

**336. Friedrich L. Hahn und G. Leimbach: Eine eigenartige katalytische Reaktion als Nachweis und Bestimmungsverfahren für kleinste Kupfermengen (zugleich Vorlesungsversuch).**

[Aus d. Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. Juli 1922.)

Versetzt man eine Eisen (III)-Lösung mit Thiosulfat, so färbt sie sich zunächst tiefviolett; allmählich tritt Entfärbung ein, indem das Thiosulfat in Tetrathionat übergeht und dabei das Eisen zu zweiwertigem reduziert. Man hat mehrfach vorgeschlagen, diesen Vorgang zur maßanalytischen Bestimmung dreiwertigen Eisens zu benutzen und ihn in seinem letzten Verlauf durch Zusatz eines Stoffes, der selbst mit Spuren dreiwertigen Eisens eine ganz starke Färbung gibt, noch deutlicher sichtbar zu machen<sup>1)</sup>. Ferner hat Oudemans (a. a. O.) darauf hingewiesen, daß der gar zu langsame Vorgang durch Spuren von Kupfersalzen so weit beschleunigt werden kann, daß man die Bestimmung statt in der Wärme bei gewöhnlicher Temperatur durchführen könne. Er gibt schon an, daß die beschleunigende Wirkung des Kupfers genüge, um  $\frac{1}{15}$  mg Kupfer an ihr erkennen zu können. Bei genauerer Untersuchung hat sich nun gezeigt, daß man noch viel geringere Kupfermengen, nämlich bis jetzt mühelos 0.0002 mg, auf diese Weise nachweisen und größere mit recht befriedigender Genauigkeit bestimmen kann, und daß die Reaktion vollkommen eindeutig ist, da kein anderes Metall eine derartige Beschleunigung gibt.

Es war von vornherein klar, daß man nur bei Rhodanid-Zusatz günstige Ergebnisse erhalten würde, da nur hierbei die Farbstärke, unabhängig von kleinen Schwankungen im Säuregehalt usw., der Konzentration des Eisen (II)-Salzes scharf entspricht und daher sehr kleine Unterschiede in dieser Konzentration, d. h. in der Reduktionsgeschwindigkeit, noch erkennbar sind. Der Rhodanid-Zusatz hat sich aber noch in einer anderen Beziehung als sehr vorteilhaft erwiesen, da er die Reduktionsgeschwindigkeit stark vermindert. Es ist daher sowohl bei der Erkennung kleinster, wie bei der Messung größerer Kupfermengen durch geeignete Wahl der zugesetzten Rhodanid-Menge stets möglich, eine günstige Reaktionsdauer zu erhalten. Diese kann, je nach der gewünschten Genauigkeit, von etwa 10 Sek. bis 20 Min. und mehr schwanken.

<sup>1)</sup> Oudemans, Fr. 6, 129 [1867], Rhodanid; Gintl, Z. Ang. 15, 398 [1902], Antipyrin; Haswell, Z. Ang. 15, 1265 [1902], Salicylsäure.

Zur rohen Bestimmung größerer Kupfermengen kann man Substanz- und Vergleichslösungen bei geringerem Rhodanid-Zusatz rasch reagieren lassen und dann die Reihenfolge beobachten, in der völlige Entfärbung eintritt. Will man ganz kleine Kupfermengen erkennen oder größere möglichst genau bestimmen, so wird man langsamer reagierende Lösungen wählen und hat dann genügend Zeit, sie während der Entfärbung mehrfach colorimetrisch zu vergleichen. Dabei hat man den großen Vorteil, daß man stets ganz schwach gefärbte Lösungen vergleichen, also noch sehr kleine Farbunterschiede gut erkennen kann. Daher ist im Gegensatz zu colorimetrischen Bestimmungen der eben noch erkennbare Mehrgehalt nicht proportional der Gesamtmenge; er nimmt bei steigenden Kupfermengen nur wenig zu, so daß man  $0.002 \text{ mg} = 2 \mu\text{g}$  (Mikrogramm) Kupfer auf etwa 10 %, 2—3 mg aber auf 1 % genau bestimmen kann. Selbst nach völliger Entfärbung bietet der Zeitpunkt, in dem die erste sichtbare Schwefel-Trübung auftritt, noch ein Vergleichsmaß für den Kupfergehalt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ziemlich stark abhängig von kleinen Schwankungen im Konzentrationsverhältnis Eisen : Rhodanid : Thiosulfat, vom Aciditätsgrad der Lösungen und schließlich von der Temperatur. Besonders aus dem letzten Grunde ist es vorläufig noch nicht möglich, etwa für bestimmte Kupfermengen bestimmte Reaktionszeiten anzugeben. Man muß unter völlig gleichen Bedingungen die fortschreitende Entfärbung in der zu untersuchenden Lösung und in Lösungen bekannten Kupfergehaltes gleichzeitig beobachten und, um nicht durch örtliche Temperaturschwankungen gestört zu werden, nicht zu kleine Lösungsmengen, etwa 100 ccm, anwenden. Die kleinste Kupfermenge, die man unter diesen Bedingungen noch sicher erkennen kann, beträgt  $0.2 \mu\text{g}$ . Durch Verwendung eines Thermostaten wird man wohl noch erheblich mehr erreichen können. Außerdem soll festgestellt werden, ob man nicht unter diesen Bedingungen durch Anwendung einer festen Eisenrhodanid-Skala noch einfacher zum Ziel kommen kann.

Bis jetzt wurde kein anderer Stoff gefunden, der eine gleiche Wirkung auf den Reaktionsverlauf ausübt; nur größere Mengen Platin beschleunigen ihn etwas, aber so wenig, daß eine Verwechslung mit Kupfer nicht möglich ist. Dagegen verzögern andere Metalle zum Teil die Reaktion merklich, so z. B. Aluminium, Zink, Nickel und besonders Arsen, dieses vor allem in stark sauren Lösungen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dies wird vermutlich mit der von Salzer, (B. 19, 1696 [1886]) aufgefundenen und kürzlich von Raschig (C. 1921, II 163) verwerteten Einwirkung der Arsenverbindungen auf freie Thio-schwefelsäure zusammenhängen. Da diese bei Gegenwart von Arsenverbindungen rasch in Pentathionsäure übergeht, bleiben nur kleinere Mengen für die Reduktionswirkung verfügbar.

Will man also solche Metalle auf einen geringen Kupfergehalt prüfen, so muß man den Vergleichslösungen ungefähr ebensoviel Fremdmetall zusetzen. Man kann auf diese Weise  $\frac{1}{1000}$  % Kupfer in Nickel noch rasch und sicher nachweisen.

Verwendet man in der unten beschriebenen Weise Lösungen mit einem Gehalt von 0, 1, 2, 5 und 10  $\mu\text{g}$  Kupfer, so ist der Unterschied so deutlich, daß er in einem sehr großen Hörsaal bis in die letzten Reihen leicht erkennbar ist.

### Versuchsanordnung.

#### Lösungen.

Kupfer: Stammlösung: 3.9 g krystallisiertes Kupfersulfat, entspr. 1 g Kupfer im Liter. Gebrauchslösung: 1 ccm Stammlösung auf 1 l verdünnt. — Eisen: 5 g Eisenalaun + 25 ccm etwa 2-n. Salzsäure im Liter. — Rhodanid: Etwa fünffach-molar an Ammoniumrhodanid. — Thiosulfat: Etwa  $\frac{1}{15}$ -molar an Natrium-thiosulfat. — Abgesehen von der Kupferlösung, können alle Lösungen mit Leitungswasser angesetzt werden.

Um eine günstige Reaktionsdauer zu erhalten, versetzt man zur Erkennung kleinster Kupferspuren (0.2—2  $\mu\text{g}$ ) 2 l Eisenlösung mit 10—20 ccm Rhodanid; zur Bestimmung größerer Mengen (bis zu 3 mg) verwendet man mehr Rhodanid, bis zu 200 ccm.

Die auf Kupfer zu prüfende Substanz soll in möglichst neutraler Lösung vorliegen; man bringt sie in ein weites Becherglas von etwa 500 ccm Inhalt. In eine Reihe gleicher Gläser bringt man steigende Mengen Kupferlösung, zur Ermittlung kleinster Spuren also 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ccm, und füllt alle Gläser mit destilliertem Wasser auf das gleiche Volumen auf. Dazu gibt man mit einer Pipette je 100 ccm Eisenrhodanid-Lösung. Eine Reihe von Reagensgläsern befestigt man so an einem drehbaren Stab, daß sie beim Drehen ihren Inhalt gleichzeitig in die daruntergestellten Bechergläser entleeren. In diese Reagensgläser gibt man je 25 ccm Thiosulfat. Man läßt nun durch rasches Drehen des Stabes das Thiosulfat auf einen Guß zufließen und schwenkt sofort um. Da bei richtig gewählter Rhodanid-Menge die Entfärbung 10—20 Min. dauert, fällt der kleine Zeitunterschied beim Umschwenken nicht ins Gewicht. Man hat nun reichlich Zeit, die Lösungen in Colorimetergläser überzufüllen und zu vergleichen. Deutlich erkennbar ist etwa bei einem

Kupfergehalt bis zu . . .	0.002	0.004	0.1	0.5	1.5	2.5 mg
ein Unterschied von . . .	0.2	0.2	2	10	15	25 $\mu\text{g}$
also % der Gesamtmenge .	10	5	2	2	1	1

Ist eine verdünnte Lösung zu untersuchen, so kann man natürlich auch zu ihr aus einer feinen Pipette eine kleine Menge entsprechend stärkerer Eisenrhodanid-Lösung geben und die Vergleichs-

lösungen mit derselben Pipette aus gleichen Mengen destillierten Wassers herstellen. Handelt es sich um Erkennung oder Bestimmung von Kupfer in Metallen oder Metallsalzen, so muß man den Vergleichslösungen ungefähr die gleichen Mengen der Fremdmetalle zusetzen, die in der Substanzlösung vorhanden sind.

#### Vorlesungsversuch.

Lösungen: 4 g Eisenalaun, 3 g Ammoniumrhodanid, 35 ccm 2-n. Salzsäure im Liter. — 10 g Natrium-thiosulfat im Liter. Kupferlösung wie oben.

An einem drehbaren Stab<sup>1)</sup> sind Kolben von der Form der Kjeldahl-Kolben mit einem Fassungsraum von 150 ccm so befestigt, daß paarweise die Mündungen einander zugeneigt sind, also beim Drehen des Stabes je zwei Kolben ihren Inhalt gleichzeitig in darunter gestellte Filtrierstutzen ausgießen. Sind fünf solcher Kolbenpaare vorhanden, so bringt man in fünf Filterstutzen 0, 1, 2, 5 und 10 ccm Kupferlösung (also gleichviel  $\mu$ g Kupfer), füllt in die Kolben abwechselnd je 100 ccm Eisen- und Thiosulfat-Lösung und läßt durch rasches Drehen des Stabes die Lösungen in die Stutzen einfließen. Dabei mischen sie sich so gut, daß man kaum noch umzuschwenken braucht. Von etwa 2 Min. bis zu  $\frac{1}{4}$  Stde. ist der Unterschied deutlich zu erkennen.

Mit ganz einfachen Mitteln läßt sich die Kupferwirkung zeigen, wenn man in einem breiten Gefäß je 200—300 ccm Eisen- und Thiosulfat-Lösung rasch mischt und sofort die Hälfte der Mischung in ein gleiches Gefäß abgießt, in das vorher 10 ccm Kupferlösung gegeben wurden.

#### Einfluß verschiedener Faktoren auf die Geschwindigkeit des Reduktionsverlaufes<sup>1)</sup>.

Temperatur: Unter sonst gleichen Bedingungen brauchte eine Lösung bei 0° 61 Min. zur Entfärbung, bei einer Anfangstemperatur von 0° und einer Endtemperatur von 10° 40, bei 16° 12 Min. Bei 40° trat fast augenblicklich Entfärbung ein.

Säuregehalt: 10 ccm Rhodanid auf 1 l Eisen. Die Farbtiefe der Lösungen ist dadurch angegeben, daß die höchste Zahl die dunkelste Lösung bezeichnet.

ccm konz. Salzsäure . . . .	0.0	0.5	1.0	1.5
Farbtiefe vor dem Mischen .	4	3	2	1
2 Min. nach dem „ . . .	1	2	3	4
Farblos nach Min. . . . .	9	9.5	11	13

<sup>1)</sup> Einzelheiten enthält die Dissertat. von G. Leimbach, Frankfurt a. M. 1922.

Rhodanidgehalt: Er verhielt sich wie . . . 1 : 2 : 3  
 Entfärbungszeit in Min. war . . . . . 63 104 130

Starker Gehalt an Chlornatrium verzögert ebenfalls. Licht scheint ohne Einfluß.

Nickel. 10000—20000 Tle. Nickel verzögern die Entfärbung ungefähr so stark, wie 1 Tl. Kupfer sie beschleunigt. Die Nickel enthaltenden Lösungen gehen von rot über braun, moosgrün in rein smaradgrüne Farbe über, so daß hier nicht nur Farbintensitäten, sondern sehr merkliche Verschiedenheiten im Farbton einen Maßstab für den Kupfergehalt bilden. Zwei Lösungen mit je 1 g Nickel als Sulfat, von denen die eine 0.01 mg Kupfer enthielt, zeigten von 5 Minuten bis zu einer Stunde einen nicht zu verkennenden Unterschied; es gelingt also leicht der Nachweis von  $\frac{1}{1000}$  % Kupfer in Nickel.

Zink. 13000 Tle. Zink heben ungefähr die Wirkung von 1 Tl. Kupfer auf.

Aluminium. 6000 Tle. gleichen 1 Tl. Kupfer aus.

Arsen. Es hemmt von allen untersuchten Stoffen am stärksten; die Größe der Verzögerung wächst mit steigendem Säuregehalt der Lösungen. In einer Lösung, die an Eisenalaun  $\frac{1}{100}$ -molar, an freier Schwefelsäure  $\frac{1}{10}$ -normal war und von der 100 ccm mit 25 ccm  $\frac{1}{6}$ -molarer Thiosulfat-Lösung versetzt wurden, betrug die Reduktionsdauer ohne Kupfer und Arsen 4 Min., mit 15  $\mu$ g Kupfer 2 Min., mit 22.5 mg Arsen 8 Min. Die Erscheinungen, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Arsen auftreten, müssen noch näher erforscht werden.

### 337. J. Halberkann: Umlagerung des Toluol-*p*-sulfonsäure-[diphenyl-, phenyl-*p'*-tolyl- und -di-*p'*-tolyl-amids].

(Eingegangen am 1. September 1922.)

Im Anschlusse an meine Arbeiten über die Umlagerung primärer und sekundärer gemischt-aromatischer Amide der Toluol-*p*-sulfonsäure<sup>1)</sup> schien es wissenswert, ob auch rein aromatische sekundäre Amide dieser Umlagerung fähig sind, was am Diphenylamin, Phenyl-*p*-tolyl-amin und am Di-*p*-tolyl-amin studiert wurde<sup>2)</sup>. Bei allen dreien findet auch hier in der Tat die Wanderung statt, die bei Sub-

<sup>1)</sup> J. Halberkann, B. 54, 1665 und 1833 [1921].

<sup>2)</sup> Die beiden letzteren Amine wurden mir von den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. in Leverkusen in größerer Menge bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.