

macht ebenfalls, aber langsamer, Jod frei) und sich rasch zersetzte zu Phenol und Benzophenon.

2. Die Lösung von 2.3 g Natrium-perbenzoat in 50 ccm Wasser wurde mit der Lösung von 7 g Triphenyl-chlor-methan in 50 ccm Benzol überschichtet. Unter Eiskühlung saugte man 7 Stdn. Luft durch die wäßrige Lösung. Nach dem Aufarbeiten isolierte man aus der noch alkalischen wäßrigen Lösung etwa 0.3 g Phenol. Den Rückstand der Benzol-Lösung zog man mit kaltem Alkohol aus und destillierte aus dem Inhalt dieser Auszüge im Vakuum etwa 0.5 g Benzophenon über.

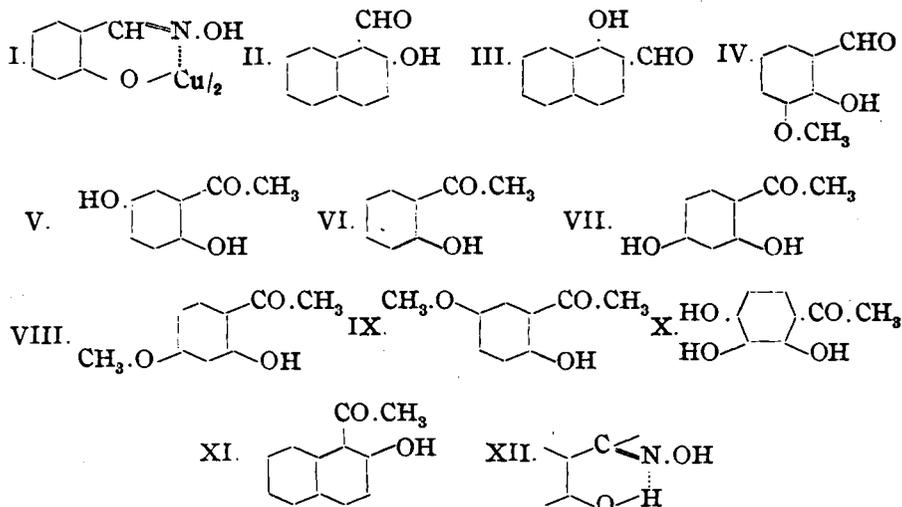
#### 184. Fritz Ephraim: Über die kupfer-spezifische Gruppe



(Eingegangen am 3. März 1931.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß das Salicylaldoxim ein hervorragend gutes Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Kupfers ist, da es gestattet, dieses Element neben allen anderen Metallen aus saurer Lösung bequem in wägbarer Form abzuscheiden.

Die Kupferverbindung wurde als ein innerer Komplex von der Formel I betrachtet, und es lag nun nahe, zu untersuchen, ob andere Verbindungen, die die Gruppe  $\text{HO} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$  enthalten, ebenfalls spezifische Kupfer-Reagenzien sind, d. h. ein selektives Ausfällungsvermögen für Kupfer besitzen. Zur Untersuchung kam zunächst eine größere Reihe aromatischer Verbindungen, in denen also die Gruppierung  $\text{HO} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$  vorliegt. Untersucht wurden die Oxime der Aldehyde II–IV und der Ketone



V–XI. Sie erwiesen sich sämtlich als spezifische Kupfer-Reagenzien, doch hat höchstens die Verbindung XI vor dem zufällig zuerst angewandten

Salicylaldoxim wenigstens in einer Beziehung einen Vorteil, nämlich durch die intensivere Färbung des Kupfersalzes. Die anderen zeichnen sich, schon abgesehen von ihrer schwereren Zugänglichkeit, vor der Salicylverbindung nicht aus, teilweise zeigen sie sogar infolge der schwereren Wasser-Löslichkeit des Oxims in der praktischen Verwendung Nachteile. Die Empfindlichkeits-Grenze der Reaktion ist für alle Verbindungen nicht sehr stark verschieden, kaum irgendwo dem Salicylaldoxim überlegen, zuweilen tiefer liegend, vor allem bei Verbindung V, der einzigen, deren Kupfersalz schon in Essigsäure löslich ist. Bei II und VIII sind auch die Nickelsalze in Essigsäure merklich schwerlöslich, so daß diesen die ausgesprochene Selektivität für Kupfer abgeht. Die Löslichkeit der Schwermetallsalze zeigt Parallelismus zur Löslichkeit der Oxime an sich, welche offenbar auch schon als Innerkomplexverbindung XII, Wasserstoff als Bindeatom enthaltend, anzusehen sind.

Auch die Reihenfolge der Salz-Löslichkeiten ist überall nahezu dieselbe: am schwersten löslich ist das Kupfersalz, das auch gegen Essigsäure widerstandsfähig ist, dann folgt immer das Nickelsalz, hierauf das Kobaltsalz, dann das Zink-, hierauf das Cadmiumsalz, die alle schon in Essigsäure angegriffen werden bzw. überhaupt nicht ausfallen. Alle anderen Metallsalze sind noch leichter löslich, so die Silber-, Blei- und Mercuriverbindungen, besonders stark die Magnesium- und Erdalkalisalze, am löslichsten die Alkalisalze. Auch Chrom- und Aluminiumsalze geben keine Niederschläge, dagegen verursachen Ferrisalze höchst tiefgefärbte Lösungen, aus denen zuweilen in Abwesenheit von Säure schwarze Niederschläge quantitativ ausflocken können.

Es ist also die Löslichkeit dieser Salze graduell abgestuft und wenigstens für gewisse Reihen (z. B. Cu, Ni, Co, Zn usw.) nicht prinzipiell verschieden. Dennoch kann sich im Effekt natürlich die des Kupfers z. B. deutlich herausheben, wenn bei der Abstufung von ihr ein gewisser Grad unterschritten wird, den die anderen Salze nicht zu unterschreiten vermögen. Sicherlich sind die für die Komplexbildung maßgebenden Faktoren, für die ich wiederholt die Volum- und die elektrostatischen Eigenschaften verantwortlich gemacht habe, auch hier von Bedeutung. Fragt man sich daher, warum das Kupfersalz hier stets das Maximum der Unlöslichkeit aufweist, die ja wohl mit der Fähigkeit der Innerkomplexbildung zusammenhängt, und warum das Kupfer auch sonst bei anderen Verbindungsklassen so große Neigung zur Innerkomplexbildung zeigt, so wird man den Grund vielleicht in der Kleinheit des Cupri-Ions sehen können. Leider scheinen Angaben über die Größe der Cupri-Ionen in festen Salzen in den maßgebenden Goldschmidtschen Messungen noch nicht vorzuliegen. Dort ist jedoch der „wirkliche Ionenradius“ des einwertigen Kupfer-Ions zu  $0.60 \cdot 10^{-8}$  cm bestimmt, während z. B. derjenige des zweiwertigen Zink-Ions nur sehr wenig mehr, nämlich  $0.63 \cdot 10^{-8}$  cm beträgt. Da nun bei Erhöhung der Wertigkeit des Metalls der Radius seines Ions stets sehr merklich sinkt, so ist anzunehmen, daß der Radius des zweiwertigen Kupfer-Ions erheblich kleiner ist als der des Zinks. Man könnte auch den Atombau des Kupfers für die Sonderstellung seiner Salze insofern verantwortlich machen, als dieses Element ja nur ein Elektron in der N-Schale hat, bei der zweiwertigen Betätigung also auch ein tiefer gebundenes Elektron herausgelöst werden muß, was in dieser Weise bei anderen Elementen nicht der Fall ist. Aber es müßte dann ein prinzipieller und nicht nur ein gradueller Unterschied zwischen Kupfer- und anderen

Salzen vorliegen, was nicht zugestanden werden kann. Immerhin mag der zuletzt angeführte Umstand zur Kleinheit des Cupri-Ions mit beitragen.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Aldoxime.

2-Naphthol-1-aldoxim (II): Das Oxim<sup>2)</sup> ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem, auch bei Gegenwart von Essigsäure, soweit löslich, daß Reaktionen angestellt werden können. In reinem Alkohol ist es sehr leicht löslich, in verdünntem aber nicht viel löslicher, als in Wasser. Da das Reagens aus verd. Alkohol beim Abkühlen immer wieder ausfällt, so ist es für quantitative Bestimmungen nur in Gegenwart solcher Salze brauchbar, die in stärkerem Alkohol löslich sind.

Zur Anstellung der qualitativen Reaktionen wird das Oxim in Alkohol gelöst und dann mit Wasser verdünnt, solange sich der ausfallende Niederschlag beim Erhitzen noch auflöst. Die Reaktionen werden mit der heißen, klaren Lösung angestellt, indem zu dieser ein Tropfen der Metallsalzlösung gesetzt wird. Dabei ergeben in neutraler Lösung keine Fällung die Salze von: Cd, Zn, Mn, Pb, Co, Mg, Ag, Ba, Sr, Ca, Cr<sup>I</sup>, Al, Hg<sup>I</sup>.

In neutraler, wie auch in essigsaurer Lösung geben Fällung: Cu<sup>II</sup>, gelben, etwas grünlichen Niederschlag, der nach längerer Zeit körnig wird; Ni, prächtig leuchtend grüngelben, amorphen, sich bald zusammenballenden Niederschlag, der ebenfalls später körnig wird; Fe<sup>III</sup>, tief-schwarzen, pulverigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag.

In schwach salzsaurer Lösung gibt nur noch Kupfer den Niederschlag. Mit Ferrisalzen entsteht keine Fällung mehr, sondern nur eine grün-schwarze Färbung.

Die Reihenfolge der Löslichkeiten ist dieselbe, wie beim Salicylaldoxim, doch ist alles nach der Seite der schwereren Löslichkeit verschoben, so daß sich hier das Nickelsalz schon im Bereich der Essigsäure-Unlöslichkeit befindet. Das Kupfersalz ist hier nun schon stärker in den Bereich der Salzsäure-Unlöslichkeit getreten.

1-Naphthol-2-aldoxim (III): Das Oxim ist bereits von Bezdik und Friedländer<sup>3)</sup> beschrieben. Es ist so wenig löslich in Wasser, daß es sich für die Reaktionen mit anorganischen Salzen wenig eignet. Eine Lösung in 50-proz. Alkohol ergibt mit Cuprisalzen, wie zu erwarten, einen Niederschlag auch bei Gegenwart von Essigsäure, mit Nickelsalzen, wie das Salicylaldoxim, in neutraler Lösung nur eine geringe Fällung, in essigsaurer keine mehr.

o-Vanillin-oxim<sup>4)</sup> (IV): Auch diese Verbindung ist zwar zum qualitativen Kupfer-Nachweis geeignet, zur quantitativen Bestimmung aber weniger als das Salicylaldoxim, da sie in Wasser schwerer löslich ist. Man löst sie in reinem Alkohol und verdünnt dann mit Wasser. In Alkohol von 10% fällt sie nur langsam aus, krystallisiert aber doch beim Erkalten. In sehr viel Wasser ist sie übrigens auch ohne Alkohol-Zusatz als qualitatives Reagens verwendbar, wenn es sich um Ausfällung kleinerer Kupfermengen handelt. Die Schärfe der Reaktion ist von der mit Salicylaldoxim nicht sehr verschieden.

<sup>2)</sup> Fosse, Bull. Soc. chim. France [3] 25, 374 [1901].

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 30, 279 [1909]. <sup>4)</sup> Nölting, Ann. Chim. Phys. [8] 19, 476 [1910].

Cuprisalze geben einen gelblichen Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, ziemlich wenig löslich in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Selbst in normaler Salzsäure ist der Kupferniederschlag nur wenig löslich, was gegenüber dem Salicylaldoxim einen Vorteil bietet. — Nickelsalze verhalten sich wie gegen Salicylaldoxim, d. h. sie geben in verdünnter Lösung kaum einen Niederschlag, bei Gegenwart von Essigsäure überhaupt keinen, doch ist der durch Natriumacetat entstehende, fertig gebildete Niederschlag in Essigsäure dann schwer löslich. — Alle anderen Metallsalze geben in verd. Lösung keine Niederschläge. Ferrisalze geben die übliche, schwarzviolette Lösung.

#### B. Ketoxime.

*o*-Oxy-acetophenon-oxim<sup>6)</sup> (VI): Die Verbindung ist in Wasser viel schwerer löslich, als Salicylaldoxim und deshalb weniger geeignet. Die Metallfällungen verlaufen jedoch genau wie bei der Salicylverbindung. Kein Metall außer Kupfer gibt in essigsaurer Lösung Fällung, die Schärfe der Reaktion ist von der der Salicylverbindung nicht erheblich verschieden. In neutraler Lösung geben einige Metallsalze, besonders solche des Nickels, Trübungen, wie beim Salicylaldoxim. Auch die Löslichkeit in Natronlauge und in Ammoniak tritt in ganz gleicher Weise auf.

Chinacetophenon-oxim<sup>5)</sup> (V): Die zweite Hydroxylgruppe bewirkt eine merklich größere Löslichkeit. Die Reaktion mit Kupfersalzen ist in neutraler Lösung zwar noch ziemlich scharf, aber doch schon merklich schwächer als z. B. die mit Salicylaldoxim. Bei Gegenwart von Essigsäure tritt hier keine Kupferfällung mehr ein. Nickelsalze geben in neutraler Lösung keine Fällung mehr, die Salze anderer Metalle natürlich ebensowenig. Ferrisalze geben eine schwarzgrünliche Färbung, die viel schwächer ist, als die bei den obigen Verbindungen.

Resacetophenon-oxim<sup>7)</sup> (VII): Das Verhalten steht dem des Salicylaldoxim recht nahe. Das Reagens ist in Wasser relativ gut löslich, es gibt in neutraler wie essigsaurer Lösung einzig mit Kupfersalzen Fällung. Das gelbbraune Kupfersalz fällt dickflockig aus. Auf Zusatz von Natriumacetat fällt auch die Nickelverbindung als grüner, dicker, flockiger Niederschlag, Salze von Kobalt, Zink, Cadmium, Blei usw. fallen auch auf Acetat-Zusatz nicht. Hier gibt jedoch das Kobaltsalz infolge Oxydation an der Luft allmählich eine ölige Trübung. In salzsaurer Lösung gibt auch Kupfersalz keine Fällung.

Resacetophenon-oxim kann für quantitative Bestimmung des Kupfers brauchbar sein, da auch die verdünntesten Lösungen bei Gegenwart von Essigsäure nach längerem Stehen Niederschläge geben. Für den qualitativen Gebrauch steht es hinter dem Salicylaldoxim, außer durch den höheren Preis, deshalb zurück, weil die durchscheinenden Flocken der Kupferverbindung beim Vorliegen von Spuren etwas weniger gut sichtbar sind, als die anfangs milchige Trübung der Salicylverbindung.

Päonol-oxim<sup>8)</sup> (VIII): Das Oxim ist zwar in kaltem Wasser sehr wenig löslich, auch in Gegenwart von etwas Alkohol, aber in heißem Wasser oder stärkerem Alkohol löst es sich genügend. Hier ist, wie bei (II), auch

<sup>5)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. London **67**, 998 [1895].

<sup>6)</sup> Dunstan u. Henry, Journ. chem. Soc. London **75**, 69 [1899].

<sup>7)</sup> Wechsler, Monatsh. Chem. **15**, 243 [1894].

<sup>8)</sup> Tiemann, B. **24**, 2855 [1891].

das Nickelsalz in Essigsäure als Niederschlag erhältlich, natürlich und erst recht auch das Kupfersalz. Beide lösen sich leicht in Salzsäure. Die Salze aller anderen Metalle geben in essigsaurer Lösung keinen Niederschlag; Kobalt- und Zinksalze geben einen solchen auf nachherigen Zusatz von Natriumacetat; die Kobaltfällung ist schön orangefarben. Die anderen Salze geben auch mit Natriumacetat keine Fällung. Ferrisalze erzeugen eine tiefschwarze Lösung, aus der mit Natriumacetat ein schwarzer Niederschlag ausflockt.

Chinacetophenon-methyläther-oxim (IX): Das bisher nicht beschriebene Oxim entsteht, wenn man 1.6 g des Ketons mit 1.4 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Natriumacetat in 50 ccm Alkohol von 70% 1½ Stdn. kocht und dann in Wasser gießt. Es fällt sofort in feinen Nadelchen als voluminöser Niederschlag aus. Ausbeute 1.5 g. Schmp. 113.5 — 114°.

Die Reaktionen müssen in etwas stärker alkoholischer Lösung angestellt werden, als die mit Salicylaldoxim, da das Reagens sonst auskrystallisiert. Die Löslichkeit der Salze ist von denen des Salicylaldoxims nicht sehr stark verschieden. Unlöslich in Essigsäure ist nur das Kupfersalz, das sich aber in Salzsäure löst. In sehr verdünnter Lösung bleibt die Fällung zuerst oft kolloid: es erscheint anfänglich keine Trübung, beim Schütteln tritt aber plötzliche Flockung auf. Nickel- und Kobaltsalze geben in neutraler Lösung keine Fällung, auf Zusatz von Natriumacetat tritt aber dann das Nickelsalz als schön grüne, flockige Fällung auf, das Kobaltsalz als ebensolche schön violettbraune Fällung. Ebenso gibt Zinksalz mit Natriumacetat Fällungs-Reaktion: es tritt zuerst kolloide Trübung auf, aus der beim Schütteln plötzlich ein weißer Niederschlag koaguliert. Die anderen Metalle geben weder in neutraler, noch in mit Natriumacetat versetzter Lösung Niederschläge. Ferrisalz jedoch gibt eine schwarzgrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat tief braunviolett wird und nach einiger Zeit vollständig ausflockt.

Gallacetophenon-oxim<sup>o)</sup> (X): Das in Wasser gut lösliche Oxim gibt bei Gegenwart von Essigsäure nur mit Kupfersalzen Fällung von gelbbraunen, in kompakterem Zustande grünlichen Flocken. Die Reaktion ist sehr scharf. Setzt man keine Essigsäure hinzu, so geben auch Nickel-, Zink- und Kobaltsalze Fällungen bzw. Trübungen. Dagegen erhält man mit Cadmium-, Mangan-, Mercuri- und Erdalkalisalzen keinerlei Niederschläge. Silbersalze ergeben, wie übrigens auch bei den anderen Oximen, zwar keine Fällung, aber mit der Zeit Niederschläge von reduziertem Silber. Ferrisalze schließlich ergeben eine tief violettschwarze Lösung, aus der bei Zugabe von Alkohol, übrigens auch ohne diesen in einigen Stunden, der schwarzfärbende Bestandteil quantitativ ausflockt.

1-Aceto-2-naphthol (XI): 1.86 g Keton und 1.4 g salzsaures Hydroxylamin werden in 40 ccm Alkohol von 70% gelöst; darauf werden 5 g kryst. Natriumacetat zugefügt und ohne Rücksicht auf das ausfallende Natriumchlorid 1½ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wird das Natriumchlorid abgesaugt und die Flüssigkeit solange mit Wasser versetzt, als sich der entstehende Niederschlag noch vermehrt. Das ausfallende Öl erstarrt beim Reiben in Form schöner Blättchen vom Schmp. 86°. Eine kleine Menge Oxim läßt sich noch beim Abdunsten des Alkohols aus der Mutterlauge gewinnen, die Ausbeute ist sehr gut. Die Reagens-Lösung wird herge-

<sup>o)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. London 67, 997 [1895].

stellt wie beim Salicylaldoxim, vorteilhaft jedoch mit etwas größerem Alkohol-Gehalt.

Die Intensität der Fällungen ist ähnlich wie beim Salicylaldoxim, doch zeichnet sich hier das Kupfersalz durch seine Färbung aus. Es bildet einen violettbraunen Niederschlag, der in großer Verdünnung rosaviolett ist. Er ist leicht löslich in Salzsäure, dagegen in Essigsäure unlöslich. Alle anderen Salze sind in Essigsäure löslich. In neutraler Lösung geben Nickel-, Kobalt- und Zinksalze, je nach der Verdünnung, keinen Niederschlag oder nur geringe Trübung, setzt man aber Natriumacetat hinzu, so entsteht beim Nickelsalz eine starke, gelbgrüne Fällung, beim Kobaltsalz eine viel schwächere, gelbbraune, beim Zinksalz nur allmählich eine geringe weiße Fällung. Cadmiumsalz gibt auch bei Gegenwart von Natriumacetat keine Fällung mehr. Ferrisalz erzeugt eine schwärzlich grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat tief violettbraun wird.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

### 185. Fritz Ephraim: Zur Kenntnis des Kupfer-Reagenzes Salicylaldoxim.

(Eingegangen am 3. März 1931.)

Während nach der kürzlich<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift die Trennung des Kupfers von anderen Metallen ganz allgemein möglich ist, empfiehlt sich bei Gegenwart von dreiwertigem Eisen eine kleine Abänderung des Verfahrens. Es geschieht zuweilen, daß beim Arbeiten in essigsaurer Lösung der Kupfer-Niederschlag Eisen mitnimmt, was sich dann schon an seiner bräunlichen Farbe zu erkennen gibt. Auch ist die Mutterlauge dann nicht schwarzviolett, sondern schwarzbraun gefärbt. Diese Störung läßt sich vermeiden, wenn man, statt in essigsaurer, in ganz schwach salzsaurer Lösung nach unten gegebener Vorschrift arbeitet.

Aus der überschüssiges Salicylaldoxim enthaltenden Mutterlauge des Kupfer-Niederschlages lassen sich nach den üblichen Methoden fast alle anderen Metalle ohne Schwierigkeit fällen und bestimmen. Das dreiwertige Eisen jedoch widersetzt sich hier der Fällung als Hydroxyd. Auch dieses Hindernis ist leicht zu beseitigen, indem man vor Fällung des Eisens mit Ammoniak das Aldoxim mit etwas Bromwasser zersetzt. Zwar geben auch einige zweiwertige Metalle mit dem Aldoxim Komplexe, die so fest sind, daß Natronlauge keine Hydroxyd-Fällung bewirkt, aber sie sind nicht fest genug, um nicht durch andere Fällungsmittel gänzlich zersetzt zu werden.

So gibt eine Nickelsalz-Lösung, die mit dem Aldoxim und dann mit Natronlauge versetzt ist, einen gelbgrünen Niederschlag, der sich in mehr Natronlauge mit sattgelber Farbe auflöst und auch in Ammoniak farblos, bei hoher Konzentration schwach violett, löslich ist. Aber die ammoniakalische Lösung gibt mit Dimethyl-glyoxim quantitativ die bekannte rote Fällung. Auch Kobalt- und vor allem Mangansalze geben interessante Komplexe mit dem Aldoxim, deren Eigenschaften im Versuchs-Teil beschrieben werden. Sie sind aber nicht fest genug, um die analytische Bestimmung dieser Metalle in den Mutterlauge der Kupfer-Fällungen zu hindern.

<sup>1)</sup> B. 68, 1928 [1930].