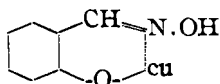


288. Fritz Ephraim: Über ein neues Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Kupfers.

(Eingegangen am 25. Juni 1930.)

Bei Untersuchungen mit Salicylaldoxim wurde festgestellt, daß diese Verbindung ein Kupfersalz gibt, das sich in hervorragender Weise zum Nachweis und zur Bestimmung von Kupfer eignet und das es gestattet, dieses Element neben allen anderen Metallen aus saurer Lösung quantitativ abzuscheiden und in sehr bequemer Weise zur Wägung zu bringen. Das sehr haltbare Reagens leistet für Kupfer das gleiche und mehr, wie Tschugaeffs Dimethyl-glyoxim für Nickel. Die Firma Schering-Kahlbaum, Berlin N., Müllerstr. 170/171, hat sich in freundlicher Weise bereit erklärt, es auf Lager zu halten¹⁾.

Versetzt man die wäßrige oder essigsäure Lösung des Salicylaldoxims mit einer ebensolchen Kupferlösung, so erhält man einen voluminösen, hellen, gelbgrünlich weißen Niederschlag von der Formel $(C_7H_6O_2N)_2Cu$, der sicherlich einen inneren Komplex darstellt und die nebenstehende Konstitution besitzen dürfte. Der Niederschlag ist, wenn auch flockig, offenbar von krystallinischer Beschaffenheit, setzt sich beim Umrühren leicht zusammen, geht rasch zu Boden und ist gut filtrierbar.



Vor der Fällung mit Cupron²⁾ (Benzoin-oxim) hat das Salicylaldoxim den Vorteil der Verwendbarkeit in saurer Lösung, weshalb es, da die Salicylaldoxim-Salze aller anderen Metalle in Säure löslich sind, die Abscheidung von allen anderen Metallen in einer Operation ermöglicht. Störungen, wie sie für Cupferron³⁾ durch Gegenwart von Eisen, Silber, Quecksilber und anderen bestehen, gibt es hier nicht. Der Niederschlag braucht auch nicht wie der des Cupferrons sofort abgesaugt zu werden, da er, wie das überschüssig zugesetzte Reagens, in der Fällungsflüssigkeit lange unzersetzt haltbar ist. Schließlich braucht man den ausfallenden Niederschlag von Salicylaldoxim-Kupfer nicht erst durch Veraschen in Kupferoxyd überzuführen. Man kann ihn vielmehr, ähnlich dem Dimethylglyoxim-Nickel, auf einem Gooch-Tiegel absaugen und direkt wägen. Da das Gesamtgewicht das des in ihm enthaltenen Kupfers um mehr als das Fünffache übertrifft, so ist die Bestimmung sehr genau.

Viele andere Metalle geben zwar ebenfalls mit Salicylaldoxim Niederschläge, wenn die Lösung schwach alkalisch oder genau neutral gehalten wird; diese lösen sich aber alle in sehr geringen Säure-Konzentrationen auf und fallen, wenn die Reaktion von vornherein sauer gehalten wird, überhaupt nicht aus. Dennoch geben auch sie Komplexe mit dem Salicylaldoxim, was z. B. daraus hervorgeht, daß die entstehenden Niederschläge sich in Natronlauge glatt und oft mit charakteristischen Farben auflösen. Auch in Ammoniak lösen sie sich, und zwar meist mit anderen Farben als die bloßen Metall-Ionen. Charakteristisch ist das stark gefärbte, aber lösliche Ferrisalz; schon in äußerster Verdünnung gibt Ferrichlorid mit Salicylaldoxim

¹⁾ Größere Mengen kann man leicht nach dem Verfahren von Claisen u. Eisleb (A. 401, 99, Anm. [1913]) darstellen. Der Schmelzpunkt des Salicylaldoxims wurde zu 63° gefunden. Die ältere Literatur gibt den Schmelzpunkt 57° an.

²⁾ F. Feigl, B. 56, 2083 [1923].

³⁾ Baudisch, Chem.-Ztg. 33, 1298 [1909].

eine tief braunviolette Lösung. Von den aus neutraler Lösung gefällten Salzen sind nächst dem des Kupfers diejenigen von Nickel und Kobalt am schwersten nachträglich in Säure zu lösen. Ist aber die Lösung bei der Fällung sehr schwach sauer, so fällt das Kobalt- und Nickelsalz, sowohl allein wie neben Kupfer, überhaupt nicht aus und stört auch in Gegenwart großer Mengen die quantitative Bestimmung des Kupfers nicht im geringsten.

Das Fällungsreagens. 1 g Salicylaldoxim wird in 5 ccm Alkohol ohne Erwärmen aufgelöst, was sehr leicht geschieht. Diese Lösung gießt man langsam in 95 ccm Wasser, das auf 80° erwärmt war. Das Oxim scheidet sich dabei zuerst zum Teil wieder in feiner Ölsuspension ab, doch lösen sich die Öltröpfchen rasch von selbst wieder auf. Starkes Umschütteln ist zunächst zu vermeiden, weil dadurch die Öltröpfchen wieder vereinigt werden und eine geringere Oberfläche für die Auflösung bieten. Ist die Lösung aber erst klar geworden, so ist schließlich doch umzuschütteln. Endlich ist zu filtrieren, um etwa Spuren ungelösten Oxims zu entfernen, da diese, wenn sie in dem Kupfer-Niederschlag enthalten bleiben, beim Erwärmen zwecks Trocknung leicht eine stärkere Zersetzung hervorrufen.

Qualitativer Nachweis. Die auf Kupfer zu prüfende Lösung ist zunächst zu neutralisieren und dann mit Essigsäure schwach anzusäuern. Die Fällung ist jedoch selbst in doppelt-normaler Essigsäure nicht wesentlich löslich, während sie gegen freie Mineralsäuren viel empfindlicher ist. Fügt man dann das Fällungsreagens hinzu, so erhält man bei einem Gehalt von 1 Teil Kupfer auf 10000 Teile Wasser noch eine recht dicke Fällung; bei 1 : 50000 macht sie sich nur als deutliche Opalescenz geltend, die erst nach Tagen Flocken absetzt. Bei 1 : 100000 ist die Opalescenz nur gerade noch bemerkbar. Zum Vergleich sei bemerkt, daß Cupron nur bis zur Verdünnung 1 : 33000 Reaktion ergibt.

Quantitative Bestimmung. Die zu fällende Lösung ist mit Natronlauge bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages zu versetzen und dieser ist dann durch Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zu lösen. Das Volumen der Lösung kann innerhalb der gewöhnlichen analytischen Grenzen beliebig sein. Die Oxim-Lösung wird dann bei Zimmer-Temperatur zugefügt. Der sofort entstehende Niederschlag ballt sich beim Umrühren leicht zusammen. Zuweilen läßt man absitzen und prüft, ob ein weiterer Oxim-Zusatz noch weitere Fällung hervorbringt. Ein erheblicher Überschuß des Fällungsreagens beeinträchtigt zwar das Resultat nicht, ist aber insofern von Nachteil, als er verlängertes Auswaschen erforderlich macht; denn es sind unbedingt auch die letzten Oxim-Spuren durch Auswaschen zu entfernen, da sie, im Niederschlag zurückgehalten, eine beim Trocknen sichtbar werdende Zersetzung hervorbringen. Hierin liegt die einzige, aber leicht zu überwindende Schwierigkeit des Verfahrens. Die Filtration erfolgt durch einen Berliner Porzellantiegel Nummer A1 mit porösem Boden. Beim Absaugen ist darauf zu achten, daß Washwasser nachgefüllt wird, bevor sich der Bodensatz durch Trockenwerden spaltet, weil das Washwasser sonst nicht den ganzen Niederschlag durchzieht. Der Gang des Auswaschens, für welches kaltes Wasser zu verwenden ist, wird mittels der Eisenchlorid-Reaktion verfolgt. Gibt das Washwasser mit Ferrichlorid gar keine Färbung mehr, so ist noch 2-mal durchzuwaschen. Wenn die anderen Komponenten dies gestatten, kann man auch gleich bei der Fällung Ferrichlorid zusetzen

und dann solange auswaschen, bis das Waschwasser völlig farblos durchläuft. Ist dies der Fall, so wird scharf abgesaugt und dann bei 100—105° getrocknet. Meist genügt 1-stdg. Trocknen. Die Temperatur soll 115° keinesfalls übersteigen, da sonst bei längerem Trocknen ein kleiner Gewichtsverlust eintritt.

Das erhaltene Salicylaldoxim-Kupfer enthält 18.95% Cu.

Je 0.2484 g Kupfersalz: 0.0585 bzw. 0.0590 g CuO.

(C₇H₆O₂N)₂Cu. Ber. Cu 18.95. Gef. Cu 18.82, 18.99.

Das Kupfersalz ist für die Analyse erst bei 160° anzuschmoren, da es in reinem Zustande beim Erhitzen zur Verpuffung neigt.

Bei den folgenden Trennungen war Fremdmittel in einer Menge von 2—3 Atomen pro Atom Kupfer zugegen. Einige Analysen wurden auch bei Gegenwart sehr großer Mengen von Fremdmittel ausgeführt; es blieb dies auf das Resultat ohne Einfluß.

Zugefügtes Fremdmetall	gef. g Cu- Salicyl-aldoxim	Kupfer		Δ
		gef.	angew.	
—	0.5342	0.1012 g	0.1011 g	+0.0001 g
Zn	0.5342	0.1012 g	0.1011 g	+0.0001 g
Ni	0.5332	0.1009 g	0.1011 g	—0.0002 g
Co	0.5329	0.1008 g	0.1011 g	—0.0003 g
Cd	0.5334	0.1009 g	0.1011 g	—0.0002 g
Fe ^{III}	0.5347	0.1013 g	0.1011 g	+0.0002 g
Ag	0.5354	0.1016 g	0.1011 g	+0.0005 g
Hg ^{II}	0.5355	0.1016 g	0.1011 g	+0.0005 g
As ^{III}	0.5352	0.1015 g	0.1011 g	+0.0004 g

Die Bestimmung neben Arsen wurde in einer Lösung vorgenommen, die As₂O₃ neben soviel Salzsäure enthielt, als zu dessen Auflösung notwendig war, und die dann mit einigen Grammen Natriumacetat abgestumpft war. Unterläßt man die Abstumpfung, so fällt das Resultat erheblich zu niedrig aus. Nun bildet sich zwar auch bei der Umsetzung des Oxims mit den normalen Schwermetallsalzen eine kleine Menge Mineralsäure durch doppelte Umsetzung; aber diese ist so gering, daß sie nicht stört. Die Filtrate der Kupferoxim-Niederschläge geben auf Zusatz von Natriumacetat nur noch äußerst geringe Trübungen. Immerhin kann ein Zusatz von etwas Natriumacetat zur Lösung nicht von Schaden sein.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.