

Hydroxamsäuren als analytische Reagentien*

Von

E. Gagliardi und H. Raber

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 4. Januar 1962)

Hydroxamsäuren waren als analytische Reagentien bisher unbekannt. Mit dem ersten Glied der Reihe, Oxaldihydroxamsäure, läßt sich durch mikroskopische Betrachtung der Kristallbilder ein qualitativer Trennungsgang der Erdalkalien aufstellen. Malondihydroxamsäure erweist sich als ausgezeichnetes Bestimmungsmittel für Quecksilber(II). Die Kupferhydroxamkomplexe werden untersucht.

Seit *Lossen* 1869 erstmals die Oxaldihydroxamsäure aus Hydroxylaminhydrochlorid und Oxalsäurediäthylester darstellte¹, scheinen Arbeiten über diese Verbindungen nur vereinzelt auf. Vergleicht man die Angaben von *Hantzsch*² mit den Publikationen *Lossens*, so ergeben sich Widersprüche in bezug auf Eigenschaften, Salzbildung und Darstellungsmethoden. Wohl wird bei beiden Autoren angeführt, daß die Erdalkalisalze der Oxaldihydroxamsäure schwer löslich seien, aber schon in ihrer Ansicht über die Konfiguration dieser Salze stimmen die beiden Bearbeiter nicht überein.

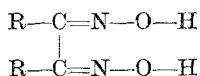
Ausgehend vom analytischen Verhalten der 1,2-Oxime war es im Hinblick auf gruppenreaktionstheoretische Erwägungen *Feigl's* interessant zu erfahren, ob sich die Gruppe der Hydroxamsäuren ihrer Oximkonfiguration entsprechend verhalten würde oder der Oxalsäure zugehörige Reaktions-tendenzen aufweist. Gleichzeitig wollten wir nicht nur das erste Glied dieser Reihe, die Oxaldihydroxamsäure, sondern auch die folgenden Homologen, von denen jeglicher Literaturhinweis fehlt, hinsichtlich einer eventuellen analytischen Verwendbarkeit untersuchen.

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag ergebenst gewidmet.

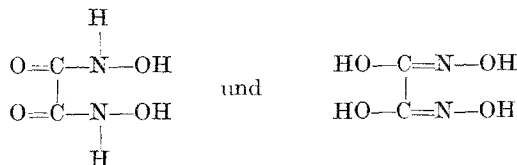
¹ *H. Lossen*, Ann. Chem. **150**, 314 (1869).

² *A. Hantzsch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 801 (1894).

Von *Tschugaeff* (1883) bis heute wurden die Oxime als analytische Reagentien mannigfach untersucht. Eines der Standard-Reagentien dieser Gruppe ist wohl das Diacetyldioxim. *Tschugaeff* und andere Forscher ersetzten die beiden Methylgruppen des Diacetyldioxims durch eine große Anzahl von organischen Gruppen und untersuchten die daraus resultierenden Verbindungen auf ihre analytische Verwendbarkeit. Es zeigte sich, daß die Natur der Substituenten die funktionellen Oximgruppen in ihrer Reaktionsfähigkeit kaum beeinflußt, sofern es sich um aliphatische handelt. Nach *Feigl*³ ist die Atomgruppierung



für Nickel und Palladium spezifisch. Bei Untersuchungen über Oxal-dihydroxamsäure, die ja das Dihydroxyglyoxim ist, zeigte sich diese Behauptung nicht bestätigt. Dies dürfte seine Ursache in den beiden möglichen tautomeren Formen



haben. Alle übrigen Verbindungen vom Typus der von *Feigl* angegebenen Formel, bei denen eine Tautomerie dieser Art nicht möglich ist, weisen nämlich Reaktionen mit Nickel und Palladium auf.

Oxaldihydroxamsäure reagiert weder mit Nickel, noch mit Palladium, während Calcium, Barium, Cobalt, Zink, Cadmium, Quecksilber(I), Thallium und andere Elemente zum Teil schwer lösliche Niederschläge geben (Tab. 1).

Die Zersetzungsgefahr bei der Handhabung oxaldihydroxamsaurer Salze dürfte in den Abhandlungen über Hydroxamsäuren übertrieben werden. Weder bei Trocknungstemperaturen bis zu 160°, noch bei der Bestimmung der Schmelzpunkte der Ammonium-, Calcium-, Barium-, Cobalt-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber(I)-, Quecksilber(II)-, Kupfer- und Thallium-oxaldihydroxamate konnte eine Zerfallsneigung beobachtet werden.

Qualitativer Nachweis von Barium, Strontium und Calcium nebeneinander mit Oxaldihydroxamsäure

Die Standardmethoden im qualitativen Trennungsgang der Erdalkalimetalle geben des öfteren Anlaß zu Fehlentscheidungen. Bei höherer

³ *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press, 1949.

Wasserstoffionenkonzentration fällt Bariumchromat nicht quantitativ aus und täuscht später mit Gipswasser Strontium vor. Eine weitere Fehlerquelle ist wohl das Ausfallen von Calciumsulfat bei Analysesubstanzen mit hohem Gehalt an Calcium. Auch das Arbeiten nach der Alkohol-Äther-Methode hat durch das zeitraubende Eindampfen Nachteile.

Tabelle 1. Reaktionen der Oxaldihydroxamsäure

Perioden-System-Gruppe	Ion	Reaktion	pH	Farbe	Bemerkungen
Ia		—			reagiert nicht
IIa	Be	—			
	Mg	—			
	Ca	+	7—9	weiß	krist., quantit.
	Sr	+	7—9	weiß	flockig, unvollst.
	Ba	+	8—10	weiß	krist., quantit.
IIIa—VIa		—			reagiert nicht
VIIa	Mn ⁺²	—			
	Mn ⁺⁷	+	2—8	—	Entfärbung, MnO ₂
VIIIa	Fe ⁺²	—			
	Fe ⁺³	+	2—5	rot	Färbung
	Co	+	6—8	braun	flockig, unvollst.
	Ni	—			
	Pd	—			
Ib	Cu ⁺²	+	7—9	grün	Färbung
	Ag	—			
	Au	—			
IIb	Zn	+	7—9	weiß	krist., unvollst.
	Cd	+	8—9	weiß	flockig, quantit.
	Hg ⁺¹	+	5—7	gelb	reduz. zu Hg
	Hg ⁺²	+	3—7	weiß	flockig, Farbveränderung
IIIb—VIIIb		—			reagiert nicht

Mit Oxaldihydroxamsäure bilden Barium und Calcium deutlich unterscheidbare, charakteristische Kristallformen. Dadurch, daß Calcium in schwach ammoniakalischem Medium, Barium hingegen bei Zugabe von starkem Ammoniak ausfällt, ist, abgesehen von der mikroskopischen Unterscheidung der Kristallarten, eine fraktionierte Kristallisation möglich.

Strontium fällt mit Oxaldihydroxamsäure nicht quantitativ. Bei einer Strontiumkonzentration von mindestens 15 mg pro 20 ccm tritt eine Abscheidung eines amorphen, weißen Niederschlages auf, ähnlich der Fällung von Magnesium mit Hydroxylionen. Bei Anwesenheit von viel

Strontium neben wenig Barium und Calcium können im mikroskopischen Bild die amorphen Schleier des Strontiums Salzes die Kristalle des Bariumoxaldihydroxamates und des Calciumoxaldihydroxamates überdecken.

Das Bariumoxaldihydroxamat zeigt unter dem Mikroskop dunkle Stäbchen, die meist in Kreuzen ohne rechte Winkel angeordnet sind, ähnlich den Kristallen von Magnesiumammonphosphat.

Das Calciumoxaldihydroxamat bildet meist fünfeckige, gefiederte Sterne, die bei starker Durchleuchtung des Bildfeldes wegen ihrer großen Transparenz kaum sichtbar sind. Die Verwendung von polarisiertem Licht erleichtert hier die Erkennung.

Arbeitsvorschrift

Die schwach essigsäure Lösung der Erdalkalimetalle wird mit einem Überschuß einer 0,5proz. Lösung des Ammoniums Salzes der Oxaldihydroxamsäure in der Kälte versetzt und bis zum Auftreten eines weiß-flockigen Niederschlages ca. 14proz. Ammoniak bis pH ca. 8 hinzugegeben. Beim Aufkochen scheidet sich das Calciumoxaldihydroxamat in grobkristallinen Sternen ab.

Tabelle 2

mg Ba/30 ml	mgCa/30 ml	mg Sr/30 ml	
20	20	—	ausgezeichnete Erkennung
20	—	15	ausgezeichnete Erkennung
—	20	15	ausgezeichnete Erkennung
10	10	45	Erkennung noch möglich
—	5	90	Erkennung noch möglich
5	5	90	Erkennung erst nach Umfällung

Im Filtrat dieses Niederschlages kann die Hauptmenge des Bariums durch Zufügen von konz. Ammoniak als Bariumoxaldihydroxamat erfaßt werden. Beide Niederschläge zeigen, wie schon erwähnt, unter dem Mikroskop charakteristische Kristallformen.

Bei Anwesenheit von viel Strontium tritt vornehmlich neben den Kristallsternen des Calciumoxaldihydroxamates ein amorph flockiger Niederschlag auf, der aber nur in großem Überschuß die Kristalle des Calciumsalzes überdecken kann. Durch einmaliges Umfällen kann diese Störung behoben werden (Tab. 2).

Die Niederschläge werden mit heißem, 80proz. Alkohol gewaschen und mit einem Tropfen Alkohol auf den Objektträger gebracht.

Gewichtsanalytische Bestimmung von Quecksilber(II)
mit Malondihydroxamsäure

Die Malondihydroxamsäure erweist sich in essigsaurer Lösung als spezifisches Reagens auf Quecksilber(II). Die höchst einfache Darstellung des Reagens, seine gute Haltbarkeit, die einfachen Fällungs- und Trocknungsbedingungen und vor allem die ausgezeichneten Resultate machen

Tabelle 3. Reaktionen der Malondihydroxamsäure

Perioden-System Gruppe	Ion	Reaktion	pH	Farbe	Bemerkungen
Ia—VIa		—			reagiert nicht
VIIa	Mn ⁺²	—			
	Mn ⁺⁷	+	2--8	—	Entfärbung, MnO ₂
VIIIa	Fe ⁺²	—			
	Fe ⁺³	+	2—5	rot	Färbung
	Co	+	6—8	braun	flockig, unvollständig
	Ni	—			
Ib	Pd	—			
	Cu ⁺²	+	7—9	grün	Färbung
	Ag	+	3—7	gelb	Reduktion
IIb	Au ⁺³	+	3—7	gelb	unvollständig
	Zn	—			
	Cd	—			
	Hg ⁺¹	+	4—6	grau	Reduktion
IIIb	Hg ⁺²	+	2—5	weiß	flockig, quantitativ
		—			reagiert nicht
IVb	Ge ⁺⁴	—			
	Sn ⁺²	—			
	Sn ⁺⁴	—			
	Pb ⁺²	+	7—9	weiß	flockig, quantitativ
Vb—VIIIb . .		—			reagiert nicht

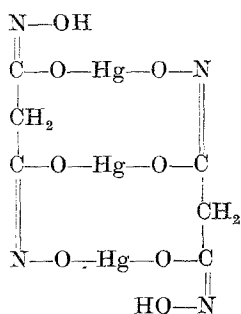
diese Bestimmungsart zu einer Methode, die in vielen Analysensituationen anderen Verfahren vorzuziehen ist. Besonders bei Trennungen, die eine Anwendung der maßanalytischen Methoden unmöglich machen, ist die Bestimmung des Quecksilber(II) als Malondihydroxamat zu empfehlen. Der relativ kleine Umrechnungsfaktor, der durch die Größe des gebundenen organischen Molekülteils bedingt wird, läßt recht genaue Resultate zu.

Störungen treten nur bei Anwesenheit von Chlor und Cyan auf. Eine häufig auftretende Fehlerquelle liegt in der Mitfällung, vor allem von Silber und Kupfer. Die Mitfällungen lassen sich nur durch vorhergehende Trennung des Quecksilbers von den in Betracht kommenden Elementen ausschalten.

Tab. 3 zeigt, daß Malondihydroxamsäure in neutraler und ammoniakal. Lösung mit mehreren Elementen, in essigsaurer Lösung jedoch nur mit Quecksilber(II) quantitativ unter Abscheidung eines Niederschlages reagiert.

Interessant ist die Zusammensetzung des Quecksilbermalondihydroxamates. Bei allen Bestimmungen unter den verschiedensten Bedingungen, wie zum Beispiel wechselnde Mengen an Reagens, verschiedene Fällungstemperaturen, wechselnde Acidität usw., verbanden sich stets drei Atome Quecksilber mit zwei Molen Malondihydroxamsäure.

Demnach scheint folgende Struktur wahrscheinlich:



Herstellung des Reagens

Unter Kühlung wird in ein Gemisch von einem Mol Malonester und einer konz. wäßrigen Lösung von 2 Molen Hydroxylaminhydrochlorid NH_3 eingeleitet. Es fällt das Ammoniummalondihydroxamat als feinkristallines, weißes Salz aus, das bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kaltem Wasser gewaschen wird. Bei Verwendung reiner Ausgangssubstanzen wird ein Präparat erhalten, das ohne weitere Reinigung als 0,75proz. wäßrige Lösung zur Verwendung als Fällungsmittel geeignet ist. Aus dem Waschwasser können nach halbtägigem Stehen noch weitere Anteile des Reagens isoliert werden.

Zur Kontrolle des Reinheitsgrades kann das Ammoniumsalz mit Essigsäure zur freien Malondihydroxamsäure umgesetzt werden. Beim Digerieren mit konz. Essigsäure scheidet sich Malondihydroxamsäure in Form von feinen weißen Kristallnadeln aus, deren Schmp. bei 154° liegt.

Das Ammoniummalondihydroxamat wird nun bei 50° getrocknet. Es ist in festem Zustand unbegrenzt haltbar. Wäßrige Lösungen zersetzen sich langsam.

Arbeitsvorschrift

Die neutrale bis essigsaurer Quecksilber(II)-Lösung wird mit 2 ml konz. Essigsäure pro 100 ml versetzt und in der Kälte ca. 1 ml 0,75proz. Ammoniummalondihydroxamatlösung pro 5 mg Hg^{II} hinzugegeben. Dies entspricht einem doppelten Überschuß an Reagens. Die auftretende weiße Trübung wird beim nachfolgenden kurzen Aufkochen grobflockig und läßt sich heiß durch A_2 -Tiegel ausgezeichnet filtrieren. Das Waschen mit heißem Wasser

ist so lange fortzusetzen, bis eine Probe des Waschwassers angesäuertes KMnO_4 nicht mehr entfärbt oder Kupferlösung nicht mehr in einen grünen Komplex überführt.

Der Niederschlag wird nun 1 Stde. bei 105° getrocknet. Zu beachten ist, daß sowohl beim Trocknen als auch beim Wägen der Tiegel unbedingt zu bedecken ist. Der Niederschlag nimmt nämlich ohne einen wahrnehmbaren Sinter- oder Schmelzprozeß eine gelatineartige Beschaffenheit an; er liegt anfangs als schwach gelblich gefärbte Masse am Tiegelboden und beginnt, unabhängig von der Temperatur, nach Verschwinden der letzten Reste von Feuchtigkeit, nach ca. 15 bis 20 Minuten, sich ohne äußeren Einfluß in kleinere, kristalline Bruchstücke aufzuteilen. Hierbei lösen sich Spannungen innerhalb des Niederschlages und es tritt ein Umherspringen von Teilchen auf, das andauert, bis die Gesamtmenge des Niederschlages sich in Kristalle von ca. 0,2 mm Durchmesser aufgeteilt hat.

Der Umrechnungsfaktor entspricht oben angeführter Formel und hat den Zahlenwert 0,69971 ($\log = 0,84492 - 1$).

Tabelle 4. Analysen von Hg(II)-Nitrat-Lösungen

Gegeben Hg ^{II} (mg)	Gefunden Hg ^{II} (mg)
27,8	27,9
27,8	28,0
55,6	55,8
55,6	55,5
55,6	55,6
111,2	110,9
111,2	111,3
111,2	111,3

Beständigkeit der Kupferkomplexe der Oxal-, Malon- und Bernsteindihydroxamsäure

Oxal- und Malondihydroxamsäure reagierten mit Kupfersalzlösungen (Chloride und Cyanide ausgenommen) in neutralem, essigsaurem und ammoniakal. Medium unter Bildung tiefgrüner bis olivgrüner Komplexlösungen. Bei hohen Kupferkonzentrationen traten Niederschläge auf. Die Färbungen zeigten sich in neutralem Medium am intensivsten und stabilsten.

Die Beobachtung, daß bei Reaktionen des Kupfers mit Oxal- und Malondihydroxamsäure derselbe grüne Farbton, jedoch in verschiedener Intensität auftritt, legte es nahe, diese Erscheinung beim nächst höheren Homologen, der Bernsteindihydroxamsäure zu verfolgen. Wie zu erwarten war, zeigte sich bei dieser eine weitere Verschiebung der Farbintensität, u. zw. nimmt sie bei steigender Zahl der Kohlenstoffatome der organischen Komponente ab.

Konform mit der Veränderung der Farbintensität geht die Stabilität der Komplexe. Während beim Kupferkomplex der Oxaldihydroxamsäure

selbst nach 12stdg. Stehen keine meßbaren Farbveränderungen eintraten, waren bei Verwendung von Malondihydroxamsäure schon nach 2—3 Stdn. Abnahmen der Farbintensität von 8—10% zu konstatieren.

Der Kupferkomplex der Bernsteindihydroxamsäure zeigte eine noch viel geringere Beständigkeit. Hier traten schon nach 1stdg. Stehen Intensitätsabnahmen bis zu 60% auf. Nach 12stdg. Stehen waren die Lösungen, unabhängig von der Konzentration der Reagentien, nahezu farblos.

Experimentelles

Zur Darstellung der Bernsteindihydroxamsäure wurde ein analoges Verfahren angewendet. In der Literatur scheint eine Darstellungsmethode nicht auf.

2 Mol Hydroxylaminsulfat wurden in wenig Wasser gelöst und mit 1 Mol Bernsteinsäurediäthylester vermischt. Nun wurde unter Eiskühlung NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet und das Reaktionsgemisch verschlossen 12 Stdn. stehen gelassen. Der überschüssige Ester und das freie NH_3 wurden im Vak. bei ca. 20° abgedampft. Auf eine Isolierung der festen Bernsteindihydroxamsäure resp. ihres Salzes mußte verzichtet werden, da erst bei völligem Eindampfen feste Körper in Erscheinung traten, die jedoch weder eine einheitliche Kristallform, noch einen definierbaren Schmelzpunkt aufweisen.

Tabelle 5

ml Kupferlösung	Extinktionen der Kupferkomplexe bei		
	Oxal-	Malon-	Bernsteindihydroxamsäure
2	0,0270	0,0140	0,0090
4	0,0410	0,0245	0,0120
6	0,0580	0,0395	0,0160
8	0,0800	0,0550	0,0200
10	0,0920	0,0635	0,0220
12	0,1110	0,0785	0,0260
14	0,1280	0,1000	0,0300
16	0,1495	0,1080	0,0340
18	0,1675	0,1260	0,0370
20	0,1785	0,1450	0,0410
22	0,2080	0,1575	0,0460
24		0,1745	
26		0,1865	

Da die nach dem Wegdampfen des Esters und des NH_3 verbleibende wäßrige Lösung den erwarteten Farbeffekt zeigte, und weder Bernsteinsäurediäthylester, Bernsteinsäure und Alkohol, noch Hydroxylamin mit Cu gefärbte Körper und Lösungen geben, mußte angenommen werden, daß Bernsteindihydroxamsäure in Lösung vorhanden war.

Die besonders große Löslichkeit des Ammoniumsalzes der Bernsteindihydroxamsäure steht auch im Einklang damit, daß ca. 0,4proz. Lösungen

von Ammoniumoxaldihydroxamat bei 20° gesättigt sind, während sich von Ammoniummalondihydroxamat unter denselben Bedingungen schon 1proz. Lösungen herstellen lassen und für das Ammoniumsalz der Bernsteindihydroxamsäure ein weiteres Ansteigen der Löslichkeit zu erwarten war.

Zur Messung der Farbintensitäten wurde ein Überschuß der wäßrigen Oxal-, Malon- und Bernsteindihydroxamsäurelösungen (Ammoniumsalze) mit wechselnden Mengen einer Kupfer-Maßlösung in der 100 cm³-Küvette eines Kolorimeters nach B. Lange vermischt, mit destill. Wasser aufgefüllt und 60 Sekunden nach Vermischen der Reaktionspartner der Wert der Lichtabsorption abgelesen. Die Absorptionen hatten ein Maximum bei Verwendung von hellblauen Filtern.

Die Lösungen gehorchten bei Mengen von 0,38 mg bis 4,25 mg Cu pro Bestimmung streng dem *Beerschen* Gesetz. Die in Tab. 5 gebrachten Werte geben eine lineare Abhängigkeit. Bei kleineren Mengen konnten keine reproduzierbaren Werte erhalten werden. Bei Mengen über 0,5 mg Cu schied sich nach einiger Zeit ein olivgrüner Niederschlag ab.

Die Kupfermaßlösung enthielt 0,19 mg/ml (nach komplexometrischer Titration).