

100. Substituierte Amide der Dithiokohlensäure als Reagentien auf Cu⁺⁺-Ionen

von Ernst Geiger und Hans Georg Müller.

(1. IV. 43.)

*Böttger*¹⁾ definierte die Empfindlichkeit einer Reaktion als „das Volumen in Litern, in welchem 1 Atom bzw. Formelgewicht des Stoffes enthalten sein muss, damit unter bestimmten Bedingungen eine noch erkennbare Erscheinung eintritt“.

*Lutz*²⁾ verwendete Reagensgläser von 18 mm Durchmesser, füllte 5 cm³ Lösung von 18° ein und beobachtete nach 5 Minuten in hellem Tageslicht unter Zuhilfenahme weisser und schwarzer Papierflächen oder weissem Milchglas.

*F. Feigl*³⁾ schlug zur Charakterisierung von qualitativen Nachweisreaktionen Erfassungs- und Empfindlichkeitsgrenzen vor. Die Erfassungsgrenze stellte die kleinste Menge Substanz in γ dar, welche durch irgend eine Reaktion oder Methode, gleichgültig in welchem Volumen, eindeutig auffindbar ist. Die Empfindlichkeitsgrenze ist die grösste Verdünnung, die gerade noch einen Nachweis ermöglicht. Sie wird durch das Verhältnis der erfassten Stoffmenge zur Menge des Lösungsmittels ausgedrückt.

Diese rein subjektiven Bestimmungsmethoden ergeben keine Stoffkonstanten. In der Form des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten lässt sich eine solche aus dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz ableiten.

$$\epsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{c \cdot d}$$

ϵ ist innerhalb des Geltungsbereiches dieses Gesetzes für eine bestimmte Temperatur und eine bestimmte Wellenlänge eine charakteristische, konzentrationsunabhängige Konstante für die Absorptionsfähigkeit der absorbierenden Verbindung. Ihre Bestimmung erfordert einen Monochromator. Es ist praktisch vielfach unmöglich, eine monochromatische Strahlung von genügender Intensität herzustellen, darum arbeitet der Analytiker mit weissem Glühlampenlicht und Lichtfiltern (*Gibson*-, *Schott*'sche Filter etc.). Der mittlere Extinktionskoeffizient $\bar{\epsilon}$ des Wellenbereichs eines Filters ist ebenfalls ein Mass für die Absorptionsfähigkeit eines Stoffes. Mit dem Extinktionskoeffizienten ϵ für eine bestimmte Wellenlänge und dem mittleren Extinktionskoeffizienten $\bar{\epsilon}$ für ein bestimmtes Lichtfilter d. h. einen bestimmten Wellenbereich ist erst die Farbintensität definiert.

Die Beständigkeit der Färbung,

das p_{H} -Intervall, innerhalb dessen sich die Farbintensität nicht verändert, die Art und Menge der Fremdsalze, welche die Farbintensität beeinflussen,

¹⁾ Ch. Z. **35**, 1097 (1911).

²⁾ Z. anal. Ch. **59**, 145 (1920).

³⁾ Mikrochemie **1**, 4 (1923); *F. L. Hahn*, Mikrochemie **8**, 75 (1930); *K. Heller*, Mikrochemie **8**, 141 (1930).

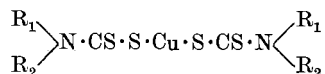
die Löslichkeit des gefärbten Körpers (molekulare oder kolloidale Lösung, maximale Löslichkeit des gefärbten Körpers),
 die Geschwindigkeit der Farbreaktion,
 die Mehrdeutigkeit der Reaktion¹⁾,
 die Beständigkeit des Reagens und seine Billigkeit

sind weitere Faktoren, die zur Beurteilung der Verwendbarkeit einer Farbreaktion für kolorimetrische oder spektralphotometrische Konzentrationsbestimmungen von Bedeutung sind. Werden nun die für ein Metallion vorhandenen Farbreaktionen nach diesen Gesichtspunkten untersucht, so zeigt es sich, dass nur wenige Reaktionen in allen Punkten ein befriedigendes Resultat ergeben.

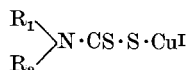
Während bei den anorganischen Reagentien keine Möglichkeit besteht, durch Variation der Fällungskomponente unerwünschte Eigenschaften zu reduzieren oder aufzuheben, so ist dies ohne weiteres bei organischen Reagentien möglich. Die als Kupfer-Reagens verwendete *N,N*-Diäthyl-dithiocarbaminsäure²⁾ gibt ein Kupfersalz von einer ausserordentlichen Farbkraft. Die Wasserlöslichkeit des Kupfersalzes ist aber zu gering, um kolorimetrische Bestimmungen in wässrigen Medien durchführen zu können.

Es treten Trübungen ein, die durch Fremdsalze, Säuren oder Alkalien noch gefördert werden.

Das Gleiche trifft bei der Piperidin-*N*-dithiocarbonsäure³⁾ zu. Werden statt der Diäthyl- oder der Piperidylgruppe Dioxäthylgruppen eingeführt, so verleihen die damit in die Molekel eingebrachten 4 OH-Gruppen dem Komplex eine genügende Wasserlöslichkeit. Die Substituenten der Dithiokohlensäure-amide haben nur einen geringen Einfluss auf die Intensität der Färbung der Kupfersalze. Die Farbe selbst wird von der Gruppierung



hervorgerufen. Einwertiges Kupfer gibt ein schwer lösliches zitronengelbes Salz. Seine Lösungen sind schwach gelblich gefärbt. Die Gruppierung



ist demzufolge sehr wenig farbkünftig.

Die Kupfersalze der disubstituierten Amide der Dithiokohlensäure sind etwas farbkünftiger. Mit der Zunahme des Molekulargewichtes der Substituenten nimmt die Intensität der Färbung zu.

¹⁾ *H. Fischer*, *Z. angew. Ch.* **46**, 442 (1933).

²⁾ *Th. Callan* und *J. A. R. Henderson*, *Analyst* **54**, 650 (1929).

³⁾ *R. G. Harry*, *Analyst* **56**, 736 (1931).

Konzentration Cu^{++} 0,00001573-molar = 1 mg/L, 95-proz. Äthylalkohol. Lichtelektrisches Spektralphotometer nach *B. Lange*, Schichtdicke 3,45 cm, *Schott'sches* Lichtfilter B. G. 7

Monosubstitutionsprodukte	Ausschlag = % Absorption	Disubstitutionsprodukte	Ausschlag = % Absorption
N-äthyl-dithiocarbamidsäure	21,0	N,N-dimethyl-dithiocarbamidsäure	25,0
N-oxäthyl- „	24,8	N,N-diäthyl- „	27,1
N-isobutyl- „	25,0	N,N-dioxäthyl- „	28,9
N-allyl- „	24,9	N,N-dipropyl- „	28,0
		N,N-dibutyl- „	29,0
		N,N-diisobutyl- „	29,9
		N,N-diisoamyl- „	30,0
		N,N-dibenzyl- „	33,3
		Piperazin-N-dithiocarbonsäure	28,1
		Piperidin-N-dithiocarbonsäure	28,6

Um die kolorimetrische Bestimmung in wässriger Lösung durchführen zu können, muss die Kupferverbindung eine genügende Wasserlöslichkeit aufweisen. Von den in Frage kommenden Kupfercarbamaten sind die folgenden Mengen (γ Cu^{++} in 100 cm^3) in wässriger und äthylalkoholischer Lösung gut löslich:

	Wasser	Äthylalkohol
N,N-dimethyl-dithiocarbamidsaures Cu	10	1000
N,N-diäthyl- „ „	10	1000
N,N-dioxäthyl- „ „	200	10000
N,N-diisoamyl- „ „	—	5000
Piperazin-N-dithiocarbonsaures Cu	50	50

Die Lösungen sind während 24 Stunden haltbar. Wird die Kupfercarbamatmenge verdoppelt, so tritt Ausfällung ein. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des N,N-diäthyl-dithiocarbamid-sauren Kupfers gibt *A. Thiel*¹⁾ als Schutzkolloid Tylose S 100 zu. *W. Douglas* und *Mc. Farlane*²⁾ schüttelten das Kupfersalz mit Amyl-, und *R. W. Thatcher*³⁾ mit Isoamylalkohol aus, und kolorimetrierten in diesen Alkoholen. Diese beiden Lösungsmittel haben aber zwei grosse Nachteile:

1. Sie sind leichter als Wasser und infolgedessen ist eine Abtrennung im Scheidetrichter schwieriger und
2. geben der Isoamyl- und ganz besonders der Amylalkohol trübe Lösungen, welche ohne vorhergehende Filtration nicht kolorimetriert werden können.

In allen jenen Fällen, wo man das Kupfersalz aus der wässrigen Lösung ausschütteln will, sei es weil die Prüflösung gefärbt ist oder

¹⁾ Absolutkolorimetrie Berlin 1939 S. 58.

²⁾ Biochem. J. **26**, 1022 (1932).

³⁾ Am. Soc. **55**, 4524 (1933).

weil eine zu grosse Verdünnung vorliegt und man das Cu^{..} anreichern will, bedient man sich am besten des Tetrachlorkohlenstoffes.

Wie die folgende Tabelle zeigt, besitzen mehrere Kupfer-carbamate eine genügende Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff.

10 γ Cu als Carbat wurden aus 10 cm³ Lösung mit 1 cm³ Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt.

		Wässrige Phase	CCl ₄ Phase
N,N-diäthyl-dithiocarbamidsaures	Cu	farblos	klar, schwarzbraun
N,N-diisoamyl	„	farblos	„ „
Piperidin-N-dithiocarbonsaures	Cu	gelb, trüb	schwach gefärbt
N,N-dibenzylamin-dithiocarbamidsaures	Cu	trüb	klar, dunkelbraun

N-oxäthyl- und N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsaures Kupfer sind in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Die Bildung des N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsauren Kupfers erfolgt momentan und quantitativ in einem p_H-Intervall von 1,4—9,0. Das Salz ist molekular dispers gelöst. In saurer Lösung tritt mit der Zeit Spaltung in salzsaures Diäthanolamin und Schwefelkohlenstoff ein. Setzt man den entfärbten Lösungen wieder frisches Reagens hinzu, so wird die Färbung in der ursprünglichen Intensität zurückgebildet.

Konzentration Cu^{..} 0,00001573-molar = 1 mg/L wässrige Lösung. Lichtelektrisches Spektralphotometer nach *B. Lange*, Schichtdicke 3,45 cm, *Schott'sches* Lichtfilter B. G. 7.

p _H	Ausschlag = % Absorption sofort	Ausschlag = % Absorption nach 1 h	Ausschlag = % Absorption nach 16 h
1,4	28,9	16,0	5,0
3,4	28,9	25,0	15,0
4,7	28,9	28,9	21,0
6,0	28,9	28,9	28,9
8,4	28,9	28,9	28,9
8,6	28,9	28,9	16,0
9,0	28,9	28,9	1,9

Natrium-, Kalium-, Ammonium-Salze in Mengen von 1000 mg auf 100 γ Cu^{..} in 100 cm³ Lösung sind ohne Einfluss auf die Intensität der Färbung.

Ausschlag % Absorption 28,9 ohne Zusatz 28,9

Werden auf 100 γ Cu^{..} in 100 cm³ Lösungen 1000 γ der folgenden Fremddionen

Al^{..}, As^{..}, Ba^{..}, Ca^{..}, Cd^{..}, Cr^{..}, Hg^{..}, Mn^{..}, Pb^{..}, Sr^{..}, Ti^{..}, Zn^{..}, Sn^{..} zugesetzt, so tritt ebenfalls keine Veränderung der Intensität der Färbung ein.

Ausschlag % Absorption 28,9 ohne Zusatz 28,9

Mehrdeutigkeit der Reaktion.

Nachweis	Maskierungsmittel	p _H	Maskiert	Mehrdeutigkeit
Cu ^{••}	—	6—8	—	Co ^{••} , Fe ^{•••} , Ni ^{••} , Ag [•]
	Na ₂ S ₂ O ₃ Natriumhexameta- phosphat(Calgon) ¹⁾ KCN ²⁾	3,5—4	Ag [•] Fe ^{•••} Ni ^{••} , Co ^{••3)}	

In allen jenen Fällen, wo es nicht möglich ist, eine befriedigende Maskierung zu erzielen, schlägt man das Kupfer elektrolytisch aus salpeter-schwefelsaurer Lösung nieder. Den Niederschlag löst man in Bromwasser, verdampft das überschüssige Brom und kolorimetriert nach Zugabe des Reagens.

Vergleicht man die Intensität der Färbung des N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsauren Kupfers mit Kupfertetramminsulfat, Kupferhexacyanoferrat(II) und der Färbung, die Kupfersalze mit Phenyl-semicarbazid geben, so zeigt es sich, dass die Färbung rund 100 mal intensiver als diejenige des Kupfertetramminsulfates, rund 10 mal stärker als diejenige des Kupferhexacyanoferrats(II) und gleich derjenigen ist, welche mit Phenyl-semicarbazid erhalten wird.

Lichtelektrisches Spektralphotometer nach B. Lange, Schichtdicke 3,45 cm.

Cu ^{••} mg/Lit	Bestimmungsform Fällungsreagens	Schott'sche Lichtfilter			
		rot RG 2	gelb GG 11	hellblau BG 7	dunkel- blau BG 5
100	Tetramminkomplex	43,8	36,0		
10	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]			33,5	38,9
1,0	Phenyl-semicarbazid ⁴⁾			29,0	32,5
1,0	Dioxäthyl-dithiocarba- midsäure			28,9	47,0

Der Nachweis des Kupferions mit Phenyl-semicarbazid kann nur in reinen neutralen Kupfernitratlösungen durchgeführt werden. Fremdsalze stören. Die Farbe muss durch ein 40 Minuten langes Erhitzen auf 40° entwickelt werden. Diese Methode ist infolgedessen nur beschränkt anwendbar.

1) Wirkt besser als Natriumpyrophosphat, welches von H. D. Powell, J. Soc. chem. Ind. 36, 273 (1917) vorgeschlagen worden ist.

2) Bei Zugabe von KCN bildet sich [Ni(CN)₄]^{••••}, [Co(CN)₆]^{•••••} und [Cu₂(CN)₆]^{•••••}. Die komplexen Ni- und Kobaltcyanide reagieren in neutralem und saurem Medium nicht mit dem Reagens.

3) [Co(CN)₆]^{•••••} ist schwach braun gefärbt.

4) U. Sarata, Japan. J. med. Soc. II, Biochem. 2, 247 (1933).

Die Absorptionskurve¹⁾ hat ein Maximum

$$\text{bei } \lambda_{432} \log \epsilon = 4,20$$

Der log des mittleren Extinktionskoeffizienten des Spektralbereiches des *Schott'schen* Lichtfilters B. G. 7 beträgt

$$\log \bar{\epsilon} = 3,44$$

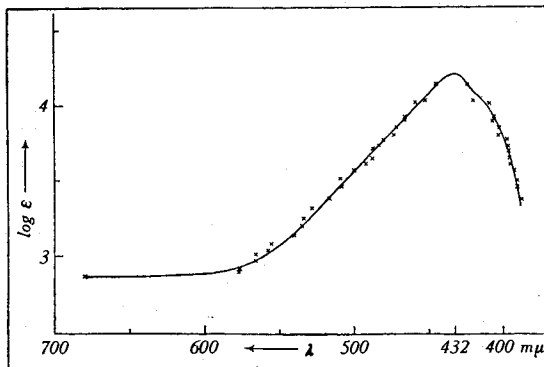


Fig. 1.

Absorptionskurve von $[(\text{OHC}_2\text{H}_4)_2\text{NCSS}]_2\text{Cu}$
 $c = 0,000168$ molar Äthylalkoholische Lösung.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Reagens.

Zu 10 g Diäthanolamin in 85 cm³ Methylalkohol gibt man 1,0 g Schwefelkohlenstoff und füllt mit Methylalkohol auf 100 cm³ auf. In einem verschlossenen Gefäß ist das Reagens unbegrenzt haltbar. Zur Prüflösung, die nicht mehr als 100 γ Cu enthalten soll, gibt man 3 Tropfen Reagens. Zum Verdünnen wird Wasser, welches in einer Glasapparatur destilliert worden ist, verwendet.

N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsaures Kupfer(II).

10 cm³ 2-n. CuSO₄-Lösung werden mit 25 cm³ Wasser verdünnt und mit 6 g in 25 cm³ dest. Wasser gelöstem N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsaurem Diäthanolamin umgesetzt. Es fällt ein schwarzer Niederschlag (4,09) aus, der abfiltriert, getrocknet und aus Äthylalkohol umkrystallisiert wird. Schwarze Prismen.

Zersetzungspunkt 169°.

Löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Dioxan, Pyridin. Unlöslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

20,45 mg Subst. gaben 21,32 mg CO₂ und 8,65 mg H₂O

0,1210 g Subst. verbrauchten 5,66 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ (*Kjeldahl*)

19,11 mg Subst. gaben 42,35 mg BaSO₄

0,5000 g Subst. gaben 0,0749 g Cu

C₁₀H₂₀N₂O₄S₄Cu Ber. C 28,32 H 4,75 N 6,60 S 30,24 Cu 14,99%

Gef. „ 28,45 „ 4,73 „ 6,55 „ 30,44 „ 14,98%

¹⁾ Die Absorptionskurve wurde im chem. Laboratorium der Stadt Zürich aufgenommen. Hrn. P.D. Dr. *Mohler* möchte ich für sein Entgegenkommen bestens danken.

N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsaures Kupfer(I).

Eine salzsaure Kupfer(II)-chloridlösung wird mit Kupfer reduziert. Unter Luftabschluss gibt man eine alkalische Lösung von N,N-Dioxäthyl-dithiocarbamidsäure zu. Das zitronengelbe Cu(I)-Salz fällt aus. Es wird abfiltriert und mit Alkohol-Äther gewaschen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich und zersetzt sich bei 202°.

N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsaures Kobalt.

10 cm³ 2-n. Kobaltsulfatlösung werden mit 25 cm³ Wasser verdünnt und mit 6 g N,N-dioxäthyl-dithiocarbamidsaurem Diäthanolamin in 25 cm³ destilliertem Wasser umgesetzt. Es fällt ein dunkelgrüner Niederschlag (4 g) aus, der abfiltriert und aus Äthylalkohol umkrystallisiert wird. Er zersetzt sich bei 220—222°, ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Dioxan und unlöslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Durchführung der Bestimmung.

Durch Zugabe von 5 cm³ 0,5-n. Natriumhydrogencarbonat zur Prüflösung wird der p_H-Wert auf 7—8 eingestellt. Bei Anwesenheit von Co^{..} und Ni^{..} bildet man mit Kaliumcyanid komplexe Cyanide. [Cu₂(CN)₆]^{'''} zerfällt in Lösungen, die einen p_H-Wert besitzen, der kleiner ist als 4. Das Kupferion reagiert dann mit dem Reagens. Die Komplexe mit Kobalt und Nickel reagieren nicht. Die p_H-Einstellung erfolgt durch Zugabe von Salzsäure-Natriumcitratgemischen.

Gelöste Menge in 100 cm ³	Zusätze	Reagens	Ausschlag Absorp- tion in %
100γ Cu	5 cm ³ 0,5-n. NaHCO ₃	3 Tropf.	28,9
100γ Cu + 100γ Fe	5 cm ³ 0,5-n. NaHCO ₃ 0,1 g Calgon .	5 ..	28,8
100γ Cu + 1000γ Fe	5 cm ³ 0,5-n. NaHCO ₃ 0,5 g Calgon .	10 ..	28,6
100γ Cu + 100γ Co	1 cm ³ KCN + 1 cm ³ n. H ₂ SO ₄ . . . 25 cm ³ Pufferlösung p _H 4,0	5 ..	28,8
100γ Cu + 1000γ Co	5 cm ³ n. KCN + 5 cm ³ n. H ₂ SO ₄ . 25 cm ³ Pufferlösung p _H 4,0	10 ..	31,8
100γ Cu + 100γ Ni	1 cm ³ n. KCN + 1 cm ³ n. H ₂ SO ₄ . 25 cm ³ Pufferlösung p _H 3,5	5 ..	28,5
100γ Cu + 1000γ Ni	5 cm ³ n. KCN + 5 cm ³ n. H ₂ SO ₄ . 25 cm ³ Pufferlösung p _H 3,5	10 ..	30,0
100γ Cu + 1000γ Ag	+ 5 cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ + 5 cm ³ 0,5-n. NaHCO ₃	10 ..	28,9

Der Kobaltcyanidkomplex ist schwach braun gefärbt. Bei grossen Mengen Kobalt ist eine Korrektur anzubringen.

Apparat.

Lichtelektrisches Spektralphotometer nach *B. Lange*

Lichtquelle: Glühlampe

Lichtfilter: *Schott'sche* Lichtfilter BG 7 und BG 5

Messcuvetten: 100 cm³ 3,45 Schichtdicke
20 cm³ KPG Glas

		Ausschlag
100 cm ³ Cuvette	100 γ Cu ⁺⁺ in 100 cm ³	28,9 MakroEinstellung
20 cm ³ KPG Glas	30 γ Cu ⁺⁺ in 20 cm ³	26,5 „
20 cm ³ KPG Glas	6 γ Cu ⁺⁺ in 20 cm ³	34,7 MikroEinstellung

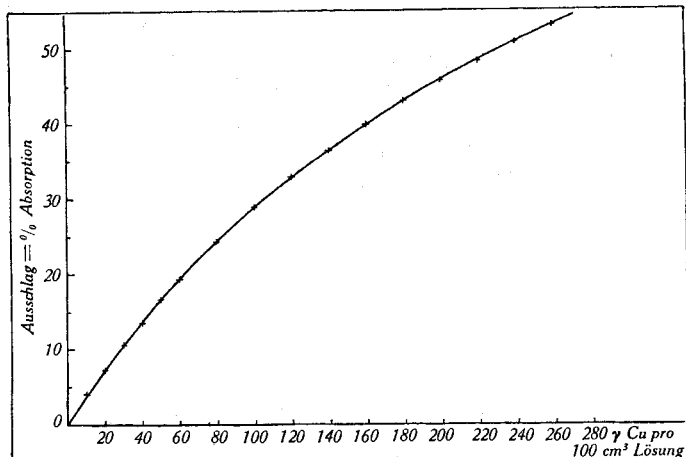


Fig. 2.

Eichkurve: p_H 7,5; *Schott'sches* Lichtfilter BG 7, Schichtdicke 3,45 cm.

Zusammenfassung.

Cu⁺⁺ bildet mit substituierten Dithiokohlensäure-amiden farbkräftige Salze, die gelbbraune Lösungen ergeben.

Die Salze bilden sich momentan, sind echt gelöst und beständig. Zum Nachweis von Kupferion in wässrigen Lösungen wird eine alkoholische Lösung von N,N-dioxäthyl-carbamidsaurem Diäthanolamin verwendet. N,N-Diisooamyl- und N,N-diäthyl-dithiocarbamidsaures Kupfer können aus wässrigen Lösungen mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt werden.

Chem. Labor. der *Société de la Viscose Suisse*,
Emmenbrücke.