer²⁾ »wird gewöhnlich in organischen Substanzen das Kupfer durch

¹⁾ Diese Berichte 20, 718 [1887]; vergl. ebenda 19, 1024 [1886].

²⁾ »Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen«, S. 204.

Glühen unter wiederholtem Zusatz von salpetersaurem Ammonium oder reinem Quecksilberoxyd als Oxyd bestimmt.«

Die erste dieser beiden Methoden wurde in allen untersuchten Fällen als unbrauchbar befunden, da regelmäßig — trotz aller Vorsicht beim Erhitzen und obwohl nur ganz geringe Mengen des Nitrats verwendet wurden — durch Verpuffung ein Verlust an Substanz stattfand. Bei halogenhaltigen Kupfersalzen insbesondere sind Fehlerquellen durch Verflüchtigung von Halogenkupfer bei der angegebenen Arbeitsweise nicht ausgeschlossen.

Als Belege seien folgende Analysen angeführt:

1. α -Brompropionsaures Kupfer (chem. rein).

a) 0.2204 g Sbst.: 0.0316 g CuO. — 0.1538 g Sbst.: 0.0154 g CuO.

(C₃H₄BrO₂)₂Cu. Ber. Cu 17.30. Gef. Cu a) 11.46, b) 8.00.

Im Falle b) wurde die Substanz vor Zusatz des Nitrats vorsichtig verascht.

2. Sulfanilsaures Kupfer (chem. rein).

0.2063 g Sbst.: 0.0351 g CuO.

(C₆H₆NSO₃)₂Cu. Ber. Cu 15.59. Gef. Cu 13.68.

Nur in einem unter vielen Fällen gelang es uns, bei dieser Substanz durch sorgfältiges Verschließen des Tiegels nach jedem Zusatz des Ammoniumnitrats eine brauchbare Zahl (15.31 Cu statt 15.59) zu erhalten.

Die Oxydation mit Quecksilberoxyd verläuft bei leicht zersetzlichen Verbindungen, wenn nicht mit größter Vorsicht abgeraucht und namentlich die Temperatur sehr langsam gesteigert wird, bisweilen gleichfalls viel zu heftig. Im übrigen hat die Methode den Nachteil, daß sie eine vorhergehende Prüfung des Quecksilberoxyds auf Reinheit bezw. meist eine Aschenbestimmung und dadurch erforderliche Korrekturen und Fehlerquellen bedingt. Empfehlenswert ist in diesen Fällen nur die von Hrn. Prof. C. Liebermann uns empfohlene Methode des Abrauchsens des Kupfersalzes mit konzentrierter Schwefelsäure, über die sich nähere Angaben in der Literatur nicht finden. Obige Substanzen gaben nunmehr glatt die erwarteten Werte:

0.2119 g brompropionsaures Cu: 0.0457 g CuO. — 0.1544 g sulfanilsaures Cu: 0.0297 g CuO.

(C₃H₄O₂)₂Cu. Ber. Cu 17.30. Gef. Cu 17.23.

(C₆H₆NSO₃)₂Cu. Ber. Cu 15.59. Gef. Cu 15.38.

Für nur schwefel- und stickstoffhaltige Kupfersalze läßt sich eine expeditiv Methode auf den Umstand gründen, daß solche beim bloßen Glühen quantitativ in Kupferoxyd übergehen.

0.2569 g sulfanilsaures Cu: 0.0495 g CuO.

$(C_6H_5NSO_2)_2Cu$. Ber. Cu 15.59. Gef. Cu 15.40.

Bei halogenhaltigen Silbersalzen ergab die übliche Methode des Erhitzens im Rohr mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Halogenkalium stets brauchbare Werte, falls auf intensives Auswaschen des Halogensilbers Bedacht genommen wurde.

Schneller führte die Methode von Dupont und Freundler¹⁾ durch Eindampfen der Substanz mit Königswasser (bei bromhaltigen Substanzen HBr!) zum Ziele, da sie nicht länger wie eine Stunde Zeit erforderte. Die für halogenhaltige Salze angegebene Methode von Vanino²⁾ durch Reduktion mit Formaldehyd unter Zusatz von Ätzkali konnte auch auf schwefelhaltige Silbersalze übertragen werden (eventuell muß mehrmals reduziert werden).

0.2130 g dibromanilinsulfosaures Ag: 0.0520 g Ag.

$C_6H_4Br_2SO_3Ag$. Ber. Ag 24.64. Gef. Ag 24.41.

Schwefel- und stickstoffhaltige Silbersalze hinterlassen beim Glühen metallisches Silber; erstere erfordern jedoch, wie schon Salkowski gezeigt hat, Erhitzen bis zum Schmelzen.

0.1885 g benzolsulfosaures Ag: 0.0771 g Ag. — 0.1742 g Phthalimid-silber: 0.0714 g Ag.

$C_6H_5SO_3Ag$. Ber. Ag 40.74. Gef. Ag 40.90.

$C_6H_4O_2NAg$. Ber. Ag 41.04. Gef. Ag 40.97.

Bei halogenhaltigen Silbersalzen läßt sich die Silberbestimmung mit der Halogenbestimmung nach Carius verbinden — z. B. bei Substanzmangel — durch Zusatz einer genau abgewogenen Menge Silbernitrats von bekanntem Gehalt zur Substanz im Schießrohr und Ausführen einer Restbestimmung des Silbers im Filtrat.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Manuel opératoire de chimie organique, S. 80 [1898].

²⁾ Diese Berichte 31, 1763, 3136 [1898]; H. Meyer, S. 222.